

# Palivové články

<b>Obsah.....</b>	<b>1</b>
<b>Seznam zkratk.....</b>	<b>3</b>
<b>Úvod.....</b>	<b>3</b>
8.1 Historie a blízká budoucnost .....	3
8.2 Základní princip a konstrukce palivových článků .....	5
8.2.1 Rozdělení palivových článků .....	8
8.2.2 Aplikace, výhody a nevýhody palivových článků .....	9
8.2.3 Požadavky na elektrody a katalyzátor .....	9
<b>8.3 Základní klasifikace palivových článků .....</b>	<b>10</b>
8.3.1 Rozdělení podle použití elektrolytu .....	10
8.3.2 Rozdělení podle využití palivových článků .....	17
8.3.3 Další možnosti rozdělení palivových článků .....	18
<b>8.4 Základní charakteristiky palivových článků .....</b>	<b>18</b>
8.4.1 Základní vztahy a charakteristiky .....	18
8.4.2 Ztráty .....	22
<b>8.5 Využití palivových článků v průmyslových aplikacích .....</b>	<b>24</b>
8.5.1 PEMFC .....	24
8.5.2 MCFC .....	25
8.5.3 SOFC .....	26
8.5.4 PAFC .....	26
<b>8.6 Výroba vodíku .....</b>	<b>27</b>
8.6.1 Parní reformování .....	28
8.6.2 Parní oxidace.....	30
8.6.3 Zplynování .....	30
8.6.4 Elektrolýza .....	31
8.6.5 Vysokoteplotní elektrolýza .....	31
8.6.6 Termochemické cykly .....	32
8.6.7 Jiné způsoby výroby .....	32
<b>8.7 Skladování vodíku .....</b>	<b>32</b>
8.7.1 Plynné skupenství .....	33
8.7.2 Kapalné skupenství .....	34
8.7.3 Pevné látky .....	34
8.7.4 Jiné způsoby skladování .....	34
<b>8.8 Zajímavosti z oblasti palivových článků .....</b>	<b>35</b>
8.8.1 Ve vodíku je síla .....	35
8.8.2 Energie na dlouhou dobu .....	36
8.8.3 Příklady realizace palivových článků .....	37
8.8.4 Výhody a problémy .....	39
8.8.5 Kde se uplatní .....	39

<b>8.9</b>	<b>Přehled technologií palivových článků .....</b>	<b>42</b>
<b>8.10</b>	<b>Akumulace energie z OZE, vodíkové hospodářství .....</b>	<b>45</b>
8.10.1	Základy problematiky .....	45
8.10.2	Hybridní systémy FV/VODÍK .....	46
8.10.3	Subsystem zajišťující elektrolýzu .....	47
8.10.4	Subsystem palivových článků – doplněk .....	47
8.10.5	Subsystem skladování vodíku .....	50
8.10.6	Příklady realizace projektů .....	51
8.10.7	Závěr .....	54
8.10.8	Něco ze základů chemie a fyziky .....	54
<b>8.11</b>	<b>Testové otázky .....</b>	<b>55</b>
<b>8.12</b>	<b>Literatura .....</b>	<b>56</b>

## Seznam zkratek

<b>AFC</b>	Alkaline Fuel Cells- alkalický elektrolyt ( roztok hydroxidu )
<b>DMFC</b>	Direkt methanol fuel cells- etanolový článek, katalyzátor ruthenium, palivo metanol
<b>HT-PEMFC</b>	Membrána z benzimidazolových heterocyklických sloučenin
<b>LT-PEMFC</b>	Membrána sulfovaný fluoropolymer- Nafion
<b>MCFC</b>	Elektrolyt s roztavenými uhlíčitany, karbidy lithia a draslíku
<b>PAFC</b>	Phosphoric Acid Fuel Cells- elektrolyt ve formě kyseliny fosforečné $H_3PO_4$
<b>PEM</b>	Proton Exchange Membráně- polymer elektrolytické membrány
<b>PEFC</b>	Polymer Elektrolyte Fuel Cells
<b>PEMFC</b>	Polymerická elektrolytická membrána, palivo $H_2$ , oxidant $O_2$
<b>SOFC</b>	Články s tuhými oxidy, keramický $Zr_2O$ , dopovaný Y

## 8. Úvod - Palivové články a jejich hospodářství

Elektroenergetický systém představuje technologický proces, zahrnující výrobní zdroje elektrické energie, přenosovou a distribuční soustavu a zařízení pro spotřebu elektřiny. Již řadu let je znám princip výroby elektrické energie prostřednictvím palivových článků. Palivové články našly zprvu nezastupitelné místo ve vesmírných a vojenských projektech. Díky těmto projektům měla zmíněná technologie možnost se rychle a významně zdokonalit, což pozitivně přispělo i k rozvoji řad jiných oborů. V poslední době se však palivové články dostávají do povědomí veřejnosti spíše ve spojitosti s automobilovým průmyslem, když jsou do nich vkládány určité naděje, že by mohly do budoucna představovat alternativní zdroj energie pro dopravní prostředky. Další zajímavou a možná často opomíjenou problematikou jsou pak palivové články, nacházející uplatnění v elektroenergetice a energetice obecně.

Kapitola si proto klade za cíl informovat výhradně o uplatnění palivových článků v energetice. Nejprve bude proveden obecný úvod přibližující základní princip výroby elektrické energie prostřednictvím palivových článků. Pro vytvoření reálné představy, jak vůbec takové palivové články vypadají a jaké jsou na ně kladeny požadavky, bude popsána jejich obecná konstrukce a bude provedeno rozdělení článků podle základních parametrů. Dále zde budou poskytnuty aktuální informace o systémech, které byly ve světě v poslední době uvedeny do provozu nebo budou v nejbližší době realizovány. Kapitola také seznámí se základními možnostmi výroby a skladování vodíku, jakožto nezbytného paliva pro články.

### 8.1. Historie a blízká budoucnost

Historie palivového článku, od objevení základního principu, přes prototypy až po dnešní známou konstrukci, je stejně zajímavá, jak tomu bývá i u jiných takto přelomových objevů a zařízení. Jelikož historie palivových článků je opravdu velmi bohatá, budou zde proto přiblížena pouze fakta, která by mohla být považována za nejpodstatnější a mohla by být pro čtenáře přínosná vzhledem ke koncepci samotné kapitoly.

Lze konstatovat, že objevení hlavní podstaty palivového článku přímo souvisí s objevem a zkoumáním elektrolýzy. Dané problematice se v první polovině 19. století věnovalo několik odborníků, mezi nimi i Humphry Davy, respektive Christian Friedrich Schönbein, který pak princip palivového článku představil odborné veřejnosti. Obecně je

nutné uvést, že literatura zabývající se historií palivových článků se v některých faktech liší [1][2][3].

Za další mezník v historii článků lze považovat provedení řady experimentů, které uskutečnil v roce 1839 sir William Robert Grove a které prokázaly možnost vyrobit elektrický proud prostřednictvím chemické reakce mezi vodíkem, kyslíkem a platinovým katalyzátorem. Samotné použití termínu palivový článek je pak často přisuzováno Ludwigu Mondovi a Charlesovi Langerovi. Ti sestrojili funkční palivové články, které využívaly vzduch a plyn ze spáleného uhlí [1][2][3].

Na jejich práci navázal i Francis Thomas Bacon, který se začal významněji zabývat samotnou konstrukcí palivových článků a v nich použitými materiály, aby v roce 1959 mohl demonstrovat 5 kW (6 kW [4]) palivový článek. Zhruba ve stejné době i Harry Karl Ihrig zkonstruoval 15 kW palivový článek, který sloužil k pohonu traktoru [1][2][3].

V USA poté následovala užší spolupráce mezi průmyslem a Národním úřadem pro letectví a kosmonautiku (NASA). Spolupráce velkou měrou přispěla k vývoji této technologie. Konkrétně došlo k významnému rozvoji článků s polymerním elektrolytem (PEMFC) a s alkalickým elektrolytem (AFC), které byly využívány pro vesmírné programy. Ve stejnou dobu v tehdejší Sovětské svazu byl vývoj článků zaměřen zejména na vojenské využití a jejich implementaci do ponorek a následně i do vesmírných programů [1][2][3].

Počátkem sedmdesátých let docházelo k poměrně rychlému rozvoji světových velmocí. Rozvoj byl však zpomalen ropnou krizí, která nastala v roce 1973 a 1979. V té samé době již mezi jednotlivými zeměmi panovalo i určité povědomí o ochraně životního prostředí. Tyto a jiné skutečnosti pak vedly k dalšímu vývoji palivových článků, které se vyznačují relativně vysokou účinností přeměny energie a mají mírnější dopad na životní prostředí. V oblasti malých mobilních zdrojů byl vyvinut článek přímo na metanol (DMFC), který měl pomoci omezit produkci výfukových plynů a částečně řešit problematiku závislosti na ropě. Do palivových článků byly také vkládány naděje, že by mohly pracovat jako velké stacionární zdroje. S touto myšlenkou byly vyvinuty palivové články s elektrolytem ve formě kyseliny fosforečné (PAFC) či s roztavenými uhličitany (MCFC) [3].

Za nejvýznamnější vývoj v osmdesátých letech lze považovat integraci palivových článků do amerických ponorek, kde články plnily funkci tichého zdroje energie pro pohon. Z hlediska energetiky jsou pak významné realizace několika velkých stacionárních zdrojů, které využívají palivové články typu PAFC, které se hodí pro kombinované výroby elektřiny a tepla. Realizované projekty však vycházely spíše jako ekonomicky nezajímavé [3].

Další vývoj se proto zaměřil na menší stacionární zdroje, které by sloužily například jako záložní zdroje a vycházely i ekonomicky přijatelněji. Tyto skutečnosti vedly v devadesátých letech k vytvoření systémů pracujících s palivovými články typu PEMFC a články s tuhými oxidy (SOFC). V tuto dobu byly tvořeny i první varianty s kogeneračními jednotkami, které měly být použity u rezidencí [3].

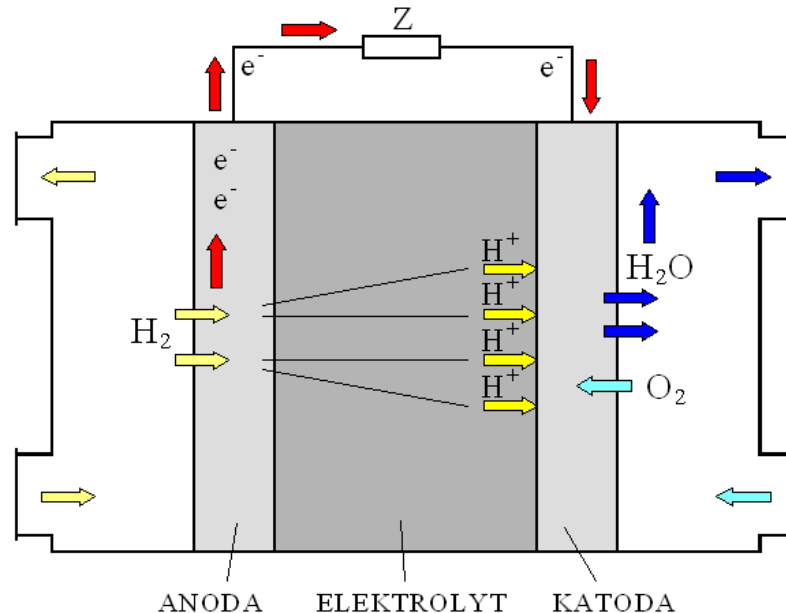
Z předešlého textu je zřejmé, že význam uplatnění palivových článků byl a je velmi proměnlivý. Dle nedávné minulosti by se dalo říci, že v poslední dekádě jsou palivové články opět na vzestupu. Do jisté míry tomu pomáhají jejich vhodné vlastnosti, které korespondují s aktuálními ekologickými požadavky souvisejícími vlastnosti, s ochranou životního prostředí. Pomineme-li palivové články využívané v automobilovém průmyslu, roste význam

hybridních systémů, kdy palivové články kooperují s jinými obnovitelnými zdroji elektrické energie. Obecně nejsou hybridní systémy schopny svým výkonem konkurovat konvenční výrobě elektřiny, mohou však představovat silný potenciál budoucí energetiky. Samotné hybridní systémy by se mohly více instalovat v odlehlých oblastech, na ostrovech nebo v některých rozvojových zemích. V těchto zemích by mohlo být někdy vhodnější využívat decentralizovaných zdrojů energie na místo výstavby konvenčních zdrojů a jejich infrastruktury [5]. Z historického přehledu a z aktuálního vývojového stavu palivových článků se zdá být zřejmé, že jejich role v energetice bude v blízké budoucnosti pouze ve formě doplňkových zdrojů energie.

## 8.2. Základní princip a konstrukce palivového článku

Palivové články se řadí mezi elektrochemické zdroje energie. Díky elektrochemickým procesům v nich dochází k přímé přeměně chemické energie paliva na energii elektrickou, respektive na stejnosměrný elektrický proud. Palivové články jsou zařízení, které se používají k přímé transformaci chemické energie na stejnosměrný elektrický proud. Účinnost palivových článků dosahuje až 60 %, s využitím energie odpadního tepla je celková účinnost až 85 %. Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která slouží k přímé transformaci chemické energie na elektrickou energii.

Obecná konstrukce článků je pro všechny typy podobná, jelikož vychází ze základního principu palivového článku. Princip funkce bude vysvětlen na palivovém článku typu PEMFC, který jako palivo využívá vodík  $H_2$  a jako oxidant kyslík  $O_2$ . Konstrukční schéma článku je uvedeno na následujícím obrázku [6][7][8].



obr. 8.1 Schéma vodíko-kyslíkového palivového článku

Na obr. 8.1 je znázorněn princip činnosti vodíko-kyslíkového palivového článku. Princip tohoto palivového článku je v podstatě inverzní k elektrolýze. Na anodu se přivádí vodík jako palivo, okysličovadlem přiváděným na katodu je čistý kyslík, elektrolytem u těchto článků může být např. 40 % vodní roztok KOH. Elektrody jsou přitom porézní a umožňují difúzi plynu do elektrolytu. Vyrábí se z drobných zrn kovu nebo uhlíku lisováním, spékáním nebo lepením.

Materiálem elektrod bývá platina, zinek, měď, nikl, stříbro nebo uhlík. Na anodě dochází k oxidaci (odevzdání elektronu) vodíku, jehož molekuly se katalyticky štěpí:



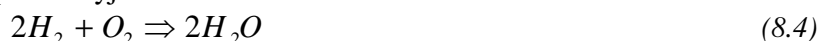
Vzniklé kationty  $H^+$  přejdou do elektrolytu a putují směrem ke katodě. Uvolněné elektrony z anody putují směrem ke katodě vnějším elektrickým obvodem, ke kterému je připojena zátěž Z. Molekuly kyslíku na katodě přijímají elektrony (dochází k jeho redukci) a reagují s částicemi vody podle:



Vzniklé ionty se společně s vodíkovými kationty slučují v molekuly vody:

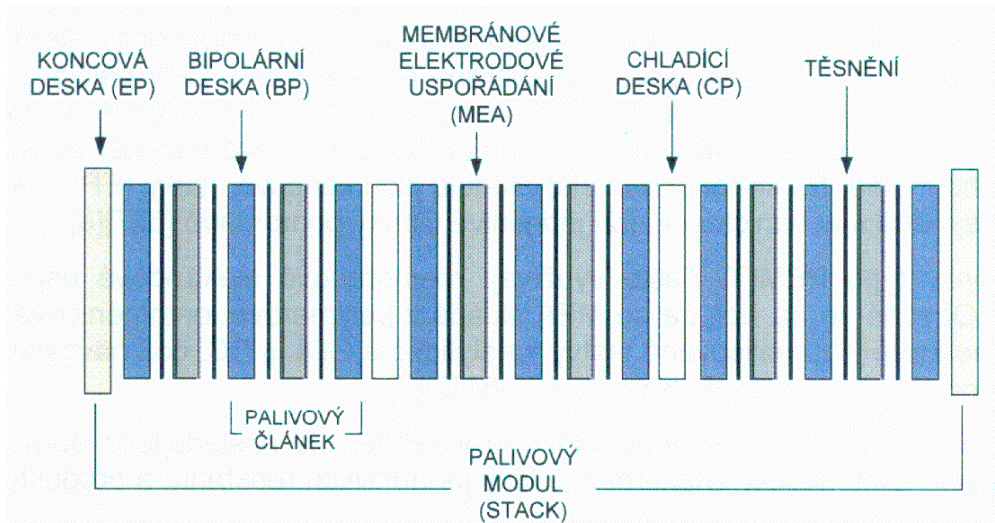


Vzniklá voda (včetně tepla) je následně odváděna z palivového článku. Celkovou reakci v palivovém článku lze potom vyjádřit:



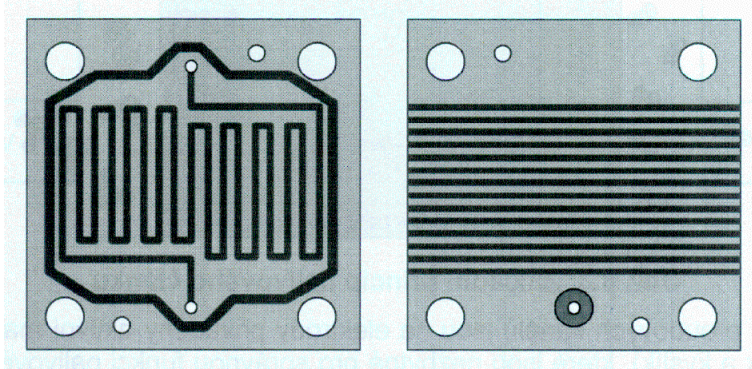
Palivový článek produkuje stejnosměrný elektrický proud při napětí  $U \cong 0,7 \text{ V}$  s hustotou toku  $(200 \div 400) \text{ mA/cm}^2$ . Vyššího napětí lze dosáhnout sériovým řazením palivových článků. Paralelním řazením článků se docílí požadované kapacity.

Kromě vodíku se jako palivo používá metan, methylalkohol, propan, oxid uhelnatý, čpavek, hydrazin, zinek, sodík nebo uhlík. Jako okysličovadlo se výhradně používá čistý kyslík.



**Obr. 8.2: Řazení samostatných palivových článků do palivového modulu**

Je vidět, že se jeden samostatný palivový článek skládá z plynových kanálů na *bipolární desce (BP)* obr.8.2; 8.3. Těmito kanály jsou palivo a oxidant (obecně plyny) přiváděny do palivového článku. Následující obrázek ukazuje možné (serpentinovité) řešení rozvodných kanálů u BP vyrobeného z grafitu, respektive z grafitových polymerů. Grafit se vyznačuje výbornou elektrickou vodivostí a dobrou odolností proti korozi. Negativní vlastností grafitu je jeho pórovitá struktura, přes kterou může docházet k únikům plynného paliva. Desky jsou proto tvořeny i další látkou, která má zajistit lepší neprůchodnost [6][7][8].



**Obr. 8.3: Náhled na možné řešení bipolární desky BP**

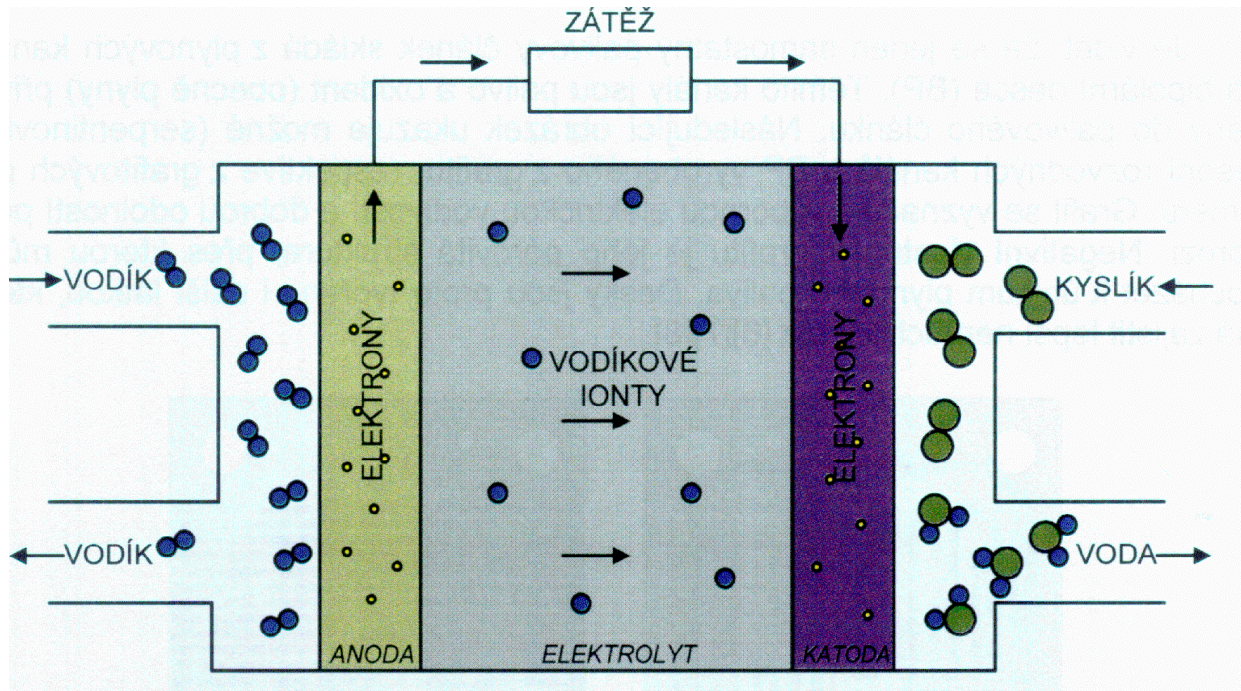
V článku jsou plyny rozváděny na elektrody, které se skládají z *jímače volných elektronů (CC)*, respektive z *difúzní vrstvy (GDL)*, která má zajistit rovnoměrnost šíření plynů ke katalytické vrstvě či odvod produktů reakce od katalytické vrstvy. Vyrobená bývá z uhlíku C a teflonu (PTFE). Prostřednictvím elektrod je napájen vnější elektrický obvod připojený k zátěži [6][7][8].

Další vrstvou, která se u článků vyskytuje, je katalyzátorová vrstva. Tato vrstva v chemických reakcích plní katalytickou úlohu, to znamená, že se neúčastní reakcí, ale pouze reakce usnadňuje. Nejčastějšími katalyzátory jsou drahé kovy jako například platina Pt či palladium Pd.

Dále je článek složen z elektrolytu, který odděluje anodovou a katodovou část článku. V případě nízkoteplotního článku je elektrolyt tvořen polymerní elektrolytickou membránou (někdy též nazývaná jako *iontoměničová membrána*), která slouží jako přenašeč iontů a současně jako zábrana pro elektrony. Celý palivový modul (takzvaný Stack) se pak skládá ze samostatných článků zapojených do série. Mezi jednotlivé články bývají ještě vřazeny *chladicí desky (CP)*, které umožňují proudění chladicího média. Na konci palivového modulu jsou *koncové desky (EP)*, které plní funkci zejména mechanickou a drží jednotlivé články pohromadě [6][7][8].

Články typu PEMFC často využívají membránové elektrodové uspořádání (MEA). Obecně se dá říci, že se MEA skládá z polymerové iontoměničové membrány, na které jsou nalisované vrstvy katalytické a GDL s CC, což navzájem tvoří takzvanou *plynovou difúzní elektrodu (GDE)* [6][7].

Základní princip palivového článku je vysvětlen na následujícím obrázku 8.4, ve kterém jsou schematicky znázorněny i toky jednotlivých reaktantů a produktů reakcí.



Obr. 8.4: Základní princip palivového článku

Pomocí proudových kanálů jsou na elektrody přiváděny aktivní materiály (například vodík a kyslík), které jsou nezbytné pro správnou funkci palivového článku. Přiváděné palivo  $H_2$  na anodě oxiduje za vzniku iontů vodíku  $H^+$  a elektronů  $e^-$ . Elektrony jsou poté jímány elektrodou (anoda) a jsou přivedeny vnějším obvodem na druhou elektrodu (katoda). Ionty  $H^+$  putují od elektrody (anody) elektrolytem k druhé elektrodě (katodě). Na katodu je přiváděn kyslík  $O_2$ , který reaguje společně s ionty  $H^+$  a elektrony  $e^-$  za vzniku vody  $H_2O$ . Voda je pak z palivového článku odváděna. Tento velmi obecný a zjednodušený slovní popis lze vyjádřit i prostřednictvím následujících chemických reakcí (rovnice 8.5 – 8.7), ke kterým u článku PEMFC dochází. [9]

Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



Souhrnná rovnice:



### 8.2.1 Rozdělení palivových článků

Základním kritériem palivových článků je rozdělení podle pracovní teploty na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Jednotlivé typy palivových článků, jejich označení, pracovní teplota a druh elektrolytu jsou uvedeny v tab.8.1.



Označení	Typ	Pracovní teplota[°C]	Elektrolyt
<b>Nízkoteplotní články</b>			
AFC	alkalické	80 ÷ 120	roztok hydroxidu
PEMFC	membránové	80 ÷ 120	polymerická membrána
<b>Vysokoteplotní články</b>			
PAFC	fosforečné	160 ÷ 220	kyselina fosforečná
MCFC	uhličitanové	600 ÷ 800	roztavené uhličitany
SOFC	keramické	650 ÷ 1000	pevné oxidy

**Tab. 8.1 Rozdělení palivových článků**

## 8.2.2 Aplikace, výhody a nevýhody palivových článků

Palivové články mají široké uplatnění. Podle způsobu použití se palivové články rozdělují do čtyř skupin:

1. přenosné palivové články – nízkoteplotní palivové články jako zdroje elektrické energie pro elektronické přístroje ( např. notebooky, digitální fotoaparáty a záložní zdroje energie pro stolní počítače),
2. mobilní palivové články – jako zdroje elektrické energie v různých dopravních prostředcích( např. automobilů, malých nákladních automobilů, autobusů, jízdních kol aj.),
3. stacionární palivové články – jako zdroje elektrické energie a tepla ( např. pro byty, rodinné domy, hotely, nemocnice, administrativní a telekomunikační budovy),
4. speciální palivové články – jako zdroje elektrické energie např. pro kosmický výzkum.

K výhodám palivových článků patří:

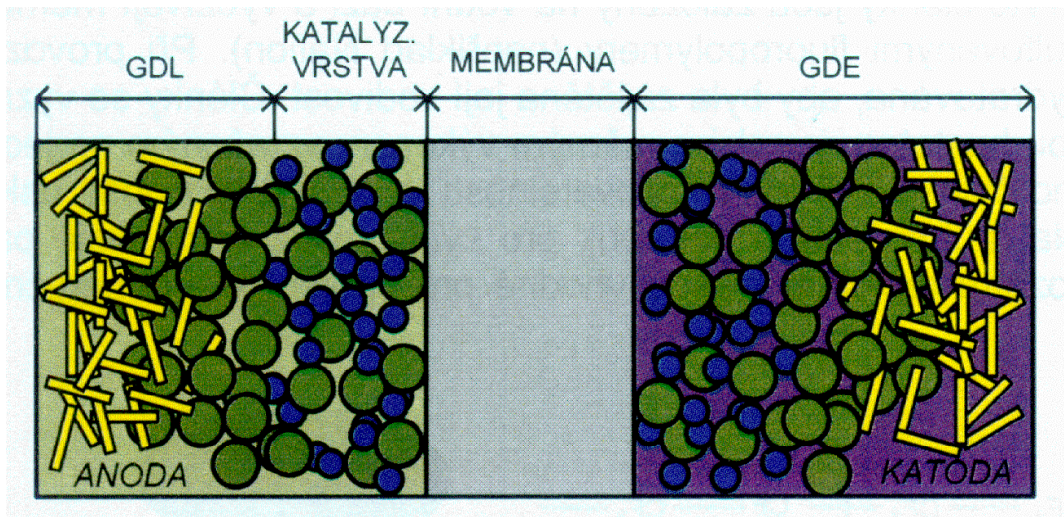
- tichý chod,
- minimální údržba a obsluha
- schopnost snášet i značná přetížení,
- nízké emise škodlivin,
- elektrickou energii nelze skladovat na rozdíl od paliv u palivových článků.

K nevýhodám patří:

- velké investiční náklady
- drahá paliva
- nízké stejnosměrné napětí jednoho článku
- uvádění do provozního režimu ( může trvat až několik minut).

## 8.2.3 Požadavky na elektrody a katalyzátor

Jak bylo uvedeno výše, elektrody shromažďují elektrony e<sup>-</sup> a nesou elektrický proud. Elektrody proto musí splňovat určitá kvalitativní kritéria. Musí mít dobrou vodivost (dobře vede proud), dobrou chemickou stabilitu vůči elektrolytu (nedochází ke korozi), dobré katalytické vlastnosti (usnadňuje reakce) a musí mít dobré mechanické vlastnosti (nejsou ovlivňovány vysokými teplotami). [7], [8]



**Obr. 8.5: Detailní náhled na rozhraní elektrolyt, porézní elektroda, katalyzátor - modifikováno z [7]**

**GDL difuzní vrstva**

**GDE plynová difuzní elektroda**

Jedním z úkolů vysoké poréznosti elektrod je, aby palivo či oxidant mohl projít až k elektrolytu. Porézní elektroda má houbovitou strukturu a skládá se z drobných zrn vhodného kovu nebo uhlíku, na kterých je nanášena vrstva vhodného katalyzátoru (v případě PEMFC platina). Reakce potom probíhají na rozhraní elektroda (+katalyzátor), palivo (či oxidant) a elektrolyt, jak ukazuje následující obrázek [7][8].

Elektrody tak musí mít co možná největší účinnou plochu, na které může docházet k reakcím. Jednoduše řečeno, elektrická energie je generována tak dlouho, dokud je do článku přiváděno palivo. Pojem palivový článek bude dále v textu rozuměn celý palivový modul [7][8].

### **8.3. Základní klasifikace palivových článků viz. tab. 8.1**

Stejně jak je tomu u jiných zařízení, i palivové články se dělí podle svých specifických provozních parametrů, které jsou přímo závislé na samotné konstrukci článků či souvisejí s elektrochemickými ději, které v nich probíhají. Za základní rozdělení palivových článků je možné považovat například dělení podle použitého elektrolytu, způsobu provozování, podle tlaku, výkonu, provozní teploty nebo použitého paliva.

#### **8.3.1 Rozdělení podle použitého elektrolytu**

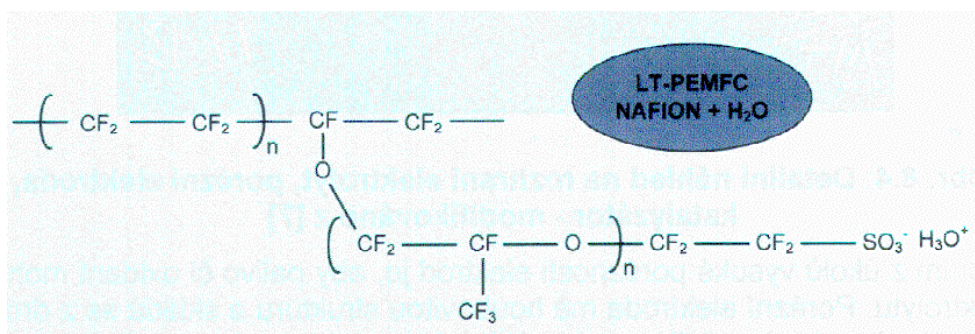
Rozdělení palivových článků podle elektrolytu svým způsobem přímo představuje základní typy jednotlivých palivových článků.

##### **PEMFC**

Články byly z počátku využívány ve vesmírných programech NASA. V současnosti je jejich vývoj zaměřen na aplikace v řádech jednotek kW. Samotný článek je klasifikován jako nízkoteplotní. Obecně se jedná o palivový článek, který jako elektrolyt využívá pevnou

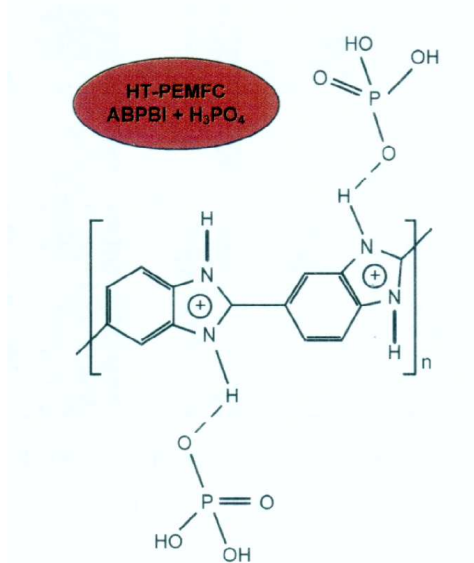
polymerní iontoměničovou membránu. Samotný článek může pracovat s různými provozními teplotami. Rozsah provozních teplot článku může být až do 200°C.

Palivové články, které dosahují provozních teplot do 100°C, se označují jako LT-PEMFC. Tyto články jsou založeny na vodní bázi a využívají membránu, která je tvořena sulfovanými fluoropolymerem (například Nafion). Při provozu musí být membrána hydratována, aby byla zajištěna její vodivost. Články se vyznačují vysokou proudovou hustotou, vysokým měrným výkonem vztáženým na jednotku objemu palivového článku, dobrou regulovatelností výkonu a možností uskutečnit studený start. Na druhou stranu potřebují pro svůj provoz velmi čisté palivo a díky nízkým provozním teplotám nejsou vhodné pro spojení s kogenerační jednotkou [10][11].



**Obr. 8.6: Náhled na molekulu membrány (typ Nafion) u LT-PEMFC - modifikováno z [11]**

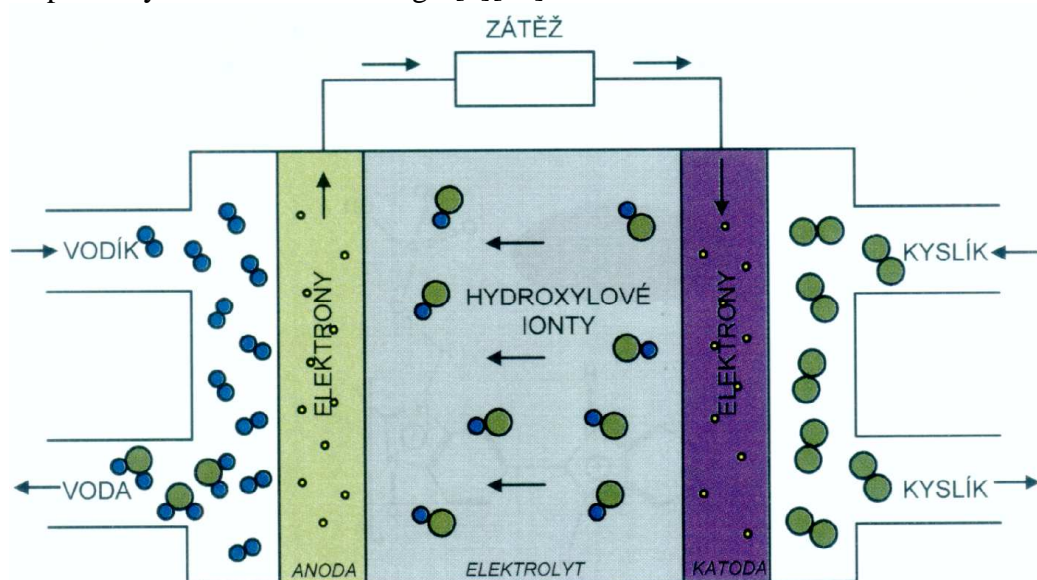
Zmíněný problém však částečně řeší druhý typ tohoto článku, který je založen na bázi minerálních kyselin. Membrány jsou například složeny z benzimidazolových heterocyklických sloučenin. Tyto články jsou označovány jako HT-PEMFC a dosahují provozních teplot až 200°C. Článek je tak vhodnější pro spolupráci s kogenerační jednotkou malých výkonů. U tohoto typu je však dosaženo nižší proudové hustoty, horší regulovatelnosti výkonu a nelze provést studený start [10][11].



**Obr. 8.7: Náhled na molekulu poly(2,5-Benzimidazol) membrány s označením ABPBI u HT-PEMFC - modifikováno z [11]**

## AFC

Články AFC používají jako elektrolyt hydroxid draselný KOH. Tyto články jsou výhradně využívány ve vesmírných programech, kde se využívá schopnosti palivového článku vyrobit elektrickou energii a vodu. Tento typ článku se vyznačuje vysokou, až 70%, účinností přeměny na elektrickou energii [9][10].



**Obr. 8.8: Základní schéma palivového článku typu AFC**

Následující chemické rovnice (8.8 – 8.10) popisující procesy, které probíhají na jednotlivých elektrodách [9].

Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



Souhrnná rovnice:



Použití alkalického elektrolytu s sebou přináší jednu nevýhodu v podobě nepříznivých chemických reakcí, kdy KOH reaguje s oxidem uhličitým  $CO_2$  za vzniku uhličitanu draselného  $K_2CO_3$ . Tyto nežádoucí děje vedou k degradaci vlastností elektrolytu a dochází také k postupnému zanášení póru elektrod. Hovoří se pak o otravě oxidem uhličitým. Zmíněné procesy lze eliminovat použitím čistého oksyličovadla ve formě kyslíku  $O_2$ , poněvadž vzduch již  $CO_2$  obsahuje [9].

Jako katalyzátorů se používá drahé platiny nebo cenově přijatelnějšího niklu či stříbra. To přímo souvisí s nízkými provozními teplotami, které se pohybují přibližně kolem  $70^\circ C$ . Nevýhodou těchto článků je pak požadavek na čisté palivo a poměrně vysoké výrobní

náklady. Články nacházejí uplatnění zejména ve státních výzkumech zaměřených na vesmírné projekty či vojenské účely [9][10].

### PAFC

Jedná se o palivové články, kde je elektrolyt tvořen kyselinu fosforečnou  $H_3PO_4$ . Principiální schéma palivového článku typu PAFC je shodné se schématem u typu PEMFC. Zmíněná koncepce je jedním z vhodných kandidátů pro realizaci středních stacionárních zdrojů energie (stovky kW). Díky své nízké provozní teplotě se i tyto články řadí mezi nízkoteplotní palivové články [9][10].

Následující chemické rovnice popisují procesy, které probíhají na jednotlivých elektrodách

Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



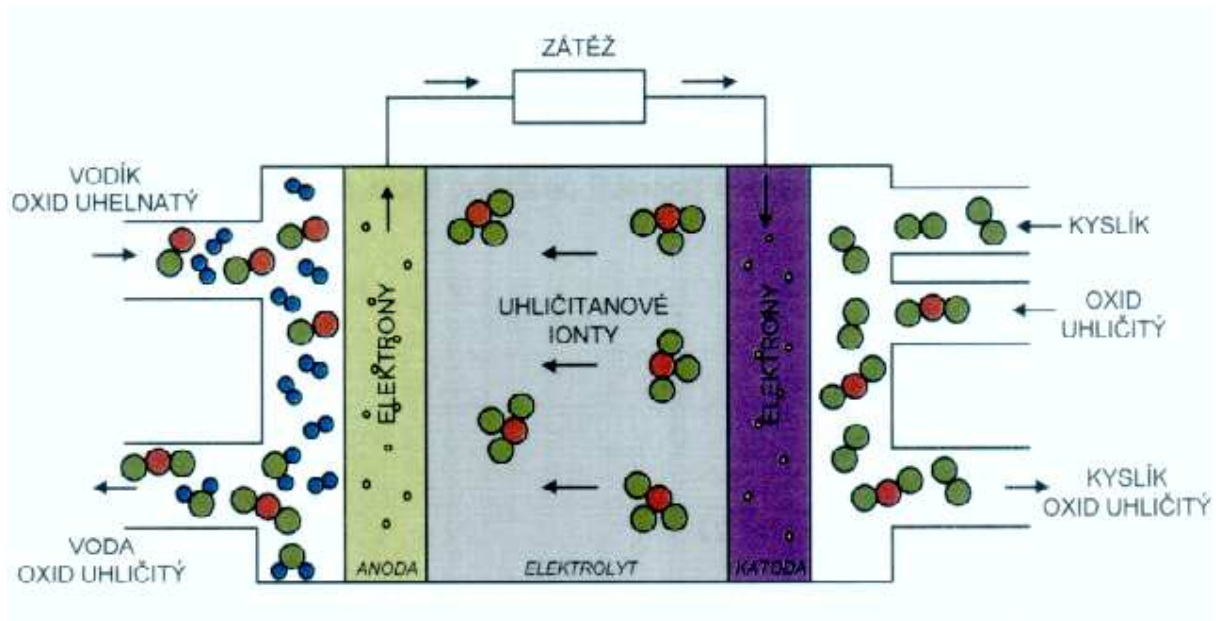
Souhrnná rovnice:



U tohoto typu článku jsou kladeny zvýšené požadavky na jeho konstrukci, respektive na použité materiály, protože koncentrace použité kyseliny fosforečné může dosahovat až 100%. Mezi výhody článku patří vyšší odolnost proti působení oxidu uhličitého, podobně jako tomu bylo u PEMFC na bázi minerálních kyselin. Na základě této vlastnosti nemusí být použito čistého paliva a napájení může být řešeno prostřednictvím reformace fosilních paliv. Provozní teploty se pohybují kolem  $200^\circ C$  a články jsou tak vhodné i pro výrobu tepla a pro instalaci s kogeneračními jednotkami. Spojení kombinované výroby energie je v tomto případě na místě, poněvadž se články vyznačují nižší účinností výroby elektrické energie oproti ostatním typům. Díky kombinované výrobě se však účinnost pohybuje i více než přes 80%. Konkrétní uplatnění je pak ve větších budovách, kde je potřeba i pokud možno kontinuální odběr vzniklého tepla. Jedná se tak o hotely, nemocnice či pracovní haly a další [9][10].

### MCFC

Jako elektrolyt u těchto článků se využívá roztavených karbidů lithia a draslíku. Jde o prvního zástupce vysokoteplotních článků, kde vysoká teplota zajišťuje potřebné vlastnosti elektrolytu pro správnou funkci článku. V praxi se instaluje výhradně jako stacionární zdroj s výkonem v řádu MW. Při výrobě elektrické energie dosahují články účinnosti až 60%. U kombinované výroby elektřiny a tepla je účinnost ještě vyšší [9][10].



Obr. 8.9: Základní schéma palivového článku typu MCFC

Následující chemické rovnice popisují procesy, které probíhají na jednotlivých elektrodách [9].

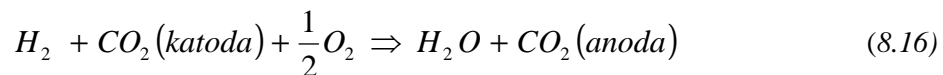
Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



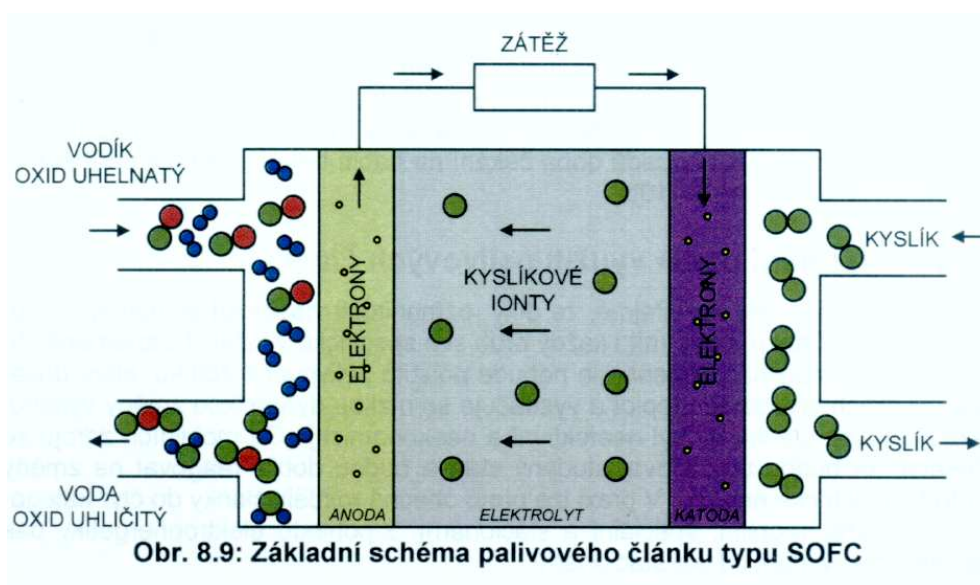
Souhrnná rovnice:



Běžná provozní teplota bývá kolem 650°C. Zmíněná vysoká teplota přisuzuje tomuto typu článků řadu výhod, zejména zlepšení reakční kinetiky. Není proto nutné hledat katalyzátor z ušlechtilých kovů. Stejně tak není nezbytně nutné využívat čisté palivo, jelikož je článek poměrně imunní vůči otravě oxidem uhličitým a vysoké teploty umožňují přímé vnitřní reformování, kdy se vodík sám separuje z CH<sub>4</sub> přímo na elektrodě článku, tj. rovnice reformování probíhají přímo v palivovém článku. Potom lze například využít přímo jako palivo i zemní či uhelný plyn. Na druhou stranu potřeba dosáhnout vysokých provozních teplot znemožňuje rozběh za studena a zhoršuje také rychlost výkonové regulovatelnosti článku. To je dáno faktem, že v článku musí kromě chemických reakcí probíhat ještě reakce reformování. Vysoká teplota taky zcela jistě negativně působí na použité materiály, kdy dochází k jejich rychlejší korozi a degradaci. Výčet výhod a nevýhod jednoznačně napovídá, že jsou tyto články vhodné pro velké stacionární zdroje, které by mohly fungovat kontinuálně bez větší potřeby na změnu výkonu [9][10].

## SOFC

SOFC představuje další vysokoteplotní palivový článek, kde je elektrolyt v podobě tuhého keramického materiálu (konkrétně  $Zr_2O$  dopovaný Y). Tento typ článku nachází uplatnění také díky skutečnosti, že byl od počátku vyvíjen ve dvou, respektive třech konstrukčních variantách (jako planární, koplanární a tubulární). Proto také existují malé systémy (nabíječky, jednotky W), rezidenční systémy s kogenerační jednotkou (desítky kW) nebo i velké stacionární zdroje (jednotky MW). Účinnost palivového článku je obdobná jako u předešlého vysokoteplotního typu MCFC [9][10].



(oprava) Obr. 8.10 Základní schéma palivového článku typu SOFC

Následující chemické rovnice popisují procesy, které probíhají na jednotlivých elektrodách při uvažování čistého vodíku [9].

Reakce na anodě:



Reakce na katodě:



Souhrnná rovnice:

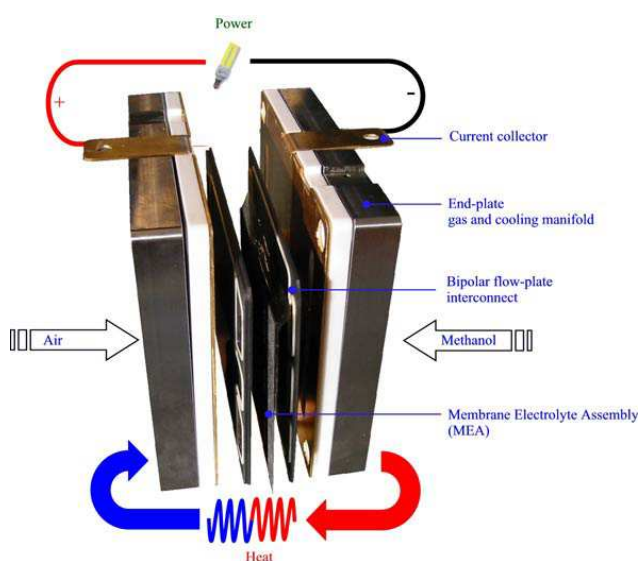


Využití elektrolytu v pevném skupenství usnadňuje návrh a konstrukci samotného palivového článku. Při konstrukci je však nutno respektovat potřebu použití vhodných materiálů. Materiál by měl mít stálé pevnostní vlastnosti i během vysokých teplot. Dále by měl být dobrým teplotním izolantem, aby nedocházelo k tepelným ztrátám. Systémy o velkých výkonech tak mohou díky těmto požadavkům dosahovat nemalých rozměrů. Na druhou stranu díky vysokým provozním teplotám (vnitřní reformování) mohou být použita různá

uhlovodíková paliva. Oproti MCFC jsou tyto palivové články odolnější i vůči malému množství síry, které se vyskytuje v použitém palivu (například zemní plyn, uhelný plyn). Provozní teploty se pohybují v rozmezí od 800°C do 1000°C, články jsou proto vhodnější pro provoz, který nevyžaduje rychlé a velké změny generovaného výkonu [9][10].

## DMFC

Jde o nízkoteplotní palivový článek s běžným rozsahem pracovní teploty v rozmezí od 60°C do 120°C. Elektrolytem je membrána ze syntetického materiálu a jako katalyzátor elektrody využívají zejména ruthenium. Tento typ článku využívá jako palivo přímo plynný či kapalný metanol. Není tedy potřeba reformace vodíku. Metanol je navíc oproti vodíku podstatně levnější, lépe se transportuje a skladuje. Hlavní použití článků je však zaměřeno zejména na mobilní systémy, například u vysokozdvizných vozíků odpadá doba čekání na nabití baterií, protože se metanol během chvíle dotankuje [9][10].



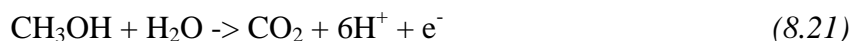
obr.8.11 Schema metanolového palivového článku

U palivového článku na metanol (DMFC) se na anodě oxiduje metanol. Na rozdíl od vodíku má tento děj několik reakčních mezistupňů. Ty rychlost reakce zpomalují a výsledkem je, že tento článek má od výše zmíněného vodíkového, nižší napětí. V praxi to funguje tak, že se k anodě nepřivádí jen metanol, ale metanol ředěný vodou. Při procesu jeho oxidace se odpoutávají elektrony a ty jako proud tečou vodičem na katodu. Kladné ionty se propasírují přes iontoměničovou membránu. Pro tento proces je charakteristický vznik oxidu uhličitého.

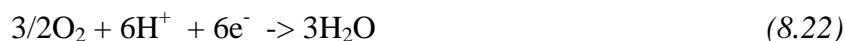
Palivo:



Anoda:



Katoda:



Celková reakce:





## **Další členění palivových článků a jejich technologie v kapitole 8.9**

### **8.3.2 Rozdělení podle využití palivových článků**

Z předešlého textu je zřejmé, že díky rozmanitosti vlastností jednotlivých druhů palivových článků, bude mít i každý druh své specifické využití. To znamená, že například pro mobilní zdroj energie nebude použito palivového článku, který dosahuje vysokých provozních teplot a vyznačuje se nízkou dynamikou změny výkonu. Takový provoz článku by byl neefektivní a neekonomický. Od mobilních zdrojů se očekává, že budou umožňovat studený start a budou dobře reagovat na změny spotřeby elektrické energie. V praxi lze proto obecně rozdělit články do čtyř kategorií – přenosné, mobilní, speciální a stacionární. Z pohledu elektroenergetiky pak mají největší význam zdroje stacionární.

#### **Přenosné zdroje**

Jako přenosné zdroje můžeme definovat palivové články pro nejrůznější přístrojové aplikace. Tyto palivové články bývají konstruovány výhradně jako nízkoteplotní typy. Nejčastěji jde pak o články PEMFC a DMFC. Výkon článků je ekvivalentní k druhu napájené aplikace, tj. jednotky až desítky wattů. Konkrétní použití je pak pro napájení počítačů, digitální techniky nebo mohou být využity jako záložní zdroj energie (pro přenosné vysílače či jako samostatná elektrocentrála) [12].

#### **Mobilní zdroje**

Nejvýznamnější využití těchto palivových článků je v automobilovém průmyslu nebo jako pomocných energetických jednotek v průmyslu nebo v armádě. Výkonově mohou dosahovat i několik desítek kW. Nejčastější typ je PEMFC (palivo pak plynný či zkapalněný vodík) [12].

#### **Speciální zdroje**

Do této kategorie se řadí zejména AFC, respektive palivové články, které jsou využívány ve vesmírných programech a jsou vystaveny specifickým podmínkám [12].

#### **Stacionární zdroje**

Stacionární zdroje využívají vesměs všechny druhy palivových článků vyjma alkalických a metanolových. Výkonový rozsah je až stovky kW na jeden článek. Články pak tvoří celek o výkonech i několika MW. Hlavním palivem bývá zpravidla zemní plyn, který je reformovaný na využitelný vodík. Systémy o výkonu několika kW jsou koncipovány jako zdroj energie pro zajištění dodávek elektřiny a tepla do komplexních systémů (rodinné domy) či jako záložní zdroje využívající odpadní teplo vznikající provozem článku. V kombinaci s kogenerační jednotkou jsou poměrně často nasazovány v Japonsku a v Jižní Koreji. Výkonově významnější systémy (až stovky kW) jsou využity pro větší celky (velké budovy, nemocnice, skládky, čistírny). U stacionárních zdrojů bývá využito palivových článků typu SOFC, MCFC, PEMFC a PAFC. Jejich význam jako primárních zdrojů energie roste v oblastech, kde je nízká infrastruktura distribučních služeb [12].

### 8.3.3 Další možnosti rozdělení palivových článků

Kromě již uvedeného členění palivových článků lze ještě provést rozdělení na základě provozních teplot pracujícího článku. Články jsou pak považovány za nízkoteplotní, nepřesáhne-li jejich teplota hodnotu 200°C. Za středněteplotní články jsou považovány ty, u kterých je provozní teplota v rozmezí od 200°C do 600°C. U teplot nad 600°C se pak hovoří o vysokoteplotních palivových článcích [8].

Palivové články lze samozřejmě rozdělit i podle paliva, které je použito pro jejich správnou funkci. Jedná se pak o články na palivo vodíkové, hydrazinové, uhlovodíkové, alkoholové, biochemické, na zemní plyn, uhelný plyn, amoniakové, biochemické a další.

Obdobné rozdělení je možné provést i na základě provozních tlaků. Jedná se o palivové články nízkotlaké (do 0,5 MPa), středotlaké (od 0,5 MPa do 1 MPa) a vysokotlaké (nad 1 MPa) [8].

## 8.4. Základní charakteristiky palivového článku

Základní charakteristické veličiny či elektrické vlastnosti palivového článku budou demonstrovány opět na článku typu PEMFC. V současnosti bývá využíván ve spojení s kogeneračními jednotkami a je tak v popředí zájmů výzkumníků a odborné veřejnosti obecně.

### 8.4.1 Základní vztahy a charakteristiky

Teorie palivového článku vychází z předpokladu, že množství energie, které je možné přeměnit na užitečnou elektrickou práci, je dáno Gibbsovou volnou energií. Tu lze vyjádřit jako

$$G = H - T \cdot S \quad (8.24)$$

kde

$G$ ..... Gibbsova volná energie ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$  či  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$H$  ..... reakční entalpie ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$  či  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$T$ ..... termodynamická teplota (K)

$S$ ..... entropie ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  či  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

Gibbsova volná energie není konstantní a mění se s teplotou a se stavem jednotlivých látek účastnících se reakcí. Je proto nutné respektovat změnu termodynamických podmínek a zohlednit stavové veličiny plynů (tlak, koncentrace). Obecně, lze na Gibbsovu energii pohlížet jako na stavovou termodynamickou veličinu, která charakterizuje schopnost látek vstupovat do chemických reakcí. Vyjadřuje tak skutečnost, že během reakcí dochází k tepelné výměně [13].

Změnu Gibbsovy volné energie lze vyjádřit následujícím vztahem

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (8.25)$$

kde

$\Delta G$ ..... změna Gibbsovy volné energie chemické reakce ( $\text{J.kg}^{-1}$  či  $\text{J.mol}^{-1}$ )  
 $\Delta H$ ..... změna entalpie ( $\text{J.kg}^{-1}$  či  $\text{J.mol}^{-1}$ )  
 $\Delta S$  ..... změna entropie ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  či  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

Tuto změnu je možné chápat jako rozdíl Gibbsovy volné energie produktů reakce a reaktantů, jak ukazuje následující rovnice

$$\Delta G = (H_p - H_r) - T \cdot (S_p - S_r) \quad (8.26)$$

kde

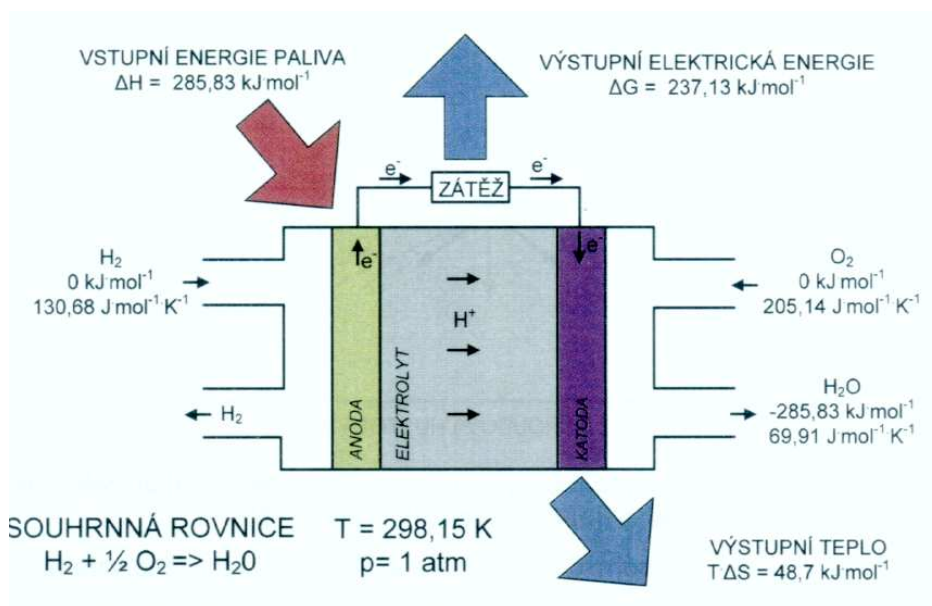
$H_p$  ..... entalpie produktů ( $\text{J.kg}^{-1}$  či  $\text{J.mol}^{-1}$ )  
 $H_r$ ..... entalpie reaktantů ( $\text{J.kg}^{-1}$  či  $\text{J.mol}^{-1}$ )  
 $S_p$  ..... entropie produktů ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  či  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )  
 $S_r$  ..... entropie reaktantů ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  či  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )

V případě PEMFC je produktem voda a reaktanty jsou reprezentovány vodíkem a kyslíkem, jak je uvedeno v souhrnné chemické rovnici výše. Energie je v palivovém článku získávána kombinací atomů a také snížením objemů plynů. Z termodynamických tabulek lze zjistit následující hodnoty entalpií a entropií látek účastnících se reakce [14].

Počet molů dané látky	1 H <sub>2</sub>	0,5 O <sub>2</sub>	1 H <sub>2</sub> O (l)
Entalpie (komol <sup>-1</sup> )	0	0	-285,83
Entropie (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	130,68	102,57	69,91

**Tab. 8.2: Hodnoty entalpií a entropií reaktantů a produktů pro daný počet molů při atmosférickém tlaku a teplotě 25 °C (298,15 K)**

Z výše uvedených tabulkových hodnot je již jednoduché stanovit změnu entalpie -285,83 kJ.mol<sup>-1</sup>, entropie -163,34.10<sup>-3</sup> kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>, respektive změnu Gibbsovy volné energie -237,13 kJ.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Jejich význam je naznačen v následujícím obrázku 8.11.



**Obr. 8.12. Toky energií u ideálního palivového článku PEMFC – modifikováno z [14]**

Ideální elektrická účinnost palivového článku je přibližně 83%. Často bývá označována jako poměr změny Gibbsovy volné energie a energie, která je uchována v palivu (změna entalpie) [14].

$$\eta_{ideál} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \cdot 100 \quad (8.27)$$

kde

$\eta_{ideál}$  ..... ideální účinnost palivového článku (%)

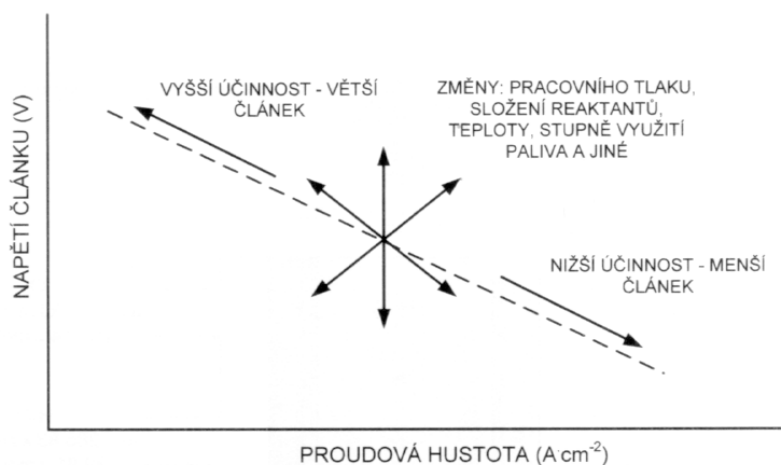
Napětí, které lze teoreticky dosáhnout na kontaktech palivového článku z jednoho molu vodíku je přibližně 1,229 V a bylo stanoveno pomocí následujícího vztahu

$$U_{ideál} = \frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (8.28)$$

kde

$U_{ideál}$ ..... ideální napětí na kontaktech palivového článku (V)

Vypočtená účinnost a napětí palivového článku je stanovena při ideálních podmínkách, tj. při konstantní teplotě a tlaku. Při reálném provozu palivového článku však teplota, tlak či koncentrace reakčních plynů nejsou konstantní, což má přímý vliv na napětí a účinnost. Je tedy důležité vědět, jakých parametrů lze dosáhnout při různých teplotách, tlacích či koncentracích plynů.



**Obr. 8.13: Závislosti změn jednotlivých provozních veličin palivového článku na jeho napětí – modifikováno z [15]**

Reálná účinnost palivového článku lze stanovit dle následujícího vztahu

$$\eta = \eta_{ideál} \cdot \frac{U}{U_{ideál}} \quad (8.29)$$

kde

$\eta$  ..... skutečná účinnost palivového článku (%)

$U$  ..... skutečné napětí palivového článku (V)

Napětí naprázdno palivového článku, lze vyjádřit pomocí Nernstovy rovnice. Ta vyjadřuje napětí naprázdno jako funkci parciálních tlaků jednotlivých reaktantů a teploty, respektive vyjadřuje závislost hodnoty potenciálu článku na složení reaktantů, které se účastní reakcí. Nernstovu rovnici je možné vyjádřit následujícím vztahem [16]

$$E_{Nernst} = \left[ E_0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \right] \ln \left( \frac{p_{H_2} \cdot \sqrt{p_{O_2}}}{p_{H_2O}} \right) \quad (8.30)$$

kde

$E_{Nernst}$ ..... Nernstovo napětí (V)

$N_0$  ..... počet článků v sérii (-)

$E_0$  ..... standardní referenční napětí při standardních podmínkách (V)

$R$ ..... je plynová konstanta ( $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ )

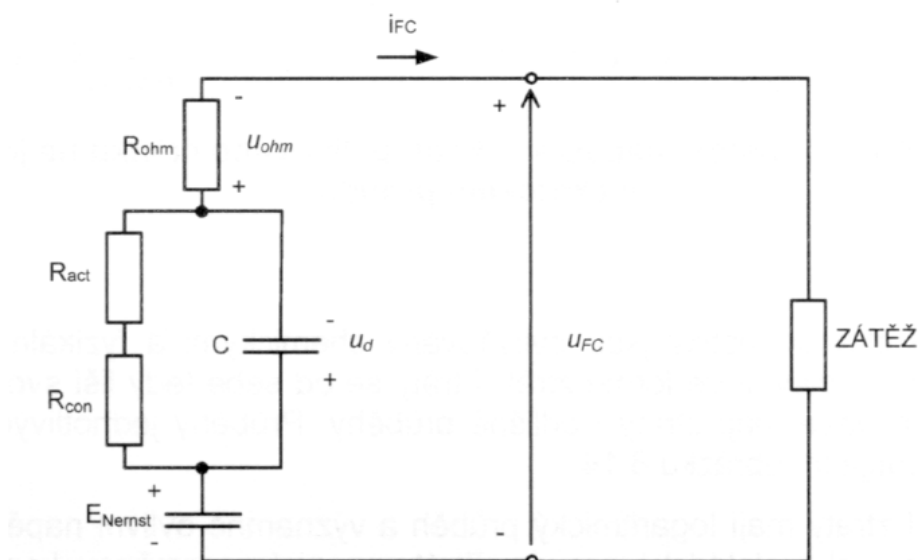
$p_{H_2}$  ..... parciální tlak vodíku (atm)

$p_{O_2}$  ..... parciální tlak kyslíku (atm)

$F$ ..... Faradayova konstanta ( $C \cdot mol^{-1}$ )

$p_{H_2O}$  ..... parciální tlak  $H_2O$  (atm)

Předešlá rovnice vyjadřuje změnu napětí, ovšem pro konstantní hodnoty teploty a parciálních tlaků [17]. Dynamika palivového článku je ovlivněna procesy, které se vyskytují na rozhraní mezi elektrodou a membránou. Zejména pak procesy u katody, kde se vyskytuje vysoký přenosový náboj [16]. Následující obrázek ukazuje náhradní elektrický obvod, kterým je možné vyjádřit dynamiku palivového článku [18].



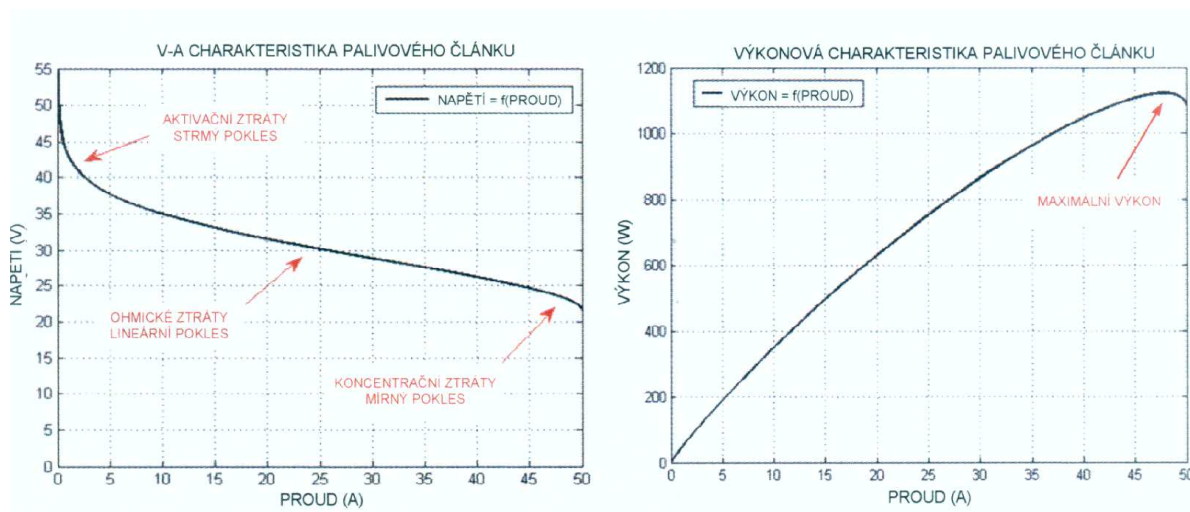
**Obr. 8.14:** Ekvivalentní elektrický obvod charakterizující dynamiku palivového článku – modifikováno z [18]

Významnost dynamického děje je závislá na velikosti dynamického napětí ekvivalentní kapacity obvodu  $C$ , respektive na velikosti časové konstanty obvodu [18].

Vliv teploty a parciálních tlaků má přímý vliv na výstupní napětí palivového článku. Při zvýšení jeho provozní teploty dochází při stejné proudové hustotě k nárůstu napětí. Lze říci, že i zvýšením provozního tlaku dochází k nárůstu parciálních tlaků jednotlivých reaktantů, což souvisí se zvýšením přenosu hmoty [15].

Parciální tlak reaktantů souvisí i se změnou jejich koncentrace a složení. Bude-li se uvažovat konstantní proudová hustota, tak při vyšším provozním tlaku bude dosaženo vyššího napětí. Při dynamickém modelování palivových článků bývají často parciální tlaky vyjádřeny jako funkce molárních toků. Tento způsob však bývá spíše aplikován u vyjádření dynamického chování vysokoteplotních palivových článků SOFC či MCFC [15][19][20][21].

V-A a výkonovou charakteristiku PEMFC palivového článku s malým výkonem lze vidět na následujícím obrázku. Napětí vyjádřené předešlou rovnicí je ve skutečnosti redukováno ztrátami. Nejvýznamněji se uplatňují ztráty aktivační, ohmické a koncentrační a jsou v obrázku 8.16 také naznačeny.

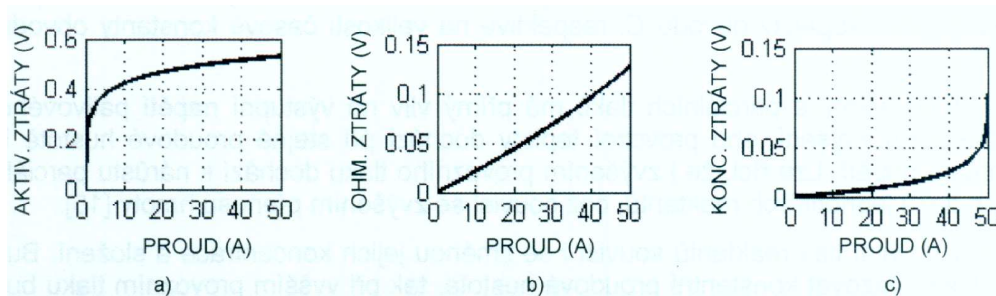


Obr. 8.15: Závislost napětí a výkonu palivového článku na jeho elektrickém proudu

## 8.4.2 Ztráty

Zmíněné charakteristiky jsou ovlivňovány chemickými a fyzikálními zákonitostmi, které se projevují ve formě ztrát. Ztráty se od sebe tedy liší svojí povahou. Díky odlišné povaze mají ztráty i odlišné průběhy. Průběhy jednotlivých ztrát lze vidět na následujícím obrázku 8.15.

Aktivační ztráty mají logaritmický průběh a významně ovlivní napětí palivového článku pro nízké elektrické proudy. Ztráty souvisí se změnou koncentrace u povrchu elektrody vlivem oxidace, tím dochází ke změně elektrodového potenciálu, čímž je následně narušena rovnováha mezi chemickými a elektrickými silami působícími na volné náboje. Aktivační ztráty lze stanovit dle vztahu 8.27.



**Obr. 8.16:** a) Aktivační ztráty vs. proud palivového článku, b) Ohmické ztráty vs. proud palivového článku, c) Koncentrační ztráty vs. proud palivového článku

$$U_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (8.31)$$

kde

- $U_{act}$  ..... aktivační ztráty napětí (V)
- $i$  ..... proud palivového článku (A)
- $\alpha$  ..... koeficient prostupu náboje (-)
- $n$  ..... počet elektronů na reagující iont či molekulu (-)
- $i_0$  ..... výměnný proud (A)

Pro středně velké proudy (z provozního rozsahu článku) se uplatňuje lineární pokles způsobený ohmickými ztrátami, které jsou závislé na teplotě článku či obsahu vody ve článku. Ohmické ztráty lze stanovit dle vztahu 8.32 [16]

$$U_{ohm} = R_{fc} \cdot i \quad (8.32)$$

kde

- $U_{ohm}$  ..... ohmické ztráty napětí (V)
- $R_{fc}$  ..... odpor membrány a kontaktů ( $\Omega$ )

Pro velké proudy, respektive velké proudové hustoty, jsou charakteristické exponenciálně se uplatňující koncentrační ztráty. Koncentrační ztráty klesají s rostoucí teplotou a tlakem. Tyto ztráty způsobují omezení maximální proudové zatížitelnosti článku, jelikož přímo souvisí s dosažením určité kritické hodnoty přenosu hmoty. Koncentrační ztráty lze stanovit dle vztahu 8.33 [16]

$$U_{con} = -\frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (8.33)$$

kde

- $U_{con}$  ..... koncentrační ztráty napětí (V)
- $i_L$  ..... limitní proud (A)

Limitní proud představuje maximální reakční transport reaktantů k povrchu elektrody, kde jsou všechny reaktanty okamžitě spotřebovány.

## 8.5. Využití palivových článků v průmyslových aplikacích

V této části textu bude prezentován aktuální stav v praxi využívaných systémů s palivovými články. Konkrétně zde budou představeny nově instalované systémy nebo systémy, které se budou v blízké budoucnosti realizovat a patří mezi do budoucna perspektivní koncepce. Lze předpokládat, že z pohledu energetiky budou nacházet největší uplatnění koncepce s články typu PEMFC, MCFC, SOFC a případně i PAFC.

### 8.5.1 PEMFC

Palivové články bývají uplatňovány především jako záložní zdroje elektrické energie nebo bývají kombinovány s malými kogeneračními jednotkami například u hotelů či bazénů, kde je zaručen celoroční odběr tepla. Existují a připravují se i projekty, kde jsou články využity přímo jako primární zdroj elektrické energie.

#### Belgie 1 MW

V Belgii hodlá firma Solvay investovat více než 5 mil. euro na výstavbu 1 MW systému využívajícího palivové články typu PEMFC firmy Nedstack. Elektrárna by se skládala z 12 samostatných jednotek, každá o výkonu 84 kW. Každá jednotka se bude skládat ze 14 palivových modulů (takzvaných stacků). Projekt by měl posloužit i k výzkumným účelům, které by se měly zaměřit na zkoumání zdokonalení dynamiky výkonově velkých elektráren a měly by se zabývat možnostmi jak prodloužit životnosti palivových článků (životnost je odhadována na 15.000 hodin). Pro zajištění dynamiky elektrárny budou využity čtyři jednotky, které zároveň poslouží i k zmíněnému výzkumu. Pokud by se stavba opravdu realizovala, zařadila by se elektrárna k výkonově největším elektrárnám, využívajícím polymerní membránu. V nedaleké blízkosti stavby elektrárny se vyskytuje chemický závod, který při provozu produkuje odpadní vodík. Vodík se použije jako palivo pro elektrárnu. Touto výstavbou má být demonstrována ekonomická výhodnost projektu [22][23][24].

#### USA 1 MW

Společnost Ballard realizovala nebo bude realizovat několik elektráren s výkonem 1 MW. Projekt má označení CLEARgen™ a představuje modulární (jednotky po 500 kW) řešení s protonovou membránou. Elektrická účinnost se pohybuje kolem 50%. Elektrárna je provozována jako špičkový zdroj energie nebo může pracovat jako nepřetržitý zdroj energie. Elektrárna může sloužit ke generování elektřiny, ale i tepla (teplený výkon 1100 kW). Jednou z nespočetných výhod tohoto 1MW modulárního uspořádání je jeho rozměr (2,9 x 2,4 x 13,7 metrů). Palivo může být použito z reformovaného obnovitelného bioplynu produkovaného skládkami komunálního odpadu nebo může být využit vodík, který vzniká jako vedlejší produkt při chemické výrobě [25].

#### Německo 50 kW

V současné době v Německu vznikají nové projekty, které se zaměřují na četnější využití vodíkových technologií. Jedná se o přímou reakci na havárii jaderné elektrárny v Japonsku, která přispěla k rozhodnutí, že Německo v blízké budoucnosti omezí provoz svých jaderných elektráren. Nutno však podotknout, že se nové projekty nemohou výkonově



srovnávat s výkony jaderných elektráren. Projekty spíše dokreslují fakt, že na tyto technologie bude v blízké budoucnosti pohlíženo jako na doplňkové zdroje energie [26].

Uvažuje se o využití poměrně silné základny větrných elektráren pro výrobu vodíku v elektrolyzérech. Vodík by pak sloužil jako palivo pro články typu PEMFC. Projekt by měl být realizován ve městě Herten. Dle navrhované koncepce bude využito modulárního řešení jednotlivých subsystémů, tj. elektrolyzérů typu HySTAT™30 a palivového článku typu HyPM™ s elektrickým výkonem 50 kW. Hlavním smyslem projektu je vytvořit zdroj, který by částečně řešil nestabilitu dodávky výkonu z větrných a fotovoltaických elektráren [26].

### **Velká Británie 10 kW**

Začátkem roku 2011 byl zprovozněn hybridní systém využívající 10 kW palivový článek typu PEMFC. Palivový článek slouží k výrobě jak elektrické, tak i tepelné energie, které je využito pro ohřev užitkové vody. Hybridní systém slouží k napájení rezidence a je provozován jako grid-on. Skládá se z větrného zdroje 750 kW, elektrolyzérů 30 kW, zásobníků vodíku a geotermálního zdroje energie [27].

## **8.5.2 MCFC**

Vlastnosti těchto palivových článků předurčují jejich využití jako kombinovaného zdroje elektřiny a tepla pro nemocnice, univerzity, čističky či výrobní podniky. Tyto systémy pak dosahují velmi dobrých celkových účinností, které se mohou pohybovat i mezi 80% až 90%.

### **Jižní Korea 11,2 MW, 5,6 MW a 70 MW**

V současnosti výkonově největší stacionární elektrárna s palivovými články je v Daegu City v Jižní Koreji. Využívá čtyř jednotek o výkonu 2,8 MW. Celkový výkon elektrárny je úctyhodných 11,2 MW s elektrickou účinností kolem 47%. V tomto projektu je použito palivových článků typu MCFC, respektive článků využívající vnitřní reformování vodíku (DFC). Elektrárna v současnosti zaujímá plochu kolem 4 tis. m<sup>2</sup>, což je přibližně 55krát méně, než by zabírala fotovoltaická elektrárna o stejném instalovaném výkonu [28].

V Jižní Koreji bylo navíc podepsáno memorandum s plány na vybudování elektrárny ve městě Hwasung s výkonem kolem 60 MW. Elektrárna měla být dokončená v roce 2013 a měla napájet přibližně 130 tis. domácností. Počítá se s tím, že elektrárna výkonově pokryje 70% spotřeby domácností ve městě [29].

Do konce roku 2011 by také měla být v provozu elektrárna ve městě Busan. Elektrárna bude mít výkon 5,6 MW [30].

### **USA 1,4 MW**

Palivové články využije i jedna z Kalifornských firem, zabývající se chovem drůbeže. Bude zde instalována jednotka s označením DFC 1500 o elektrickém výkonu 1,4 MW. Jako palivo se využije bioplyn. Odpad, který vzniká při provozu drůbežárny, bude nyní využíván v anaerobních nádržích. Zde bude díky vyhnívacím procesům vytvářen metan a ten bude sloužit

jako palivo pro palivové články. Teplo generované palivovými články bude navíc vedeno zpátky do anaerobních nádrží a urychlí vyhnívací procesy, tj. vznik metanu [31].

### 8.5.3 SOFC

Aktuální nasazování těchto zdrojů ve světě ukazuje, že hlavní úlohu ve velkých stacionárních zdrojích budou mít články typu MCFC. Existuje několik projektů na vybudování výkonově velké elektrárny typu SOFC. To, jestli budou tyto projekty skutečně realizovány, ukáže až čas. V současnosti jsou jednotky instalovány výhradně jako modulární jednotky s výkonem od jednotek kW až stovek kW.

#### Nizozemí 100 x 1,5 kW

V Nizozemí získala firma CFCL zakázku na dodání 100 kusů kombinovaných systémů výroby elektřiny a tepla (pouze ohřev teplé vody). Tamním distributorem budou jednotky použity pro instalaci u rezidenčních či komerčních systémů. Jednotka pracuje na zemní plyn a její součástí je palivový článek typu SOFC. Výrobce uvádí, že při maximální účinnosti jednotka dodává konstantní výkon 1,5 kW, což představuje přibližně 13000 kWh nízkoemisní elektrické energie za rok. Kombinovanou výrobou lze dosáhnout účinností kolem 85%. Označení jednotky je Bleu- Gen, respektive Gennex a představuje první palivový článek akreditovaný britskou MCS (Microgeneration Certification Scheme) [32][33].

#### USA 1,2 MW

V americkém San Jose bylo instalováno dvanáct 100 kW jednotek pro napájení společnosti Adobe. Jednotky nesou označení ES-5000 Energy Server, jsou typu SOFC a jsou napájeny zemním plynem. Články mohou být napájeny plynnými (zemní plyn) či kapalnými (nafta, benzín) uhlovodíkovými palivy. Jednotky jsou využity pro napájení kanceláří, uplatnění by však mohly najít i u rezidencí se soukromými byty. Obecně mohou být jednotky využity i jako záložní systémy. Výhodou je tichý provoz a příznivé rozměry, ty jsou přibližně jako jedno parkovací místo [34].

### 8.5.4 PAFC

V současnosti je většina firem zaměřena na výrobu či vývoj elektráren využívajících předešlé typy článků. Palivové články využívající kyselinu fosforečnou jsou proto instalovány spíše na americkém kontinentě. Nabízená řešení jsou však obdobná jako pro jiné typy článků a přináší také komplexní řešení, které ukazuje směr, kterým se stacionární zdroje s palivovými články vydaly.

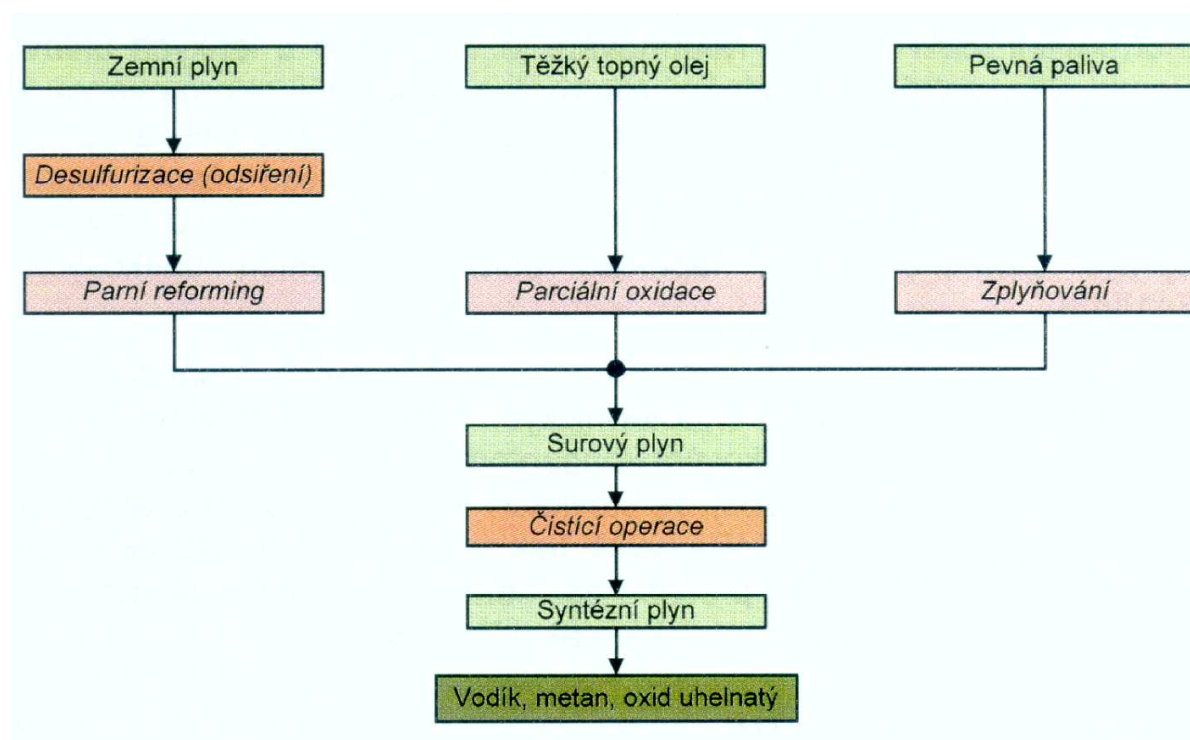
#### USA 400 kW

Počátkem roku 2011 byla v Roosevelt Island (New York City) do plného provozu uvedena malá elektrárna typu PAFC, která umožňuje kombinovanou výrobu elektřiny a tepla (CHP). Konkrétně se jedná o jednu jednotku s označením Pure- Cell ® System Model 400, jejíž elektrický výkon je 400 kW a tepelný výkon je průměrně 244 kW. Elektrárna pracuje na zemní plyn, který je v jednotce přeměněn na vodík, a to pomocí systému, který využívá parní

reformování (FPS). Výrobní cyklus elektrárny výrobce udává 20 let, s tím, že po 10 letech je nutné provést výměnu základních komponent (palivové články, FPS) [35][36].

## 8.6. Výroba vodíku

V současnosti je vodík často vnímán jako ideální nosič energie, který by se mohl významněji uplatnit v budoucí energetice, protože při jeho spalování nevznikají oxidy síry nebo oxid uhličitý. Spalováním vodíku vznikají prakticky jen oxidy dusíku a voda. Obecně se proto ve vodíku nebo v kombinaci vodíku s mobilními a stacionárními palivovými články vidí čistý a do budoucna perspektivní zdroj energie. Na druhou stranu je nutné si uvědomit, že i dnešní elektrárny s palivovými články využívají vodík, který je vyráběn výhradně z fosilních paliv.



**Obr. 8.17:** Zjednodušené schéma základních metod výroby vodíku z fosilních paliv

Největší celkové zásoby vodíku v sobě ukrývá voda a uhlovodíkové látky (fosilní paliva). Výroba vodíku je proto poměrně rozmanitá a existuje celá řada metod, jak vodík získat. Výrobu vodíku lze tedy v podstatě rozdělit na výrobu vodíku využívající fosilní paliva a výrobu využívající vodu.

Jednotlivé metody výroby se od sebe liší základním principem získávání vodíku a použitím různých vstupních surovin. Nejrozšířenější metody využívají jako vstupní surovinu nejčastěji zemní plyn. Často využívanou surovinou je i ropa, respektive kapalné a plynné frakce, které vznikají při její těžbě. K rozšířenějším metodám patří i zplyňování uhlí [37][38][39][40][41].

V dnešní době se začíná rozšiřovat i zplyňování biomasy. V současnosti poměrně málo používanou metodou je elektrolýza. Aktuální expanze obnovitelných zdrojů energie může proto ovlivnit i budoucí pohled na výrobu vodíku. Vodík by se tak mohl začít více vyrábět prostřednictvím elektrolýzy či pomocí vysokoteplotního rozkladu vody, dále pak

zplyňováním nebo pyrolýzou biomasy. Zmíněné výroby by mohly využívat právě obnovitelných zdrojů (fotovoltaické, větrné elektrárny nebo elektrárny na biomasu) pro získání energie potřebné pro tyto procesy. Z obnovitelných zdrojů by se vodík ve větší míře mohl vyrábět lokálně, tj. v místě instalace obnovitelného zdroje. Mohl by se pak stát jednou z možných alternativ akumulace energie, která by byla využitelná při regulaci elektrizačních soustav.

Vysokoteplotní elektrolýza či výroba vodíku prostřednictvím termochemických cyklů by mohla najít širší uplatnění díky kombinaci s jadernou energetikou, konkrétně pak s jadernými reaktory IV. generace [42].

### 8.6.1 Parní reformování

Jednu z cenově nejvýhodnějších metod jak vyprodukovat vodík je takzvané parní reformování (SMR). Parní reformování je využíváno u lehkých uhlovodíků, jako je zemní plyn, nafta či zkapalněný ropný plyn. Nejčastěji reformovanou surovinou je zemní plyn. Zemní plyn se skládá výhradně z metanu  $\text{CH}_4$  a etanu. Dále však může obsahovat i sloučeniny síry, které v tomto procesu působí negativně a musí být redukovány. Před samotným reformováním metanu tak musí být uskutečněna úprava zemního plynu, například pomocí aktivních uhlíkových filtrů [37][40][41][43].

Pro uskutečnění potřebných chemických reakcí je nutné dosáhnout poměrně vysokých teplot z důvodu vysoce endotermických reakcí a vhodných tlaků. Teploty a tlaky jsou různé a souvisí s celkovým konceptem reformátoru a s použitými katalyzátory. Obecně se teploty pohybují ve stovkách  $^{\circ}\text{C}$  (vyšší teplota znamená i vyšší výtěžek  $\text{H}_2$ ) a tlaky v jednotkách MPa (vyšší tlak znamená nižší výtěžek  $\text{H}_2$  a menší rozměry systému). V první části procesu se metan (zemní plyn) přivádí do vodní páry, kde dochází k následující chemické reakci [37][38][39].

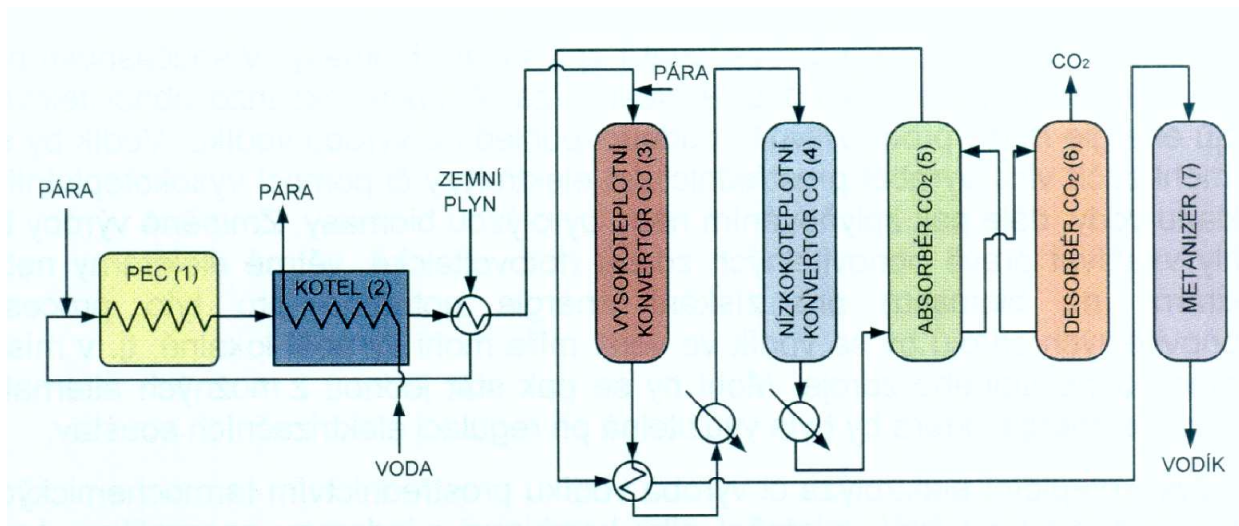


V menší míře také dochází k produkci oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$  dle rovnice



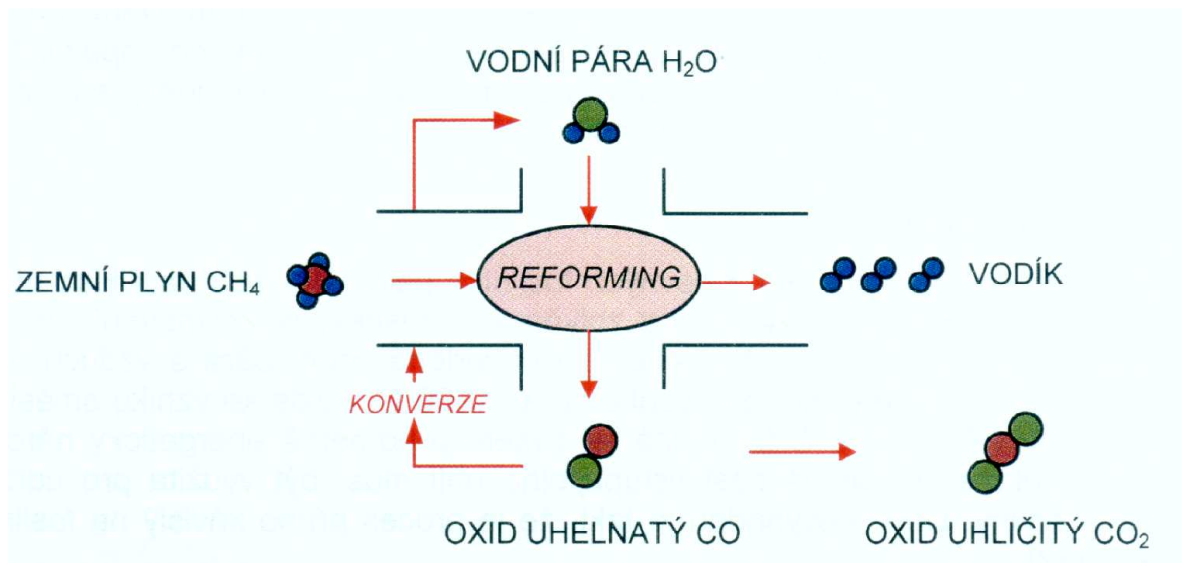
Na obrázku 8.18 je naznačeno zjednodušené schéma výroby vodíku pomocí parního reformování.

K reakcím dochází za zmíněných teplot a tlaků v trubkovém systému umístěném v peci (1), který obsahuje vhodný katalyzátor (NiO). Vznikající produkty jsou vedeny do kotle (2), kde prostřednictvím výměníku přispívají k produkci čisté páry. Jelikož nejsou další chemické reakce až tak energeticky náročné, je namísto si výrobou páry zlepšit energetickou bilanci procesu jako celku [37][39].



**Obr. 8.18: Systém pro výrobu vodíku pomocí parního reformování – modifikováno z [37]**

Další část procesu souvisí s navýšením množství vyprodukovaného vodíku pomocí konverzních dějů, obr.8.18. Ochlazené produkty dále putují do konvertorů oxidu uhelnatého (3, 4). V konvertorech jsou CO a vodní pára přeměňovány na CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>, jak popisuje rovnice 8.32 .[37][39]



**Obr. 8.19: Základní schéma parního reformování a následné konverze CO**

Používají se vysokotlaké a nízkotlaké konvertory a různě aktivní katalyzátory. Kombinace konvertorů s různými tlaky souvisí i s eliminací siřných nečistot. Za konvertory jsou již ochlazené plynné produkty vedeny do absorberu CO<sub>2</sub> (5), respektive do desorbéru CO<sub>2</sub> (6), kde je provedena vypírka. V metanizéru (7) jsou zbytky CO a CO<sub>2</sub> převedeny zpátky na CH<sub>4</sub>. Čistý CO<sub>2</sub> se pak zpravidla vypouští do atmosféry či je zkapalněn. Zbýlý CO a CO<sub>2</sub> se vede do metanizéru, kde se pomocí exotermických reakcí přemění zpátky na metan. Místo metanizéru a vypírky lze pro odstranění CO<sub>2</sub> a zbytků CO použít i tlakové adsorpční procesy (PSA) [37][38][39].

V současnosti představuje zemní plyn ideální zdroj vodíku zejména pro velké stacionární zdroje s palivovými články. Dnes lze díky zdokonalení technologie napájet i menších stacionárních zdrojů.

### 8.6.2 Parciální oxidace

Parciální oxidace (POX) je metoda uzpůsobená pro zpracování těžkých uhlovodíků (například těžké ropné zbytky - těžký olej), ale i pro metan, propan, etanol a další. Oproti parnímu reformování se jedná o rychlejší pracovní procesy. Porovnáním základních chemických reakcí parciální oxidace a parního reformování metanu lze konstatovat, že u parciální oxidace dojde k nižší výtěžnost vodíku [37].

Základní rovnice parciální oxidace metanu jsou tyto



Při oxidaci různých vstupních surovin se tvoří plynná směs CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O a případně oxidy či sulfidy síry [37].

Konverze CO na vodík je následující

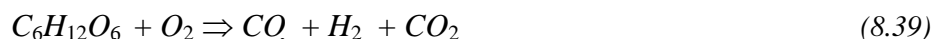


Vypírka CO<sub>2</sub> či metanizace jsou obdobné jako u parního reformování zemního plynu. Zbylé CO<sub>2</sub> je vypouštěno do atmosféry nebo je převedeno do kapalné fáze. U parciální oxidace těžkého oleje je surový produkt syntézní plyn, který je po čištění konvertován z CO a vodní páry na vodík a CO<sub>2</sub> [37].

### 8.6.3 Zplyňování

Vodík je možné vyrábět i z pevných fosilních paliv jako jsou například uhlí či koks. Tento proces je nazýván jako zplyňování, respektive zplyňování uhlí. Při procesu zplyňování je na rozžhavené uhlí přivedena vodní pára a vzduch. Díky vysokým teplotám, které mohou dosahovat až 1200°C, dojde ke vzniku směsi vodíku, dusíku, CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Jedná se ovšem o poměrně energeticky náročné procesy, protože významná část vstupujícího uhlí musí být využita pro udržení provozní teploty. Další nevýhodou je fakt, že je proces přímo závislý na fosilních palivech [42].

Alternativní řešení jsou hledána ve zplyňování biomasy. Zplyňování biomasy se děje pomocí dvou základních metod. U jedné metody dochází ke zplyňování v generátorech s pevným ložem (zplyňování při atmosférickém tlaku) a u druhé metody je biomasa zplyňována ve fluidních generátorech (vyšší tlak, jednotky MPa). Lze také konstatovat, že současné technologie pracují spíše při atmosférickém tlaku, jelikož jsou vyžadována zplyňovací zařízení malých výkonů. Základní chemická rovnice zplyňování biomasy je [44]



Chemická rovnice následné konverze CO na vodík je obdobná jako chemická rovnice konverze uvedená v odstavci zabývající problematikou parciální oxidace.

## 8.6.4 Elektrolýza

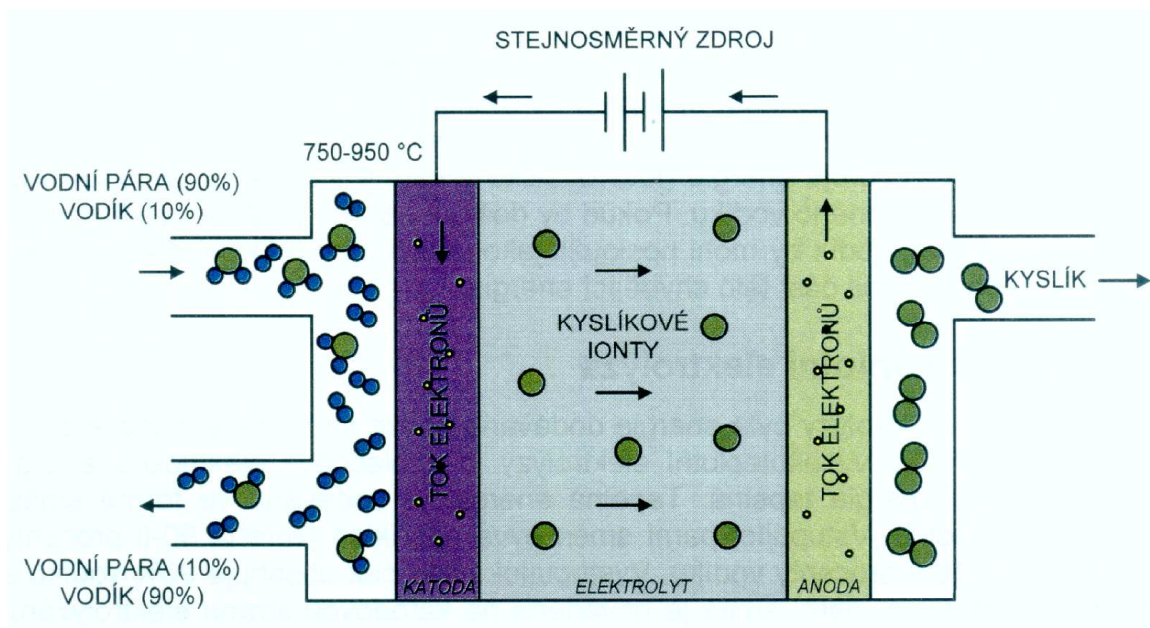
Obecně elektrolýza představuje proces, kdy vlivem průchodu stejnosměrného elektrického proudu vodným roztokem dochází ke štěpení chemické vazby mezi vodíkem a kyslíkem. Dochází tak k pohybu iontů obsažených v elektricky vodivé kapalině. Ionty dle svého náboje putují k opačně nabitým elektrodám za vzniku různých chemických reakcí. Základní rovnice elektrolýzy vycházejí z Faradayových zákonů. Ty konstatují, že elektrický proud procházející elektrolytem, respektive doba jeho působení, jsou přímo úměrné množství vyloučené látky (například vodík). Účinnost elektrolýzy je poměrně vysoká a může dosahovat hodnot blízcím se 92%. Tímto způsobem lze v elektrolyzérch vyrobit velmi čistý vodík, a to i za běžných teplot a tlaků. Kromě elektrolyzéro jsou však nutné i další (pomocné) systémy, které jsou nezbytné při výrobě vodíku touto metodou. Jedná se zejména o různá čerpadla, střídače, usměrňovače, čističky vody a jiné. Výsledná účinnost systému jako celku se pak může pohybovat do 30% [42][45].

V současnosti má zmíněná metoda výroby vodíku minoritní zastoupení a pohybuje se v jednotkách procent. Na druhou stranu, výhoda metody spočívá ve faktu, že potřebujeme pouze zdroje vody a elektrické energie, abychom byli schopni vyrobit velmi čistý vodík. Širší uplatnění by mohla najít jako možný způsob akumulace energie, kdy přebytky elektrické energie vyrobené z výkonově proměnlivých obnovitelných zdrojů energie (fotovoltaické a větrné elektrárny) by byly ukládány ve formě vyrobeného vodíku. Pokud by došlo k náhlým změnám elektrického výkonu v soustavě, vodík by mohl posloužit jako palivo pro vodíkové články, které by byly schopny vyrobit část této chybějící energie.

## 8.6.5 Vysokoteplotní elektrolýza

U klasické elektrolýzy byla energie dodávaná pouze ve formě elektrické energie. Naproti tomu u vysokoteplotní elektrolýzy je společně s elektrickou energií přiváděna ještě energie tepelná. Tepelná energie je dodávána ve formě směsi teplé páry a vodíku. Vstupující parní směs bývá například tvořena 90-ti procenty vodní párou a 10-ti procenty vodíku. Vystupující směs pak obsahuje 90% vodíku a 10% páry. Vstupující parní směs je přiváděna na katodovou stranu elektrolyzéro, odkud poté vystupuje i obohacená (o vodík) parní směs, jak ukazuje následující obrázek 8.20 [42][46].

Parní směs je vedena dále na separátory, kde dojde k oddělení vodíku. Provozní teplota elektrolyzéro, respektive parní směsi může být kolem od 750°C do 950°C a účinnost procesu může dosahovat až 50%. Stupeň obohacení vystupující parní směsi je různý a závisí na parametrech vstupní parní směsi, na konstrukci elektrolyzéro a na celkovém konceptu dané výroby vodíku. Je vidět, že tento zjednodušený popis výroby vodíku nevede k produkci skleníkových plynů. Také je omezena závislost na fosilních palivech, nebude-li se uvažovat jejich případná spotřeba pro výrobu elektrické energie [46].



Obr. 8.20: Zjednodušené schéma vysokoteplotní elektrolýzy

### 8.6.6 Termochemické cykly

Termochemické cykly představují další alternativu, jak být při výrobě vodíku méně závislý na fosilních palivech. Obecný princip těchto cyklů je založen na procesu termochemického štěpení vody. Rozštěpení vody na kyslík a vodík se děje prostřednictvím několika chemických dějů. K realizaci těchto dějů je však potřeba tepelná energie. Zjednodušeně by se dalo říci, že k výrobě vodíku je nutná pouze voda a vysokopotenciální teplo. Jedná se totiž o uzavřené cykly, při kterých jsou ostatní chemické látky během reakcí recyklovány a vstupují poté znovu do výrobního procesu. Koncové výstupní produkty jsou pak vodík, kyslík a také nízkopotenciální teplo. Lze také konstatovat, že s rostoucí teplotou roste i celková účinnost těchto cyklů, která dosahuje několik desítek procent. Mezi nejznámější termochemický cyklus patří siřičito-jodový (takzvaný S-I cyklus). Existují i hybridní termochemické cykly, které kromě tepelné energie využívají i energii elektrickou, například hybridní cyklus kyseliny sírové [40][42].

### 8.6.7 Jiné způsoby výroby

Z hlediska využitelnosti vodíku v energetice byly stručně představeny nejpoužívanější či nejvhodnější metody výroby vodíku. Mezi metody by šly zařadit i další procesy související se zpracováním biomasy, jako je například fotofermentace, anaerobní fermentace či pyrolýza. Existuje také celá řada jiných možností jak vyrobit vodík. V blízké budoucnosti však tyto metody v energetice pravděpodobně širšího uplatnění nedosáhnou (mikrobiální palivové články a jiné).

## 8.7. Skladování vodíku

Obecně jsou na skladovací systém vodíku kladeny zvýšené konstrukční a bezpečnostní požadavky. Vodík spolu se vzduchem tvoří hořlavou a výbušnou směs v poměrně širokém rozsahu koncentrací. Vodík se také vyznačuje velmi malým rozměrem své molekuly, díky



čemuž může snadno proniknout i pevnými materiály. Vodík je navíc bez zápachu a rychlou expanzí může dojít k jeho samovznícení. Zmíněné vlastnosti vodíku a další skutečnosti musí být proto respektovány i při jeho skladování. V dnešní době proto existuje několik způsobů jak vodík uskladnit. Mezi nejčastěji využívané způsoby patří skladování vodíku v plynném skupenství, kdy je vodík stlačen v tlakových nádobách. Vodík může být také nejprve zkapalněn a až poté skladován v tepelně izolovaných nádobách (případně i tlakových tepelných nádobách). Další možností je využití kovových hydridů či adsorpce na povrchu materiálu [43][47][48][49].



Obr. 8.21 Skladování plynného vodíku v tlakových nádobách

### 8.7.1 Plynné skupenství

Skladování vodíku v plynném skupenství představuje energeticky mnohem méně náročný proces oproti skladování v kapalném stavu. Pro uložení plynného vodíku pro stacionární aplikace se využívá tlakové lahve nebo svazku tlakových lahví obr. 8.21. Tyto lahve bývají vyrobeny z chrommolybdenové oceli, respektive jako bezešvé lahve z nízkouhlíkaté nebo legované oceli. Časté provedení lahví je o objemu 50 litrů (vodní objem) s natlakováním 20 MPa, kdy lahev obsahuje necelých 9 m<sup>3</sup> vodíku. Pro samotné stlačení vodíku se používá zejména pístových kompresorů [43][48][49].

V případě, že je vyžadováno větší množství vodíku, jsou jednotlivé lahve pevně spojeny do takzvaného svazku lahví. Jeden svazek je obvykle tvořen dvanácti lahvemi. Zmíněná řešení jsou však vhodnější pro menší aplikace a systémy. Pokud je vyžadováno větší množství vodíku, bývá vodík zpravidla uložen ve velkokapacitních vysokotlakých válcovitých zásobnících přímo v místě jeho spotřeby. Zásobníky mívají pracovní tlak 50 MPa a jejich uložení může být buď horizontální nebo vertikální [43].

Pro mobilní aplikace a systémy je pak možné využít tlakových lahví vyrobených z kompozitních materiálů pokrytých polymerem s objemem až 300 litrů. Existují i alternativní způsoby uskladnění plynného vodíku, a to v podobě podzemních úložišť, jako jsou vytěžené solné doly nebo místa, kde byl těžen zemní plyn [48][49].

## 8.7.2 Kapalné skupenství

Má-li být vodík skladován v kapalném skupenství, je zapotřebí jej ochladit na jeho kondenzační teplotu (přibližně  $-253^{\circ}\text{C}$  při normálním tlaku). Toto nezbytné ochlazení a následná komprese však může představovat až 40% ztrátu energie, která je nakonec v kapalném vodíku uložena. Zkapalnění je tedy energeticky náročný proces a je k němu přistupováno, pokud mají být zajištěny vysoké hodinové spotřeby vodíku. Vysoké nároky jsou kladeny i na použité materiály zásobníků, které musí udržovat tuto nízkou teplotu a minimalizovat tepelné ztráty s okolím. Kapalný vodík je proto uložen do kryogenních zásobníků, které v praxi mohou dosahovat různých objemů. Ze zásobníků je pak čerpán jako plyn pro palivové články [47][48][49].

Nejčastější metodou výroby kapalného vodíku je ta pomocí Claudova procesu. Navíc je zde požadavek na použití čistého vodíku, proto se vodík musí čistit, aby neobsahoval další plyny s rozdílnými teplotami varu, které by při ochlazování ztuhly nebo zkapalněly [47][48][49].

## 8.7.3 Pevné látky

Do této formy skladování jsou v současnosti vkládány naděje do budoucna. Prakticky existují dvě metody jak vodík na pevnou látku navázat. První metoda využívá fyzikálních principů, konkrétně separačního procesu adsorpce, kdy je plyn (vodík) hromaděn na povrchu určité pevné látky (uhlíkaté struktury). Naproti tomu existuje druhá metoda, která využívá chemických principů, kdy je vodík pomocí chemických vazeb přímo vázán do hmoty pevné látky (takzvaná nosná látka). Aby se vodík mohl navázat na daný materiál, musí dojít k chemické reakci mezi vodíkem a materiálem. Během této reakce se uvolňuje teplo a vodík je absorbován do materiálu. Pokud má být vodík následně využit, je potřeba teplo do systému opět dodat. Výhodou metody je, že po navázání vodíku není potřeba vysokých tlaků a nízkých teplot (kryogenních) [47][48].

## 8.7.4 Jiné způsoby skladování

Z hlediska dlouhodobého skladování vodíku je vhodnější vodík převést na některou sloučeninu (metan, amoniak), která se snadněji zkapalňuje. Existují i výzkumy, kdy je vodík uchován v takzvaných vodíkových tabletách. Tablety jsou tvořeny amoniakem, který je vázáný na mořskou sůl a uvolňován pomocí speciálního katalyzátoru [49].

Další variantou je skladování vodíku v metalhydridových materiálech (a nejnověji v nanouhlíkatých materiálech), kdy se vodík interkalací zabudovává do struktury základního materiálu. Výhodou těchto variant je vyšší objemová hustota skladovaného vodíku při nižších provozních tlacích. Nevýhodou jsou vyšší celková váha slitin pro skladování, omezená kapacita materiálů, obtíže při zpětném uvolňování vodíku, tepelný proces a celkové vysoké náklady na tento systém. Příklad metalhydridového úložiště vodíku je uveden na obr. 7, který pojme 910 l a bez dodatečného příslušenství (které řeší tepelný management) trvá plné naplnění 2 dny, vyprázdnění jednotky hodin.



Obr. 8.22 . CL-910 Metal hydride hydrogen storage container

## 8.8 Zajímavosti z oblasti palivových článků

**Mobilní telefony, kapesní počítače, notebooky i fotoaparáty potřebují ke své činnosti stále víc energie. Klasické lithium-iontové baterie již na takovou zátěž nestačí a hledá se nová alternativa. Mohl by se jí stát palivový článek.**

Většina majitelů bezdrátových zařízení se jistě dostala do situace, kdy přístroj vypoví službu a ohlásí, že baterie je vybitá. Například standardní lithium-iontové baterie vydrží zásobit vytížený chytrý telefon mnohdy pouze jeden den. Světové firmy – Toshiba, Motorola, Nokia, Samsung a jiné – již tento problém delší dobu řeší a výsledkem výzkumu se stal palivový článek. K získání potřebné elektrické energie využívá vodík obsažený v metanolu.

### 8.8.1 Ve vodíku je síla

Palivový článek je podobný klasickému akumulátoru s možností opětovného nabití. Jediný rozdíl je ten, že palivové články jsou schopny vyrábět energii tak dlouho, dokud mají zajištěn přísun reagujících směsí – paliva. Podstata je známá již delší dobu, ale až v současnosti se začíná uvažovat o jejím využití i v oblasti mobilních technologií.

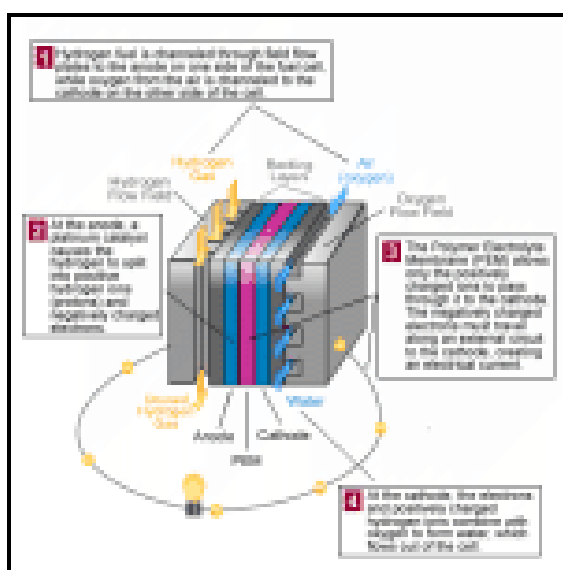
Vědci zjistili, že nejlepším palivem pro tento typ článků je použití kombinace vodíku a kyslíku. Ovšem tato směs samotná není pro mobilní telefony přijatelná z důvodu nedostačujícího uskladnění vodíku, proto musel být získáván odjinud.

Vhodným zdrojem vodíku se zdál být metanol, ale i zde se vyskytly problémy kvůli velkému teplu, které vznikalo při výrobě energie. Řešením se na určitou dobu stal tzv. přímý

metanolový palivový článek (direct methanol fuel cells, DMFC). U něj probíhá reakce při pokojové teplotě. Avšak tato myšlenka, byť s dobrými výsledky, byla použitelná jen omezeně. Hlavně kvůli produkci oxidu uhličitého při samotné výrobě elektrické energie a velkým rozměrům, které by nebylo možné zmenšit pro potřeby mobilních zařízení.

## 8.8.2 Energie na dlouhou dobu

Ve světle předchozích problémů pracovala japonská [společnost NTT](#) (Nippon Telegraph and Telephone Corporation) na vývoji nového palivového článku, který také využívá metanolu jako zdroje, ale vedlejší efekty DMFC jsou již eliminovány. Na konci výzkumného procesu je zařízení PEFC (polymer-electrolyte fuel cell), které spojuje dohromady v jeden celek jednotku pro výrobu elektrické energie a zásobník na metanol s elektrickými obvody.



obr. 8.23 Schéma prototypu palivového článku systému PEFC

Tento palivový článek je už reálně použitelný pro mobilní zařízení, protože představuje lepší řešení pro výrobu elektrické energie než DMFC. Doba volání s běžným telefonem by pak měla dosáhnout až 9 hodin. S vnějšími rozměry  $40 \times 80 \times 13$  mm a hmotností 104 g se palivový článek stal vhodným kandidátem pro zabudování do přenosných přístrojů včetně mobilních telefonů, digitálních kamer a notebooků.

Na reálné využití si ale budeme muset ještě nějakou dobu počkat. Výrobcům se i přes velkou snahu a nově použité technologie nepovedlo vytvořit produkt, který by nadchnul širokou veřejnost. I když se vývojářům z NTT podařilo zmenšit velikost baterie na úroveň, která je již akceptovatelná, přece jen to není výsledek, který by každý z nás očekával, a mobilní telefon z takovým článkem by byl spíše na obtíž.

PEFC dokáže z vodíku nebo látek obsahujících vodík (metanol) spolu s kyslíkem vyrobit elektrickou energii. Oproti klasickým zdrojům, které jsou často ekologicky závadné, vzniká u palivových článků jako vedlejší produkt pouze teplo a voda (resp. vodní pára). Jedna buňka se skládá z [polymer-elektrolytické membrány \(PEM\)](#) sevřené mezi anodu a katodu a propustných destiček, které to vše obklopují. Membrána má schopnost díky své stavbě pohltit elektricky nabitě částice, v tomto případě protony, a elektrony jsou pak použity na vedení

elektrického proudu. Anoda je vyrobena většinou s platino-uhlíkové směsí a má za úkol dělit molekuly vodíku na protony a elektrony. Katoda má oproti tomu opačnou funkci. Redukuje protony a elektrony na neutrální částice. Destičky poté pracují na propouštění jednotlivých částic k elektrodám, dále odvádějí vzniklé teplo a vodu pryč z článku a zajišťují přenos elektronů na katodu po vnějším elektrickém obvodu.

Vlastní výroba energie probíhá tak, že se molekula vodíku rozdělí na elektrony a protony. Protony jsou vedeny přes membránu ke katodě a elektrony po vnějším okruhu. Na straně katody se poté protony a elektrony spojí s molekulami kyslíku a jsou odváděny z článku ven.

Jeden takový palivový článek je schopen produkovat přibližně 1,16 V, proto se články shlukují podle potřeby do větších celků. Jejich výdrž je oproti běžným bateriím asi třikrát větší.

Přes prvotní euforii z nového objevu začaly na povrch vyplouvat další překážky spojené s používáním palivových článků v mobilních zařízeních. Klasickou baterii Li-ion lze v současné době i přes její krátkou životnost dobít relativně na kterémkoli místě díky rozšířené elektrické síti. Ovšem použijeme-li metanolem plněný palivový článek PEFC, musíme se spolehnout na přichystanou zásobu.

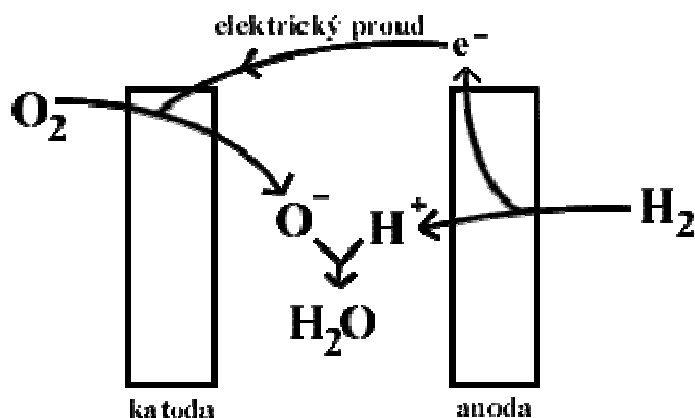
Metanol se může ve většině zemí prodávat pouze na speciální povolení a v obchodech k tomu určených, protože se jedná o hořlavou látku. S tím je spojena další nepříjemnost. V souvislosti se zvýšenou ochranou proti terorismu jsou zaváděna bezpečnostní opatření také na letištích. Je zakázáno brát si s sebou do letadla sprej nebo zapalovač. Stejně tak by dopadl i mobilní telefon s palivovým článkem, který také obsahuje nebezpečnou látku, nemluvě o dopravě vlastního metanolu po světě. V cestě úspěchu palivovému článku stojí v některých zemích také zákony a legislativa. Tomuto omezení by měla zabránit připravovaná standardizace palivových článků a určení přesného postupu výroby.

Z těchto důvodů někteří výrobci mobilních telefonů, např. Nokia, zpomalili vývoj palivových článků. Toto omezení potrvá podle zástupce Nokie [Mattí Maskaliho](#) několik dalších let. Ale jak Nokia, tak ostatní světové společnosti nechávají otázku použití palivových článků otevřenou do doby, než budou vyřešeny problémy spojené s bezpečným používáním metanolu.

Více na: <http://www.mobilmania.cz/clanky/palivove-clanky-energeticka-spasa-pro-mobily/sc-3-a>  
1109746/default.aspx#utm\_medium=selfpromo&utm\_source=mobilmania&utm\_campaign=c  
opylink

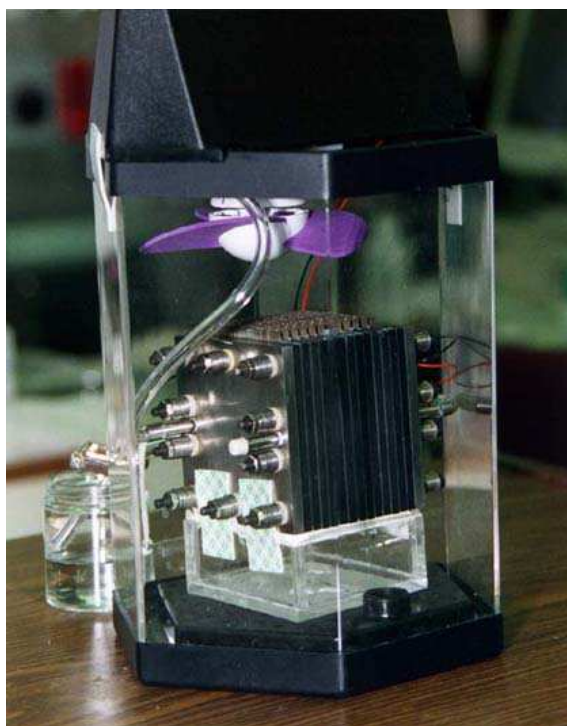
### 8.8.3 Příklady realizace palivových článků

Palivový článek je zdrojem proudu, který v něm vzniká elektrochemickou reakcí. Na rozdíl od nám všem známe baterie se do něj reakční látky přivádějí a odpady odvádějí neustále, takže na rozdíl od baterie je vlastně nevyčerpatelný. Přestože existuje mnoho různých typů, následující schéma tzv. vodíkového palivového článku nám pomůže pochopit, jak funguje:



obr.8.24 Schematické znázornění principu činnosti palivového článku

Palivo (vodík  $H_2$ ) se přivádí na kladnou elektrodu (anodu), kde se oxiduje (ztrácí elektron). Kyslík  $O_2$  (okysličovadlo) přichází na elektrodu zápornou (katodu) a podléhá tam redukci (přijímá elektron). V elektrolytu mezi oběma elektrodami se reakční produkty mísí a vzniká voda  $H_2O$ .



Obr.8.25 Model palivového článku

Místo vodíku, který je nebezpečný svou třaskavostí, můžeme použít i jiné palivo, např. methanol, oxid uhelnatý  $CO$ , uhlovodíky (propan, různé druhy nafty a benzínu, zemní plyn), svítiplyn, bioplyn, plyn uvolňující se ze skládek. Dokonce se podařilo vyvinout i palivový článek spalující přímo uhlí. Protože práce vědců z americké Laboratoře Lawrence Livermora, kterým se podařilo zatím v laboratorních podmínkách otestovat palivový článek přeměňující přímo uhlí na elektřinu, může představovat velmi důležitý mezník ve vývoji energetiky, zastavíme se u ní několika slovy. Uhlí rozemleté na zrnka o velikosti do 1 mikrometru se

smísí za teploty 750 až 850°C s roztaveným uhličitánem lithným, sodným nebo draselným. Pak již vše probíhá standardním způsobem podle výše uvedeného schématu: vzdušný kyslík reaguje s uhlíkem na oxid uhličitý a energie se uvolňuje ve formě elektřiny.

Přestože známe řadu různých typů palivových článků, fungují všechny podle popsaneho principu. Jde vlastně o jakési regulované hoření. Smísíme-li vodík s kyslíkem, získáme třaskavou směs, která exploduje za vzniku vody. Energie se uvolní ve formě tepla. Ve vodíkovém palivovém článku dochází k téže reakci, produktem je rovněž voda, ale energie se uvolní jako elektřina.

#### 8.8.4 Výhody a problémy

Velkou výhodou palivového článku je, že vyrábí elektřinu z paliva jaksí přímo, bez mezistupně tepelné elektrárny, takže emise jsou nižší a účinnost vyšší. Dosahuje až 70%, zatímco standardně dosahujeme při přeměně uhlí na elektřinu 40%. Proč potom místo elektráren nebudujeme gigantické palivové články? Prostě to neumíme. Palivový článek je dosti komplikované zařízení pracující za vysoké teploty (podle typu od 150 do 1200°C), takže nároky na elektrodové materiály i vlastní elektrolyt jsou vysoké. Jako elektrolyty se používají např. iontoměničové membrány či vodivé keramické materiály, tedy dosti drahé materiály anebo kyselina fosforečná, hydroxid sodný či roztavené uhličitany alkalických kovů, což jsou pro změnu látky velmi agresivní. Právě tato náročnost způsobila, že po počátečním nadšení v 60. letech dvacátého století se palivové články kromě kosmického programu významněji neuplatnily.

#### 8.8.5 Kde se uplatní?

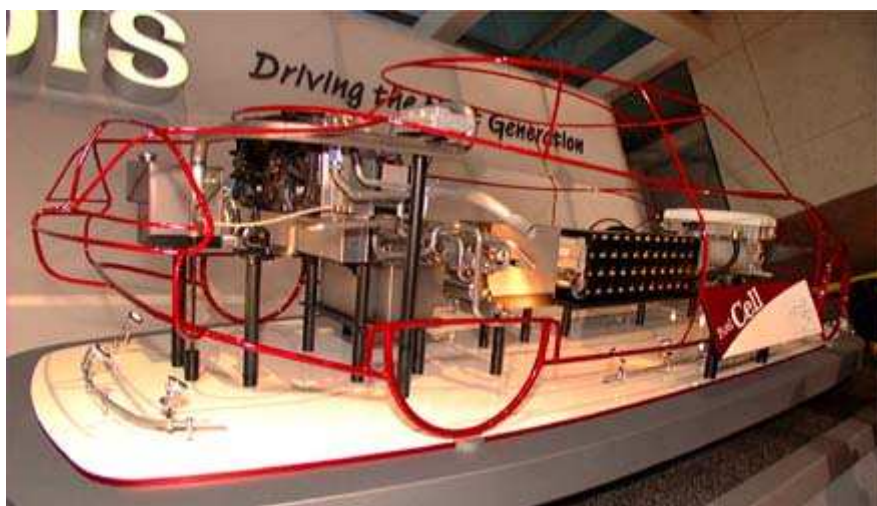
Přestože byl vynalezen již ve století devatenáctém, uplatnil se až v americkém kosmickém programu v šedesátých letech minulého století, kdy se NASA po krátkém období váhání mezi jaderným reaktorem a palivovým článkem dala přednost poslední jmenovanému. Konkrétně v programu Apollo se využíval pro výrobu elektřiny vodíkový tzv. alkalický palivový článek s roztokem hydroxidu draselného KOH jako elektrolytem. Zájem pak opět poklesl, když se ukázalo, že rozsáhlejší využití bylo nad možnostmi tehdejší technologie.

V uplynulých třiceti letech se však vývoj nezastavil, objevily se nové materiály i koncepce a posunuly se i naše priority - nyní klademe na ochranu prostředí mnohem větší důraz než tehdy. Prožíváme proto jakousi renesanci palivových článků, které se stále více uplatňují v mnoha oblastech. Po světě stojí na takových 200 zařízení. Slouží např. jako záložní jednotky tam, kde by výpadek sítě mohl způsobit vážné problémy - např. v nemocnicích či armádních zařízeních. Využívají se na velmi odlehlých místech, kam je jednodušší dopravit palivo, nežli natáhnout kabel. Možná začínají konkurovat i elektrárnám. Na následující obrázku vidíme palivový článek o výkonu 2 MW instalovaný v Santa Claře v Kalifornii. Jde o nejnávýkonnější instalovanou jednotku na světě:



**obr.8.26 Palivový článek o výkonu 2 MW instalovaný v Santa Claře v Kalifornii**

Prakticky každý významnější výrobce automobilů pracuje na projektu elektromobilu napájeného palivových článkem. Zdá se, že jde o mnohem slibnější koncept než klasický elektromobil s akumulátorem, protože odpadá zdlouhavé nabíjení a nutná změna infrastruktury není tak rozsáhlá. Konceptu firmy General Motors vidíme na následujícím obrázku:



**8.27 Model palivového článku firmy General Motors**

O stále rostoucím významu palivových článků svědčí i to, že americká administrativa přehodnotila svůj přístup k vývoji automobilů a prostředky, které vynakládala na vývoj automobilů s co největším dojezdem nyní převedla na projekty vozidel s palivovými články. Financování rozvoje nezůstává pouze na bedrech státu. Protože trh s palivovými články představuje nadějně a dynamicky se rozvíjející obchodní odvětví, tři přední světové firmy,



Royal Dutch/Shell, Mitsubishi Corp a britská chemička Johnson Matthey založili vkladem 100 milionů USD investiční fond, pojmenovaný Conduit, který bude investovat do nadějných projektů spojených s komercializací palivových článků v Evropě a Severní Americe.

Samozřejmě není nová koncepce pohonu omezena jen na osobní automobily, ale můžeme se s ní setkat i v hromadné dopravě. Autobusy s palivovými články přepravují cestující již ulicemi několika měst, např. Chicaga.

Kromě jednotek pro pohon automobilů je na trhu k dispozici řada ještě menších, např. pro napájení počítačů, videokamer, mobilních telefonů. Na obrázku vidíme palivový článek pro napájení dopravní signalizace:



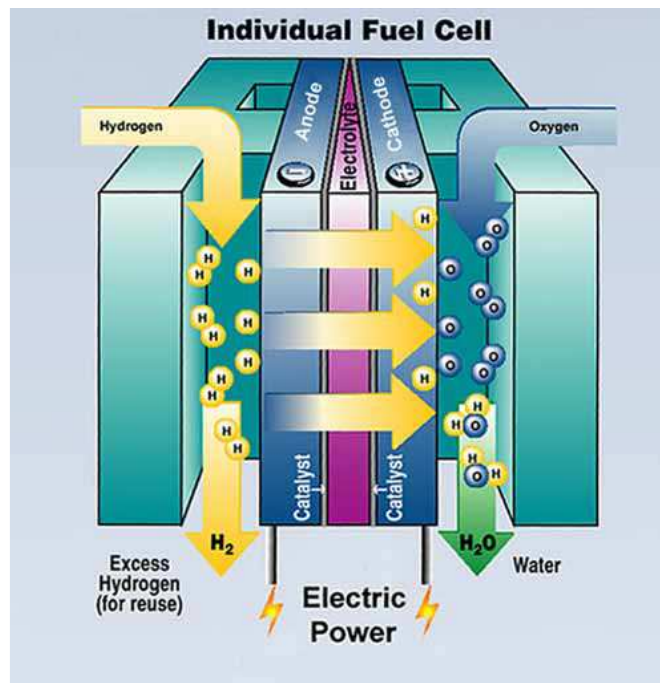
**8.28 Palivový článek pro napájení dopravní signalizace**

Za zmínku stojí využití palivových článků na skládkách, kde mohou spalovat uvolňující se plyny a kromě výroby elektřiny i přispívat k lepšímu prostředí. V současné době běží několik testovacích jednotek a připravuje se rozsáhlý program instalace těchto zařízení na 150 skládkách po celých Spojených státech. Palivové články jsou zkrátka užitečná zařízení a určitě se s nimi budeme setkávat stále častěji.

Palivový článek je elektrochemický zdroj proudu, ve kterém je energie získávána elektrochemickou oxidací paliva na záporné elektrodě a redukcí kyslíku na kladné elektrodě. Při této elektrochemické reakci se uvolňují volné elektrony na anodě a spotřebovávají se na katodě, čímž vzniká na článku elektrické napětí. Rozdíl mezi palivovým článkem a akumulátorem (baterií) je ten, že dodává elektrickou energii tak dlouho, dokud má přísun paliva.

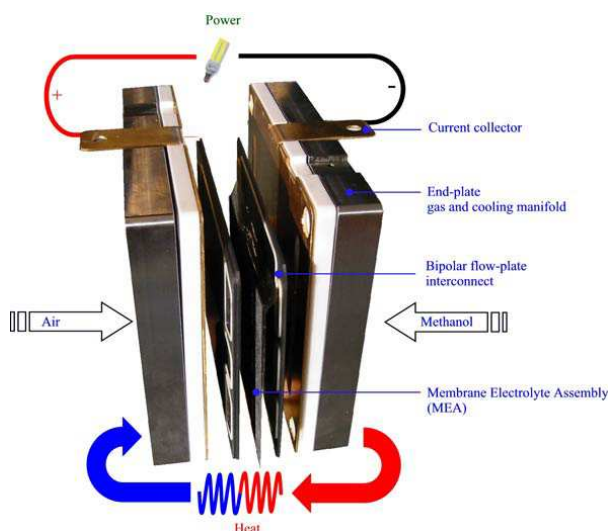
## 8.9 Přehled technologií palivových článků

Palivových článků existuje více typů. Liší se chemickým složením elektrolytu, provozními teplotami a druhem spalovaného paliva. Nízkoteplotní palivové články využívají kyslík (většinou ze vzduchu) a jako palivo jim slouží vodík nebo methanol. Vysokoteplotní články mohou spalovat i některá konvenční uhlovodíková paliva. Vylepšení technologie o které zde budeme referovat se týká pouze nízkoteplotního článku s polymerním elektrolytem, v němž se spaluje metanol. V odborné literatuře se pro tento typ článku vžila zkratka **DMFC** (Direct Methanol Fuel Cells).



obr.29 Schéma vodíkového palivového článku

K pochopení jak palivový článek funguje je nejsnazší použít příklad článku s polymerní membránou, kde palivem je vodík. Tento článek se skládá ze dvou elektrod, na jejichž povrchu se nachází slabá vrstva uhlíku obsahující malé množství platiny, která zde slouží jako katalyzátor. Elektrody jsou od sebe odděleny tenkou polymerní membránou, která propouští kladně nabitě ionty (protony). Vodík je přiváděn na anodu. Tam při styku s katalyzátorem dochází k jeho disociaci na kladné ionty a elektrony. Protony se polymerní vrstvou proderou, ale elektrony musí udělat kolečko přes vnější okruh. Takto vzniklý proud lze využít na provoz různých přístrojů. Na katodě pak sloučením dvou protonů - kladně nabitých vodíkových iontů, dvou elektronů a atomu kyslíku vznikne voda.



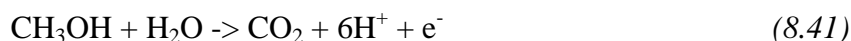
obr.8.30 Schéma metanolového palivového článku

U palivového článku na metanol (DMFC) se na anodě oxiduje metanol. Na rozdíl od vodíku má tento děj několik reakčních mezistupňů. Ty rychlost reakce zpomalují a výsledkem je, že tento článek má od výše zmíněného vodíkového, nižší napětí. V praxi to funguje tak, že se k anodě nepřivádí jen metanol, ale metanol ředěný vodou. Při procesu jeho oxidace se odpoutávají elektrony a ty jako proud tečou vodičem na katodu. Kladné ionty se propasírují přes iontoměničovou membránu. Pro tento proces je charakteristický vznik oxidu uhličitého.

Palivo:



Anoda:



Katoda:

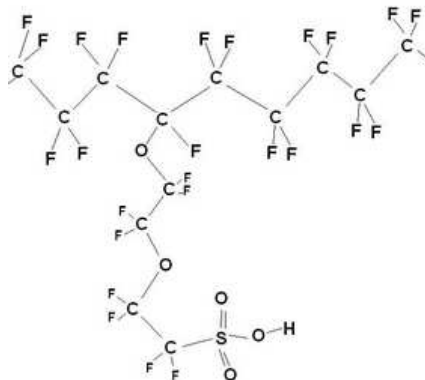


Celková reakce:



Obr. 8.31 Plnění metanolového palivového článku zabudovaného v MP3 přehrávači firmy Toshiba

Paula T. Hammondová, vedoucí výzkumného týmu na MIT, tvrdí, že se jim podařilo připravit materiál, který nahradí tradiční membrány používané v palivových článcích. K takovému tvrzení má v rukávu několik trumfů. Materiál vyvinutý v MIT je totiž levnější a přitom je schopen z článku dostat více energie. Podle Hammondové to ale ještě není všechno. Jejich materiál se prý uplatní i v dalších elektrochemických systémech, například v obyčejných bateriích.



**obr. 8.32 Nafion. Tento tetrafluoretylenový Nafion.**

Tento tetrafluoretylenový kopolymer je základem nejpoužívanějších membrán v palivových článcích. Nejedná se přitom o horkou novinku, ale o polymerní protonový vodič, který objevil Walther Grot již v šedesátých letech minulého století.

Starší typy metanolových palivových článků jsou již na trhu. Jejich užití je ale omezené. Důvodů je několik. Mezi ty hlavní patří fakt, že materiál, který se používá na rozvrstvení elektrolytu mezi elektrodami je drahý. Ještě důležitější komplikací je, že materiál, který se k tomu používá (nazývá se Nafion) je pro metanol prostupný. Tím dochází k jeho ztrátám únikem přes vnitřní struktury článku. Takto ztracené palivo nemůže být na el. proud využito a účinnost zařízení tím klesá.

Relativně novou metodou, při které výsledný film vzniká kladením jednotlivých vrstev nového materiálu na sebe vědci vytvořili alternativu dosud používané membráně Nafion.

Výhodou nově vyvinutého materiálu je jeho možnost „vyladit“ strukturu filmu s přesností několika málo nanometrů. Výsledkem je malá propustnost takové vrstvy pro metanol, přitom je údajně zachována její vodivost (schopnost převádět protony) a to na úrovni, kterou vykazuje membrána Nafion.



**Obr. 8.33 Membrána palivových článků**

*Nahradit by jej měla membrána, která zvyšuje účinnost palivových článků o polovinu. Odborníci této látky prorokují uplatnění i v dalších oblastech. Její složení vědci zatím tají. (Kredit: Avni Argun a Nathan Ashcraft, MIT)*

Ze své kuchyně američtí vědci nezveřejnili z čeho novou membránu dělají. Zveřejnili jen několik výsledků z jejich pokusů. Například ten, když jejich novým materiálem pokryli klasickou membránu z Nafionu. Poté takto vylepšený palivový článek dosáhl vyšší kapacity o více než 50%.

Vědci předpokládají, že jejich nový materiál zcela nahradí drahý Nafion. Práce již běží a výsledkem má být levný film konzistencí připomínající plastický sáček. Na tyto pokusy již vědci získali sponzora. Je jím firma DuPont. Kromě toho další vylepšování membrány podpořil ze svého rozpočtu stát (udělením grantu). Do třetice přispěl finančními prostředky i jejich mateřský výzkumný ústav (MIT). Proč tolik zájmu? Inu proto, že se očekává komerční úspěch a to nejen v oblasti palivových článků. Želízkem v ohni má být totiž i využití této membrány ve fotovoltice.

**Pramen:** [Massachusetts Institute of Technology](#)

## 8.10 . Akumulace energie z OZE - vodíkové hospodářství

Díky cenovým výkyvům na trhu ropných produktů, omezeným zásobám fosilních paliv, globálnímu oteplování a lokálnímu znečištění, geopolitickým tlakům a růstu spotřeby energie se důležitějšími než kdy dříve v historii stávají obnovitelné zdroje energie. K překonání variability výkonu větrných a fotovoltických elektráren je kromě přesunu spotřeby do období jejího dostatku možno vyráběnou energii uskladnit. Elektrická energie může být uskladněna pouze tehdy, jestliže je převedena na jiné formy energie.

### 8.10.1 ÚVOD

Díky cenovým výkyvům na trhu ropných produktů, omezeným zásobám fosilních paliv, globálnímu oteplování a lokálnímu znečištění, geopolitickým tlakům a růstu spotřeby energie se důležitějšími než kdy dříve v historii stávají obnovitelné zdroje energie a efektivnější využívání fosilních paliv. Využívání obnovitelných zdrojů energie se jeví jako perspektivní varianta, která však má minimálně dvě velké úskalí: (i) kapitálové náklady, (ii) proměnlivý výkon při výrobě elektrické energie. U větrné a solární energie se množství produkované energie mění s ročním obdobím, měsícem, dnem, hodinou, atd. [50, 51]

K překonání problému proměnlivosti výkonu je kromě přesunu spotřeby možno vyráběnou energii uskladnit. Elektrická energie může být uskladněna pouze tehdy, jestliže je převedena na jiné formy energie, jako jsou chemická energie akumulátoru, kinetická energie setrvačnicku, elektrostatická energie superkapacitoru atd [50, 51]. Vodík se pro roli úložiště energie hodí výborně, protože je to jedno z nejučinnějších, nejčistších a nejlehčích paliv, ale na druhou stranu se v přírodě volně nevyskytuje a musí být vyroben z primárních zdrojů energie.

Každá z možností skladování energie má nějaké výhody a nevýhody, v závislosti na době skladování, provozních podmínkách, měrné hustotě energie, materiálu, rychlosti

samovybíjení, účinnosti, nákladech, atd. Pro krátkodobé skladování jsou vhodné akumulátory, stlačený vzduch, setrvačnick, superkapacity.

Možnosti vodíku ve srovnání s jinými úložišti energie se zdají být výhodnější, především z důvodu vysoké účinnosti konverze vodík/elektrina a minimálního vlivu na životní prostředí [52]. Pokud je vodík vyroben z obnovitelných zdrojů energie a používán v palivových článcích, tak výsledné produkty jsou pouze teplo a voda, a proto lze říci, že vodík je ekologicky nezávadným palivem.

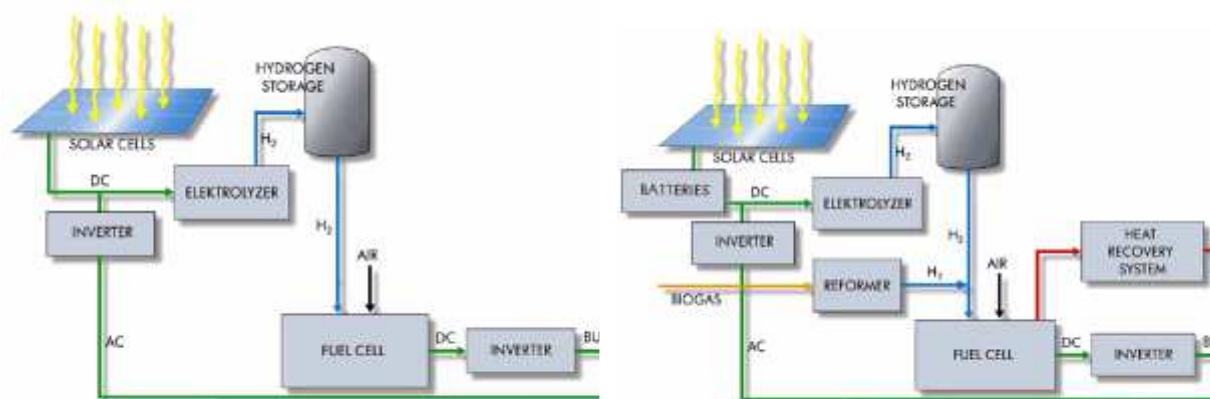
Koncept vodíkového hospodářství (energetický systém založený na rozsáhlém využití vodíku jako úložiště energie a dopravního média), se objevil v první polovině 70. let. Výsledkem výzkumů za posledních třicet pět roků jsou vývojové a demonstrační projekty vysokých škol, výzkumných ústavů i soukromých subjektů [53].

V současné době je vodík nejčastěji používán jako surovina při chemické výrobě čpavku a ropné rafinaci v objemu 400-500 miliard Nm<sup>3</sup>/rok. Přibližně 99% vodíku se vyrábí z fosilních paliv, především zemního plynu. Celosvětová roční produkce vodíku je přibližně 50 milionů tun, což představuje 2% spotřeby energie ve světě [52]. Současná cena vodíku je stále vysoká, 2 USD/kgH<sub>2</sub> z fosilních paliv a 7 USD/kgH<sub>2</sub> při výrobě "solárního" vodíku pomocí fotovoltaiky a elektrolýzy vody. US Department of Energy [54] však očekává, že do roku 2015 klesne cena vodíku na zhruba 1,4 USD/kgH<sub>2</sub> z fosilních paliv a 4 USD/kgH<sub>2</sub> pro "solární" vodík.

### 8.10.2 . Hybridní systém FV/VODÍK

Ve světě existuje množství hybridních systémů s kombinací fotovoltaika/ elektrolyzér/ úložiště vodíku palivový článek. Tyto systémy mohou být připojeny do energetické sítě, nebo pracovat v nezávislých ostrovních systémech. V těchto systémech bývá často používán akumulátor jako krátkodobé úložiště energie, nebo bioplyn jako druhé palivo pro palivový článek.

Typický příklad hybridního systému s připojením do sítě je na Obr. 8.34



Obr. 8.34. schéma základního a rozšířeného hybridního systému FV/elektrolyzér/vodík/palivový článek [59]

### 8.10.3 Subsystem zajišťující elektrolýzu

Tento subsystem je klíčem k funkčnosti celého systému. Musí vodík jak generovat, tak jej dodávat v požadovaném tlaku, aby mohl být účinně skladován.

V současné době je většina komerčních elektrolyzérů s kapalným zásaditým elektrolytem na střídavý (AC) proud. To umožňuje pro výrobu vodíku použití elektrické sítě nebo jiného energetického systému. Nicméně v tomto případě hybridní energetický systém potřebuje DC-AC měnič. Je-li elektrolyzér stejnosměrného typu (DC), může být spojen s fotovoltaickými panely přímo, nebo přes DC-DC měnič, pomocí kterého lze získat vhodné napětí pro elektrolyzér. V malých systémech, může být elektrolyzér spojen přímo s fotovoltaickými panely, ale při přímém způsobu spojení je velmi obtížné optimalizovat výkonové charakteristiky a pracovní body.

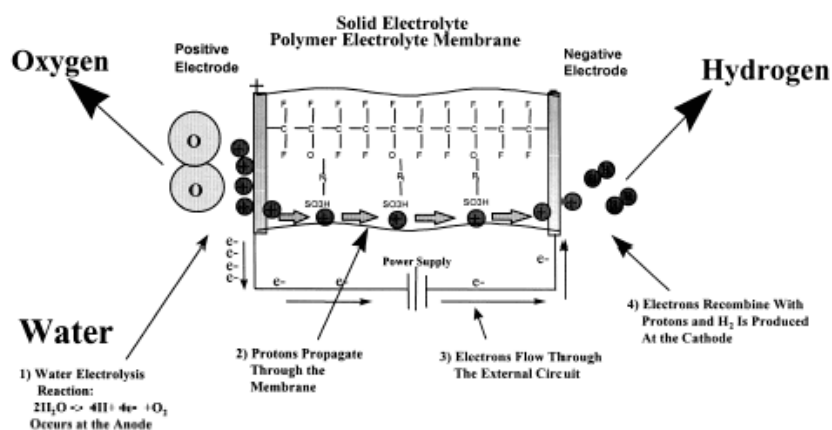


**Obr. 35. Příklad vysokotlakého AC alkalického elektrolyzéro Hydrogenics, 10bar, 15Nm<sup>3</sup>/h, 120kW, [60]**

Velký technologický pokrok byl v posledních dvou desetiletích uskutečněn v oblasti PEM (Polymer Electrolyte Membrane) elektrolyzérů, které jsou nyní komerčně k dispozici při tlacích vodíku vhodných k dalšímu skladování [56]. PEM elektrolyzéry byly poprvé vyvinuty v 70. letech a byly nejdříve používány ve vojenském a leteckém průmyslu k zajištění podpory životních funkcí (k výrobě kyslíku na palubě jaderných ponorek, ke zvyšování tlaku kyslíku na palubě letadel a k tvorbě kyslíku na palubě mezinárodní vesmírné stanice).

Funkce PEM elektrolyzéro je ukázána na obr. 8.36. Voda je přiváděna k anodě, kde se elektrolyticky rozloží na kyslík, protony, a elektrony. Atomy kyslíku se na povrchu elektrody spojují v plynný O<sub>2</sub>, zatímco protony prostupují přes membránu. Elektrony, pro které je membrána nepropustná, procházejí vnějším obvodem. Na katodě se protony spojují s elektrony a vyvíjí se plynný vodík. Používá se elektrolyt v pevné fázi, nedochází tedy ke kontaminaci plynů, či materiálů systému kyselinou, nebo zásadou. Pevný elektrolyt také umožňuje tvorbu plynů přímo daného tlaku. Typické články mohou generovat vodík při tlaku až do cca 15 bar bez kompresoru. Je jen potřeba zvýšit napětí na elektrolyzéro asi o 30 mV na

dekádu vzrůstu tlaku (při přetlaku 1 bar o 0,030 V/článek, při přetlaku 10 bar o 0,60 V/článek).



Obr. 8.36 PEM elektrolyzér [55]

### 8.10.4 Subsystem palivového článku – doplnění

Palivový článek je jeden z moderních elektrochemických zdrojů proudu, který umožňuje přímou konverzi energie chemické na elektrickou. Výhodou palivového článku je skutečnost, že elektrody nevstupují do chemické reakce, tudíž nedochází provozem článku ke strukturálním změnám elektrod a článek má teoreticky nekonečnou životnost. Aktivní látky jsou k elektrodám přiváděny z vnějšku a doba činnosti závisí pouze na přivádění reaktantů. Nevýhodou palivových článků je pomalá reakce na změnu zátěže.

Podle složení a skupenství elektrolytu rozeznáváme pět typů palivových článků, přičemž tři z nich jsou ve fázi komerční dostupnosti.

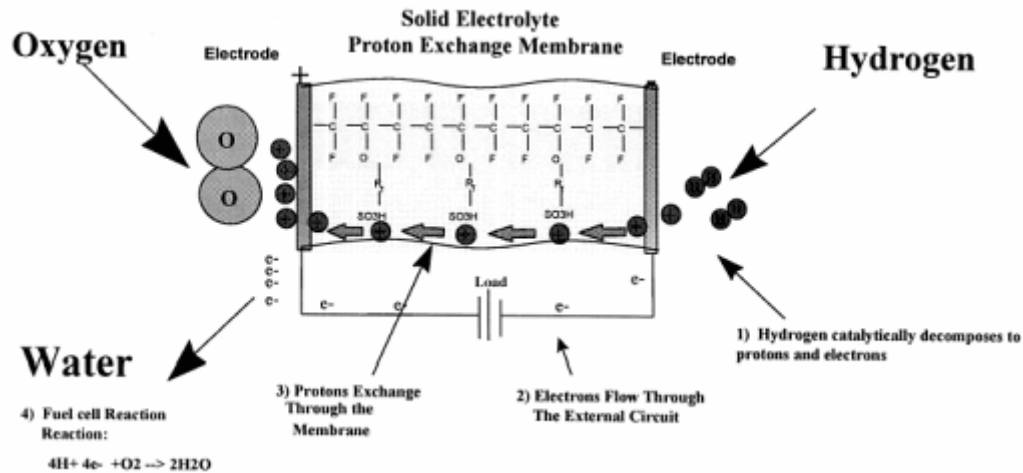
**Palivový článek s vodným roztokem hydroxidu** (Alkaline Fuel Cells = AFC) je nejstarším z nich, byl vyvinut v 60. letech v projektech vesmírných letů NASA, masového uplatnění se dočkal v projektu Apollo. Jedná se o nízkoteplotní systém, který pracuje až do 90°C. Využívá kapalnou alkalickou elektrolyt (KOH, nebo NaOH), který se vyznačuje rychlejší kinetikou reakcí a možností použití neplatíkových katalyzátorů. Výhodou tohoto systému je spolehlivost a nižší cena v porovnání s ostatními palivovými články. Nevýhodou je kapalnou elektrolyt a citlivost na oxid uhličitý, který reaguje s alkalickým elektrolytem za vzniku karbonátů.

Komerčně úspěšný nízkoteplotní je **PEM palivový článek** (Proton Exchange Membrane). Schematické znázornění PEM palivového článku je uvedeno na Obr. 37. Při reakci palivového článku je palivo (vodík a kyslík, resp. vzduch) dodáváno k elektrodám, vytváří se elektrická energie, teplo a voda jako reakční produkt. Výhodou PEM palivového článku je skutečnost, že elektrolyt je v pevné fázi (Polymerní iontoměničová membrána), nehrozí tedy možnost vylití při poruše, či neodborné manipulaci. Elektrolyt je silná kyselina, nevadí tedy přítomnost vzdušného CO<sub>2</sub>, nicméně jedná se o vysoce korozi prostředí, kde koroze obecných kovů produkuje ionty, které blokují membránu. Proto je možné použití pouze platiny a na pouzdra článků se používá např. pozlacený titan.

I když obrázky 8.36. a 8.37. ukazují na vysoký stupeň podobnosti reakcí u elektrolýzy a u palivových článků, v praktických člancích vznikají problémy týkající se reverzibility elektrod a vodního hospodářství. Katalyzátory nesmí být ovlivněny směrem reakce a voda musí být článkům dodávána v režimu elektrolýzy a naopak odstraňována v režimu palivových článků, jinak by docházelo k zaplavení článků s následným kolapsem.



O vývoji PEM palivových článků bylo již mnoho publikováno, nicméně musíme si uvědomit, že úspěšnost tohoto systému je dána pokrokem ve výzkumu a vývoji membrány (doposud jediná komerčně úspěšná membrána NAFION), katalyzátoru, struktury článku, atd. Tyto PEM palivové články vodík-vzduch jsou v hledáčku mnoha výzkumných týmů s cílem dosáhnout potřebných technologických parametrů s cenou pod 500 USD/kW pro stacionární aplikace.



Obr. 8. 37. PEM palivový článek [55]

Třetím typem je palivový článek s vodným roztokem kyseliny fosforečné  $H_3PO_4$  (Phosphoric Acid Fuel Cells = PAFC) Jedná se opět o kyselé pracovní prostředí, kdy tedy nevadí přítomnost  $CO_2$  v přiváděném vzduchu. Kyselina fosforečná však má za pokojové teploty vyšší viskozitu, poměrně pomalou kinetiku katodové reakce a nízkou iontovou vodivost kyseliny fosforečné. Tato nevýhoda zaniká při vyšších teplotách, proto tento typ palivového článku patří mezi středněteplotní, s provozní teplotou 180-210°C. Příkladem palivového článku s vodným roztokem  $H_3PO_4$  je 100 kW Fuji-Electric - viz obr. 8.38.



Obr. 8.38 . 200kW jednotka PC25 [61]

## 8.10.5 Subsystem skladování vodíku

Zatímco elektrolýza je klíčem k funkčnosti celého systému, efektivní uchování vodíku je klíčem k praktické implementaci. Chceme-li dosáhnout jak technického tak obchodního úspěchu, je nutné, aby způsob skladování vodíku kombinoval náklady, životnost, montáž a další faktory v takové míře, která je přijatelná pro danou aplikaci.

Vodík je možné skladovat buď jako plyn nebo jako kapalinu. V současné době je nejběžnější formou skladování stlačeného vodíku v tlakových lahvích. Ty jsou široce dostupné v průmyslu technických plynů. Bohužel měrná hustota energie tohoto skladovacího média je nízká. Je zřejmé, že při použitím vyšším tlaku vzrůstají náklady a zvyšují se požadavky na bezpečnost.



Obr. 8.39 Tlakové lahve společnosti Linde Gas a.s.

Další variantou je skladování vodíku v metalhydridových materiálech (a nejnověji v nanouhlíkatých materiálech), kdy se vodík interkalací zabudovává do struktury základního materiálu. Výhodou těchto variant je vyšší objemová hustota skladovaného vodíku při nižších provozních tlacích. Nevýhodou jsou vyšší celková váha slitin pro skladování, omezená kapacita materiálů, obtíže při zpětném uvolňování vodíku, tepelný proces a celkové vysoké náklady na tento systém. Příklad metalhydridového úložiště vodíku je uveden na obr. 8.40, který pojme 910 l a bez dodatečného příslušenství (které řeší tepelný management) trvá plné naplnění 2 dny, vyprázdnění jednotky hodin.



Obr. 8.40 . CL-910 Metal hydride hydrogen storage container [62]

Tabulka 8.3 shrnuje základní hodnocení čtyř možností skladování vodíku od nízkotlakých nádrží až po moderní uhlíkaté a metalhydridové materiály.

Vlastnost	Nízkotlaké nádoby	Vysokotlaké nádoby	Uhlíkové nanotrubičky	Metalhydridy
Objem	Vysoký	Střední	Nízký	Nízký
Hmotnost	Střední	Střední	Nízký	Střední
Cena	Nízký	Nízký, kompresor	?	Vysoký, snižování
Životnost	20+	20+	?	?
Teplotní efekt	Žádný	Žádný	?	Ohřev při plnění
Měření zbytku	Přímý-tlak	Přímý-tlak	?	Tlak, teplota
Dodatečné zařízení	Žádný	Kompresor	?	Čistota
Risk	Nízký	Nízký	Vysoký	Střední/Nízký

Tab.8.3. Srovnání technologií skladování vodíku [55]

## 8.10.6 Příklady projektů

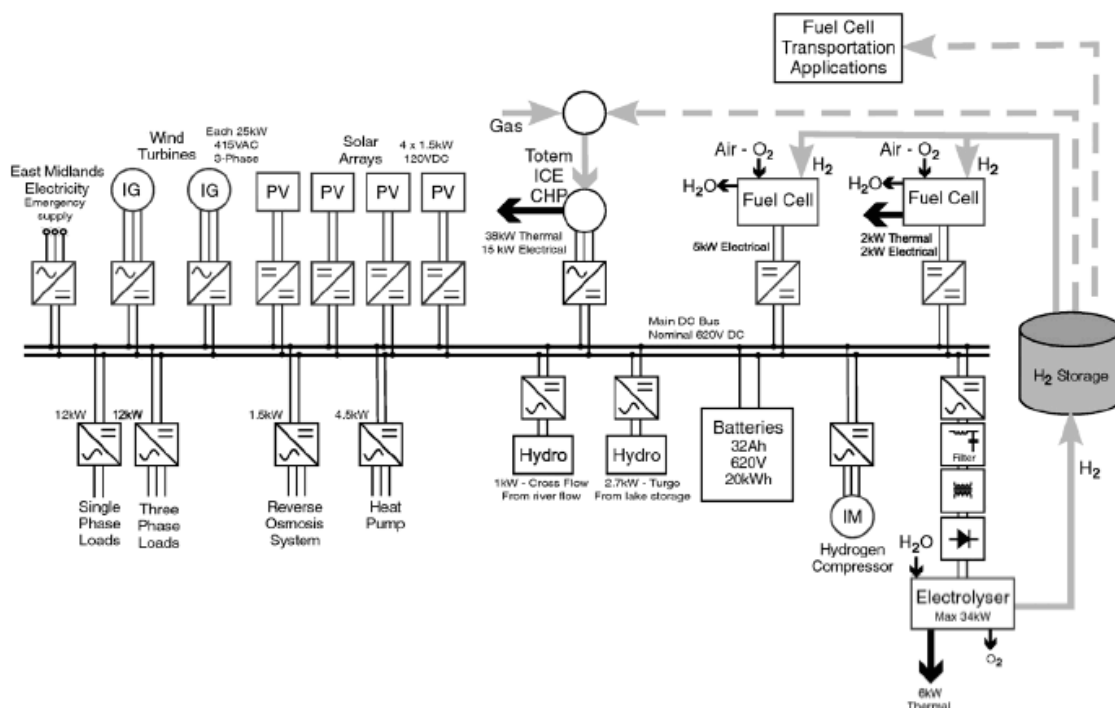
Tabulka 8.4 uvádí hlavní hybridní energetické systémy se "solárním" vodíkem, které byly instalovány pro stacionární výrobu energie a jejich konkrétní specifikace. Téměř všechny byly finančně podporovány vládami, vysokými školami a vědeckými institucemi. Dále si přibližme některé systémy.

Project name and time	Source		Electrolyzer		Battery		Hydrogen storage			Fuel cell	
	Type <sup>a</sup>	Installed power (kWp)	Type <sup>a</sup>	Power (kW)	Type	Energy capacity (kW h)	Type	Volume capacity (Nm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> )	Energy capacity (kW h)	Type <sup>a</sup>	Power (kW)
HRST (2000–2004)	PV	1.4	PEM	1	Lead acid	20	Metal hydrides, 30 bar	70	248	PEM	0.42
HARI (2002–)	PV- wind- microhydro	13–50–3.2	Alkaline	36	Lead acid	120	Pressurized tanks, 137 bar	2856	10,127	PEM	7
HRI (2001–)	PV-wind	1–10	Alkaline	5	Lead acid	42	Pressurized tanks, 10 bar	40	142	PEM	5
INTA (1989–1997)	PV	8.5	Alkaline	5	–	–	Metal hydrides – pressurized tanks, 200 bar	24–9	85–32	PAFC –PEM	10–7.5
PHOEBUS (1993–2003)	PV	43	Alkaline	26	Lead acid	304	Pressurized tanks, 120 bar	3000	10,638	PEM	5.6
SAPHYS (1994–1997)	PV	5.6	Alkaline	5	Lead acid	51	Pressurized tanks, 200 bar	120	426	PEM	3
SCHATZ (1989–1996)	PV	9.2	Alkaline	6	Lead acid	5.28	Pressurized tanks, 8 bar	60	213	PEM	1.5
Solar house (1992–1995)	PV	4.2	PEM	2	Lead acid	20	Pressurized tanks, 28 bar	400	1418	PEM	3.5
Solar hydrogen pilot plant (1990–1992)	PV	1.3	Alkaline	0.8	Lead acid	12	Pressurized tanks, 25 bar	200	709	PAFC	0.5
SWB (1989–1996)	PV	370	Alkaline	100	–	–	Pressurized tanks, 30 bar	5000	17,730	PAFC	80
CEC (2007–)	PV	5	PEM	3.35	Lead acid	28	Metal hydrides, 14 bar	5.4	19	PEM	2.4

<sup>a</sup> PV: photovoltaic; PAFC: phosphoric acid fuel cell; PEM: proton exchange membrane fuel cell.

Tab. 8.4 . Hybridní systémy fotovoltaika/elektrolyzér/vodík/palivový článek pro stacionární výrobu elektrické energie a jejich specifikace [54]

Integrovaný systém vodíku a obnovitelných zdrojů energie (HARI) [58]. Projekt ve West Beacon Farm v Leicestershire, Anglie zkoumá možnosti ukládání energie z obnovitelných zdrojů nestálého výkonu pomocí vodíku. Projekt běží od r. 2002. Hybridní systém se skládá z 36 kW elektrolyzátoru, 2856 Nm<sup>3</sup> tlakových nádob a dvou palivových článků 2 a 5 kW. Tento systém byl přidán ke stávajícímu systému obnovitelných zdrojů elektrické energie, který zahrnuje dvě větrné elektrárny s kombinovaným výkonem 50 kW, solární FV pole s celkovým výkonem 13 kW a asi 3 kW mikro vodní elektrárnu. Celý systém slouží k pokrytí energetických potřeb místní minisítě na farmě. Lokální distribuční síť elektrické energie je vytvořena na stejnosměrném napětí ke snadnějšímu řízení různých technologií zdrojů energie.



Obr. 8.41 Integrovaný systém v West Beacon Farm v Leicestershire [58]

Projekt HARI ilustruje koncept vodíkového hospodářství s cílem nezávislosti na rozvodné síti a samostatnosti pro West Beacon Farm. Cílem projektu je prokázat životaschopnost ostrovního energetického systému, a získat zkušenosti s vývojem softwarových modelů, které lze použít při návrhu podobných hybridních obnovitelných systémů.

Jeden z posledních hybridních systémů s vodíkovým hospodářstvím, byl nainstalován v únoru 2007 v Clean Energy Center (CEC) v areálu Pamukkale University v Denizli, Turecko [54]. Tento vodíkový systém je podporován tureckou státní plánovací organizací (TSPO) a některými soukromými společnostmi (Bereket Energy Co a Nexans Inc.). V budově jsou použity pasivní i aktivní solární systémy vytápění. Pro pasivní vytápění jsou použity dvojitě sklopné okna a cihly s izolační mezerou. Pro aktivní vytápění jsou na horní části domu umístěny sluneční kolektory. Cílem bylo navrhnout unikátní integrovaný systém pro dům, kde budou zajištěny všechny energetické potřeby pouze pomocí sluneční energie bez vstupů fosilních zdrojů. Pro tento účel bylo instalováno 5 kW FV pole. K zajištění kvalitní vody potřebné pro elektrolyzátor byl použit filtr a deionizer. Elektrolyzátor byl typu PEM. Pro skladování vodíku byl zvolen metalhydridový systém OVONIC 85G250B, který je velmi bezpečný a je schopen pojmut v malém objemu velké množství vodíku, na druhé straně však vodík musí být velmi vysoké čistoty. V rámci tohoto projektu se používají v případě potřeby

dva PEM palivové články NEXA k výrobě elektrické energie z uloženého vodíku. Výkonové moduly dodávají neregulovaný výkon 1,2 kW s nominálním DC výstupním napětím 26 V. Srovnání energetických účinností jednotlivých komponent systému je uvedeno v tabulce 8.5. Pro fotovoltaické panely se energetická účinnost pohybuje mezi 11,2% a 12,4% za rok. Energetické účinnosti výkonových částí systému (nabíjecích regulátorů a měničů) a baterií jsou převzaty z literatury a pohybují se mezi 85 až 90%. Energetická účinnost elektrolyzéry PEM je počítána pro daný jmenovitý výkon a množství vodíku. Výkon potřebný pro pomocné zařízení (oběhové čerpadlo, čistící jednotky, střídač atd.) je také započítán. Energetická účinnost elektrolyzéry v systému je 56%. Energetická účinnost dvou systémů palivových článků byla také vypočítána v závislosti na kolísání zatížení. Energetická účinnost jednoho modulu je mezi 44% a 30%. Také lze konstatovat, že účinnost klesá se zvyšujícím se výkonem vyráběné elektrické energie.

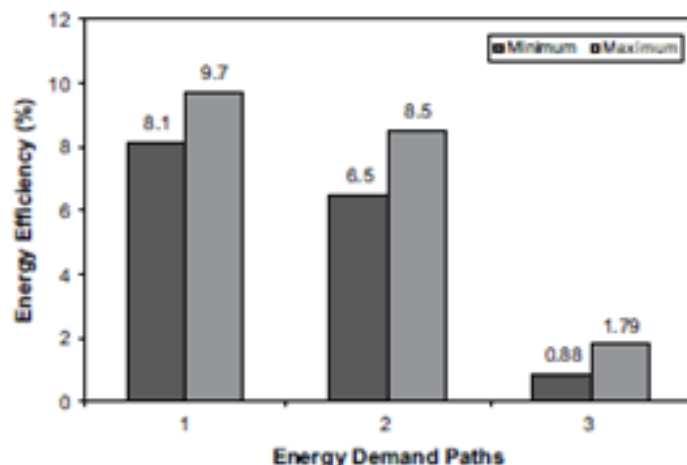
Komponenta	Energetická účinnost (%)
FV články	11,2-12,4
Akumulátory	85
Střídač	90
Elektrolyzér	56
Úložiště vodíku	100
Palivové články	30-44

**Tab. 8.5 . Průměrné energetické účinnosti částí hybridního systému [54]**

V zájmu získání celkové energetické účinnosti systému byly sledovány tři různé cesty energetických toků:

1. FV- regulátor - střídač,
2. FV - regulátor - baterie - střídač,
3. FV - regulátor - střídač - elektrolyzér - palivové články - střídač

Celková energetická účinnost systému je uvedena na obr. 8.42. Lze shrnout, že celková energetická účinnost je velmi nízká kvůli prvotní přeměně sluneční energie - jen asi 12% je využíváno fotovoltaickými panely na výrobu elektrické energie. Při celkové analýze energetické účinnosti bylo zjištěno, že maximální energetické účinnosti systému jsou vypočteny 9,7%, 8,5% a 1,79% u varianty 1, 2 a 3 (Obr. 8.42). Jak je patrné z výpočtů, cesta tři má nejnižší energetickou efektivitu díky přidání elektrolyzéry, palivových článků a druhého střídače pro výrobu a využití vodíku.



Obr. 8.42. Minimální a maximální energetická účinnost hybridního energetického systému pro tři rozdílné cesty energetických toků [54]

### 8.10.7 Závěr

Výroba vodíku a jeho další použití jako úložiště energie z obnovitelných zdrojů elektrické energie stále vyžaduje vývojové práce vedoucí ke snížení energetické náročnosti i ceny zařízení a palivové články jsou stále výkonem i cenou daleko za hospodářskou konkurenceschopností. Očekává se však, že v následujících desetiletích palivové články a vodík vyrobený z fosilních, obnovitelných a jaderných zdrojů energie vstoupí na energetický trh, stejně jako do oblasti dopravy, průmyslu a bydlení. Vodík se stane konkurenceschopným dalším palivům a bude hrát významnou roli při snižování emisí a zvyšování bezpečnosti světové energie.

### 8.10.8 Něco ze základů chemie a fyziky

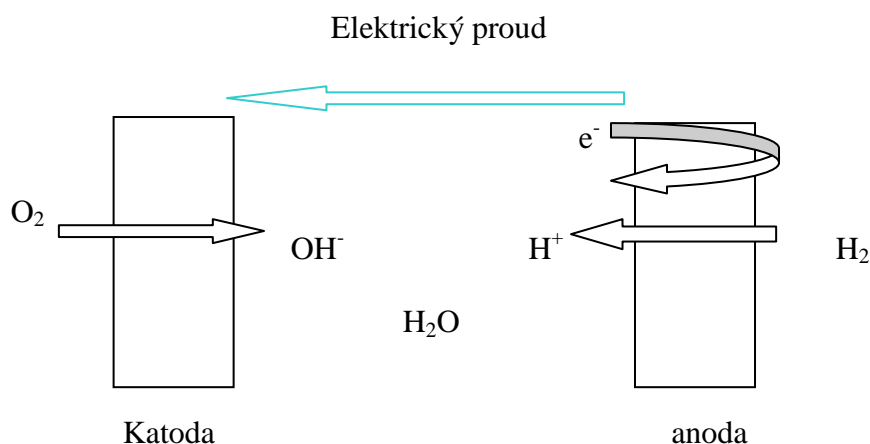
**Voda** je sloučenina, kde vodík tvoří dva díly a kyslík jeden díl-slučují se 2:1. Vodík skupina I A má protonové číslo  $Z = 1$ , t.zn., že obsahuje jeden proton  $p^+$  a jeden elektron  $e^-$ . Tento jeden elektron je elektronem valenčním (znamená to, že se podílí na slučivosti prvků.) Počet valenčních elektronů se určuje podle čísla v periodické tabulce, t.zn. že např.kyslík O, který má protonové číslo  $Z = 8$  (skupina v periodické tabulce je VI A), tedy obsahuje 8 protonů, 8 elektronů, ale jenom 6 valenčních elektronů (v poslední valenční vrstvě). Zbývající dva elektrony jsou v první vrstvě elektronové, která je uzavřená, (v první elektronové vrstvě mohou být vždy jenom dva elektrony). V dalších elektronových vrstvách může být 8 až 18 nebo 32 elektronů, ale v poslední valenční vrstvě vždy max.8. Říká se tomu elektronový oktet.

#### 8.10.8.1 Stavba atomu

Atom je elektricky neutrální vždy, když obsahuje stejný počet protonů a elektronů. V jádře atomu jsou protony a neutrony  $n^0$ , t.zn. že **jádro je vždy kladně nabit**. Obal atomu obsahuje v elektronových vrstvách elektrony. Elektronových vrstev je celkem 7. Označují 1 až 7, nebo písmeny K až Q. **Obal je tedy vždy nabit záporně.**

Ztrátou elektronů se z neutrálního atomu stává **kladně nabitý iont-kationt**. Přijetím elektronů se z neutrálního atomu stává **záporně nabitý iont-aniont**. Na tomto jevu je založen princip elektrolýzy.

Elektrolýza je elektrochemická reakce, kdy působením ss. elektrického proudu dochází k rozkladu, neboli disociaci sloučeniny na ionty. Například u vody  $\text{H}_2\text{O}$  se voda rozkládá na vodík  $\text{H}^+$  jako kationt, který je přitahován zápornou katodou a kyslík  $\text{O}^{2-}$  jako aniont, který je přitahován kladnou anodou.



**obr.43 Model elektrochemické reakce**

Palivo (vodík  $\text{H}_2$ ) se vytváří elektrolýzou na kladné elektrodě, kde oxiduje (ztrácí elektron). Kyslík  $\text{O}_2$  (okysličovadlo) se vytváří na záporné elektrodě (katodě) a podléhá tam redukci (přijímá elektron). V elektrolytu mezi oběma elektrodami se reakční produkty mísí a vzniká voda  $\text{H}_2\text{O}$ .

Spojíme-li obě elektrody vodičem s měřičem elektrického proudu ,ampérmetrem, bude obvodem protékat elektrický proud.

${}_1\text{H} - 1e = {}_1\text{H}^+$  vodík s protonovým číslem 1 a jedním elektronem, který je zároveň valenčním elektronem ztrácí tento elektron a stává se kladným iontem –kationtem.

${}_8\text{O} + 2e = {}_8\text{O}^{2-}$  kyslík s protonovým číslem 8 má 8 protonů a 8 elektronů, z toho 6 elektronů valenčních, a proto přijme 2 elektrony, aby uzavřel elektronový oktet a stává se záporným iontem –aniontem. ( po reakci má 8 protonů, ale 10 elektronů).

Membrána, která odděluje katodu a anodu palivového článku je z platiny, zvyšuje účinnost palivového článku.

## 8.11 Testové otázky ke kapitole 8

1. K čemu slouží palivové články a jaká je jejich účinnost?
2. Nakreslete schéma a popište podrobně, včetně jednotlivých chemických reakcí, princip vodíko - kyslíkového palivového článku.
3. Podle čeho se rozdělují palivové články? Jaké znáte druhy palivových článků?
4. Uveďte příklady možných aplikací palivových článků.
5. Vyjmenujte výhody a nevýhody palivových článků

## 8.12. Literatura

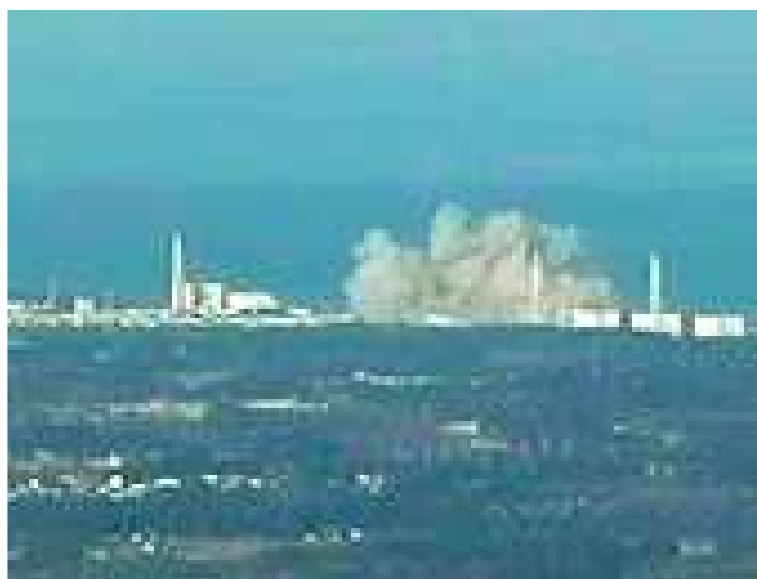
- [1] BELLIS, M.. *Hydrogen Fuel Cells-Where Do We Go From Here*. [online]. c2010, poslední revize 10.3.2011 [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <<http://inventors.about.com/library/weekly/aa090299.htm>>
- [2] KALA, P., HICKS, M. Proposal for Fuel Cell and Other Clean Fuel Powerd Ferries for Pearl Harbor. *30th NDIA Environmental and Energy Symposium & Exhibition*, San Diego, 2004
- [3] *Fuel Cell History - Fuel Cell Today* .[online]. [cit. 29.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel-cells/history>>
- [4] *Bacon's Fuel Cell - GHN: IEEE Global History Network*. [online]. [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <[http://www.ieeeghn.org/wiki/index.php/Bacon%27s\\_Fuel\\_Cell](http://www.ieeeghn.org/wiki/index.php/Bacon%27s_Fuel_Cell)>
- [5] PTÁČEK, M., NOVOTNÝ, J., MATOUŠEK, A. Analýza fotovoltaické části multienergetického grid- off systému s palivovým článkem. In *Proceedings of the 1st International Scientific Conference Renewable Energy Sources 2010*. Tatranské Matliare, Slovak University of Technology in Bratislava, 2010. SBN: 978-80-89402-24-3
- [6] BAKER, R., ZHANG, J. *Electrochemistry Encyclopedia – PEM fuel cells*. [online]. c2011, poslední revize duben 2011. [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <<http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-f04-fuel-cells-pem.htm>>
- [7] LEROY, S. *MEA - Research Programs - NRC-CNRC*. [online]. c2009, poslední revize 28.9.2010. [cit. 29.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.nrc-cnrc.gc.ca/eng/programs/ifci/low-temperature-fuel-cells/membrane-electrode-assembly.html>>
- [8] VANĚK, J., KRIVÍK, P., NOVÁK, V. *Alternativní zdroje energie*. Brno: FEKT, 2006.
- [9] *Types of Fuel Cells*. [online]. [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <[http://www.fctec.com/fctec\\_types.asp](http://www.fctec.com/fctec_types.asp)>
- [10] *Fuel Cell Technologies - Fuel Cell Today*. [online]. [cit. 27.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/about-fuel-cells/technologies>>
- [11] OETTEL, C., RIHKO-STRUCKMANN, L., SUNDMACHER, K., *High-Temperature PEM Fuel Cells (HT-PEMFC)*. [online]. [cit. 3.12.2011]. Dostupné z: <[http://www.mpi-magdeburg.mpg.de/research/groups/pcp/PCP\\_INDEX/1088/PROBIO/PROBIO\\_OR/Poster.pdf](http://www.mpi-magdeburg.mpg.de/research/groups/pcp/PCP_INDEX/1088/PROBIO/PROBIO_OR/Poster.pdf)>
- [12] *ENVIROS » Palivové články « Využití palivových článků*. [online]. poslední revize 14.9.2011 [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <[http://www.enviros.cz/palivove\\_clanky/3\\_vyuziti\\_palivovych\\_clanku.html](http://www.enviros.cz/palivove_clanky/3_vyuziti_palivovych_clanku.html)>
- [13] GYU-YEONG, Ch., JONG-SOO, K., HYUN-SOO, K., BYOUNG-KUK, L., WON YONG, L. Proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) modeling for high efficiency fuel cell balance of plant (BOP). *Electrical Machines and Systems, 2007. ICEMS. International Conference on*. pp.271-276, 8-11 Oct. 2007
- [14] *Electrolysis of Water and Fuel Cell Operation*. [online]. poslední revize 8.6.2005. [cit. 1.12.2011]. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/thermo/electrol.html>
- [15] PORŠ, Z. *Palivové články*. [online]. Praha, 2002. [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>>
- [16] HAUBROCK, J., HEIDECK, G., STYCZYNSKI, Z. Dynamic Investigation on Proton Exchange Membrane Fuel Cell Systems, *Power Engineering Society General Meeting, 2007. IEEE* , pp.1-6, 24-28 June 2007
- [17] WANG, C. Modeling and control of hybrid wind/photovoltaic/fuel cell distributed generation systems, Ph.D. dissertation, Montana State Univ., Bozeman, 2006.



- [18] CORREA, J. M., FARRET, F. A., POPOV, V. A., SIMOES, M. G. Sensitivity analysis of the modeling parameters used in Simulation of proton exchange membráněfuel cells, *Energy Conversion, IEEE Transactions on*, pp. 211-218, 2005
- [19] UZUNOGLU, M., ALAM, M. S. Dynamic modeling, design, and simulation of a combined PEM fuel cell and ultracapacitor system for stand-alone residential applications, *Energy Conversion, IEEE Transactions on*, p.767-775, 2006
- [20] ONAR, O.C., M. UZUNOGLU, ALAM, M.S. Alam, Dynamic modeling, design and simulation of a wind/fuel cell/ultra-capacitor-based hybrid power generation system, *Journal of Power Sources*, Volume 161, October 2006, p.707-722, ISSN 0378-7753
- [21] EL-SHARKH, M. Y., RAHMAN, A., ALAM, M. S., SAKLA, A. A., BYRNE, P. C., THOMAS, T. Analysis of active and reactive power control of a stand-alone PEM fuel cell power plant, *Power Systems, IEEE Transactions on*, vol.19, no.4, p. 2022-2028, Nov. 2004
- [22] *Renewable Energy Focus - Solvay, NedStack contract to build 1 MW PEM fuel cell power plant.* [online]. c2010, poslední revize 10.2.2011. [cit. 30.11.2011]. <<http://www.renewableenergyfocus.com/view/7191/solvay-nedstack-contract-to-build-1-mw-pem-fuel-cell-power-plant/>>
- [23] *Edit Project :: Fuel Cells 2000 Web.* [online]. c2011, poslední revize 27.4.2011. [cit. 30.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcells.org/db/project.php?id=1284>>
- [24] MAGNUS, R. Solvic Lillo. Elektronická prezentace. [online]. c2011, poslední revize 12.10.2011. [cit. 21.11.2011]. <[http://www.pro-h2.de/tl\\_files/proh2/vortraege/PRO%20H2%20Technologie%20Forum%202011\\_Vortrag%20Magnus.pdf](http://www.pro-h2.de/tl_files/proh2/vortraege/PRO%20H2%20Technologie%20Forum%202011_Vortrag%20Magnus.pdf)>
- [25] *Ballard - CLEARgen fuel cel.1MW.* [online]. Specifikace produktu. [cit. 21.11.2011]. Dostupné z: <[http://www.ballard.com/files/PDF/Distributed\\_Generation/CLEARgen\\_Spec\\_Sheet.pdf](http://www.ballard.com/files/PDF/Distributed_Generation/CLEARgen_Spec_Sheet.pdf)>
- [26] *Hydrogenics Chosen for Wind Energy Storage Solution in North Rhine Westphalia.* [online]. c2011, poslední revize 12.10.2011. [cit. 22.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2011/october/hydrogenics-chosen-for-wind-energy-storage-solution-in-north-rhine-westphalia>>
- [27] *Edit Project :: Fuel Cells 2000 Web.* [online]. c2011, poslední revize 30.9.2011. [cit. 22.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcells.org/db/project.php?id=1315>>
- [28] *FuelCell Energy Ships First 2.8 Megawatts to Korea.* [online]. c2011, poslední revize 9.11.2011. [cit. 19.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/newsevents/news-archive/2011/november/fuelcell-energy-ships-first-28-megawatts-tokorea>>
- [29] *60 MW Fuel Cell Power Plant Planned for South Korean City.* [online]. c2011, poslední revize 12.4.2011. [cit. 19.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/news-events/news-archive/2011/april/60-mw-fuelcell-power-plant-planned-for-south-korean-city>>
- [30] *Busan to Get 5.6 MW Fuel Cell Power Plant.* [online]. c2011, poslední revize 14.4.2011. [cit. 1.12.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/newsevents/newsevents/news-archive/2011/april/busan-to-get-56-mw-fuel-cell-power-plant>>
- [31] *FuelCell Energy Sells 1.4 Megawatt Fuel Cell Power Plant to Provide Renewable Power From Biogas.* [online]. c2010, poslední revize 17.8.2011. [cit. 1.12.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/news-events/newsarchive/2010/august/fuelcell-energy-sells-14-megawatt-fuel-cell-power-plant-to-provide-renewable-power-from-biogas>>
- [32] *Ceramic Fuel Cells Receives Order for 100 BlueGen Units from Netherlands Distributor.* [online]. c2011, poslední revize 27.9.2011. [cit. 4.12.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/news-events/newarchive/2011/september/ceramicfuel-cells-receives-order-for-100-bluegen-units-from-netherlands-distributor>>

- [33] *Ceramic Fuel Cells Limited / Blue Gen.* [online]. Specifikace produktu. [cit. 4.12.2011]. Dostupné z: <[http://www.bluegen.info/Assets/Files/BlueGen\\_Brochure\\_%28ENG\\_GER%29\\_April\\_2010.pdf](http://www.bluegen.info/Assets/Files/BlueGen_Brochure_%28ENG_GER%29_April_2010.pdf)>
- [34] *12 Bloom Energy Servers installed at Adobe Systems.* [online]. c2010, poslední revize 28.9.2010. [cit. 5.12.2011]. Dostupné z: <<http://www.fuelcelltoday.com/newsevents/news-archive/2010/september/12-bloom-energy-servers-installed-at-adobesystems>>
- [35] *UTC Power – Model 400 PureCell System.* [online]. Specifikace produktu. [cit. 5.12.2011]. Dostupné z: <<http://www.utcpower.com/files/PRMAN69600D.pdf>>
- [36] *Pressroom/Press Release/Read Online - UTC Power.* [online]. c2011, poslední revize 27.5.2011. [cit. 5.12.2011]. Dostupné z: <<http://www.utcpower.com/pressroom/pressreleases/first-fuel-cell-to-power-residential-building-in-new-york>>
- [37] BLAŽEK, J., RÁBL, V. *Základy zpracování a využití ropy.* 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 107. ISBN 80-7080-619-2
- [38] *HyFLEET:CUTE :: Technology :: Hydrogen Production :: reforming.* [online]. [cit. 3.12.2011]. <<http://www.global-hydrogen-busplatform.com/Technology/HydrogenProduction/reforming>>
- [39] *Petroleum.cz, Výroba vodíku parním reformováním.* [online]. [cit. 3.12.2011]. Dostupné z: <<http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>>
- [40] SOMOLOVÁ, M. DLOUHÝ, P. *Hytep.cz | Česká vodíková technologická platforma.* [online]. c2007, poslední revize 9.5.2007. [cit. 30.11.2011]. Dostupné z: <<http://hytep.cz/?loc=article&id=6>>
- [41] LEE, S. H. D., APPLGATE, D. V., AHMED, S., CALDERON, S. G., HARVEY, T. L. Hydrogen from natural gas: part I - autothermal reforming in an integrated fuel processor, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 30, Issue 8, July 2005, Pages 829-842, ISSN 0360-3199
- [42] DOUCEK, A., TENKRÁT, D., DLOUHÝ, P. Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie. *Paliva*, 2011, s.1-7. ISSN:1804- 2058. [online]. [cit. 30.11.2011]. Dostupné z: <[http://paliva.vscht.cz/data/clanky/36\\_vodikove\\_hospodarstvi\\_a\\_moznosti\\_vyuziti\\_vodiku\\_k\\_regulaci\\_obnovitelnych\\_zdroju\\_energie.pdf](http://paliva.vscht.cz/data/clanky/36_vodikove_hospodarstvi_a_moznosti_vyuziti_vodiku_k_regulaci_obnovitelnych_zdroju_energie.pdf)>
- [43] TUČEK, V., DVOŘÁKOVÁ, L., HANZAL, J. *Vodík [online]. Odborná spolupráce ČATP, PS - 4. Česká asociace technických plynů, 2004-07, rev. 2005-04-12, [cit. 2011-11-29].* Dostupné z: <<http://www.catp.cz/publikace/vodik.pdf>>
- [44] BRANDEJSKÁ, E., PROKEŠ, O., TENKRÁT, D. *Získávání vodíku z obnovitelných zdrojů.* [online]. Energie z biomasy V – odborný seminář: Brno, 2006, s.7 [cit. 2011-11-29]. <[http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa\\_v/papers/08-Brandejska.pdf](http://oei.fme.vutbr.cz/konfer/biomasa_v/papers/08-Brandejska.pdf)>
- [45] BAČA, P. Akumulace energie z OZE - vodíkové hospodářství. *TZB- info*, 2011, roč. 2011, č. 2, s. 1-10. ISSN: 1801- 4399. [online]. [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <<http://energie.tzb-info.cz/7134-akumulace-energie-z-oze-vodikove-hospodarstvi>>
- [46] *Green Car Congress: INEEL High-Temperature Electrolysis Demo Produces Hydrogen for Record 1,000 Hours* [online]. poslední revize 6.3.2006. [cit. 30.11.2011]. <[http://www.greencarcongress.com/2006/03/ineel\\_hightempe.html](http://www.greencarcongress.com/2006/03/ineel_hightempe.html)>
- [47] VOJTĚCH, D., ŠERÁK, J., MICHALCOVÁ, A., MORŤANIKOVÁ, M. Absorpce vodíku na kovových nanočásticích připravených selektivním loužením. [online]. *Metal 2009.* Hradec nad Moravicí, ČR. ISBN 978-80-87294-03-1. [cit.20.11.2011]. Dostupné z: <<http://www.nanocon.cz/data/metal2009/sbornik/Lists/Papers/045.pdf>>
- [48] *Hytep.cz | Česká vodíková technologická platforma.* [online]. [cit. 20.11.2011]. Dostupné z: <<http://hytep.cz/?loc=article&id=8>>

- [49] ŠVÁB, M. *Trendy ve vývoji vodíkového hospodářství*. [online]. Praha: ČEA, 2006. 85 s. [cit. 30.11.2011]. Dostupné z: <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/01.pdf>
- [50] Dostál, Z.: Energy payback period of wind power plant as a result of Life Cycle Assessment and relation to Capacity factor. In: Acta Montanica Slovaca
- [51] Dostál, Z., Bobek, M., Župa, J.: Meranie globálneho slnečného žiarenia. Zborník konferencie RESPECT, 2. ročník, Tatranská Lomnica, 3. - 5. 10. 2007, In: Acta Montanica Slovaca, roč. 13 (2008), číslo 3, str. 355-360, ISSN 1335-1788.
- [52] Ledjeff K. Comparison of storage options for photovoltaic systems. International Journal of Hydrogen Energy 1990;15(No. 9):629-33.
- [53] Midilli A, Dincer I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability. International Journal of Hydrogen Energy 2007;32:511-24.
- [54] National Academy of Sciences. The hydrogen economy: opportunities, costs, barriers, and R&D needs. National Academies Press, ISBN 0-309-09163-2; 2004.
- [55] A. Yilanci, I. Dincer, H.K. Ozturk, A review on solar-hydrogen/fuel cell hybrid energy systems for stationary applications, Progress in Energy and Combustion Science 35 (2009) 231-244
- [56] W. Smith, The role of fuel cells in energy storage, Journal of Power Sources 86 2000 74-83
- [57] Schucan T. International Energy Agency hydrogen implementing agreement task 11: integrated systems final report of subtask A: case studies of integrated hydrogen energy systems. Chapter 4. IEA/H2/T11/FR1-2000, 2000.
- [58] Gammon R, Roy A, Barton J, Little M. Hydrogen and renewables integration (HARI), international energy agency hydrogen implementing agreement, case study, 2006.
- [59] Hedström L., Wallmark C., Alvfors P., Rissanen M., Stridh B., Ekmanc J.: Description and modelling of the solar-hydrogen-biogas-fuel cell system in GlashusEtt, Journal of Power Sources 131 2004 340-350
- [60] Hydrogenics, <http://www.hydrogenics.com/>, 2010.
- [61] UTC Fuel Cells, A United Technologies Company, <http://www.ifc.com>
- [62] <http://www.hydrogencomponents.com>



[Fukušima](#) 16.3.2011