

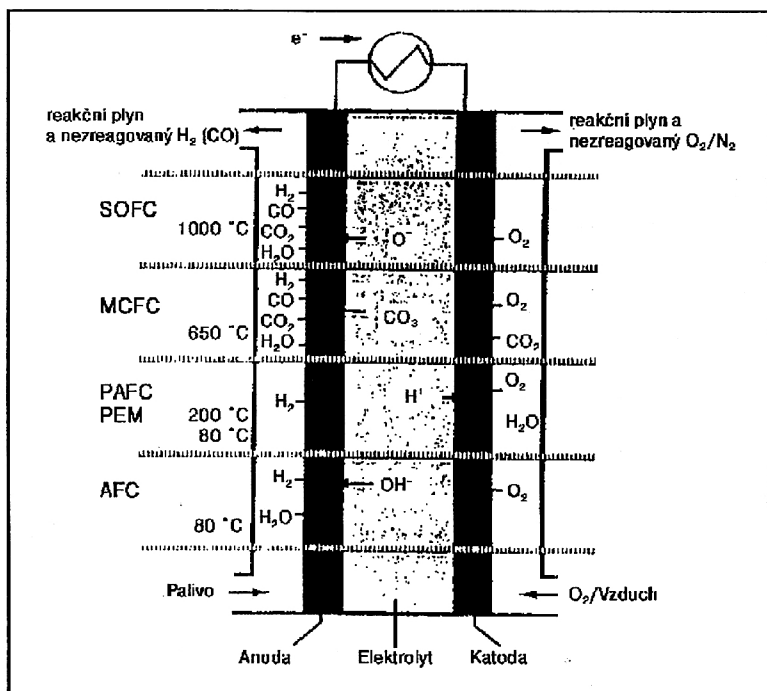
## 10. Elektrochemická výroba elektřiny s palivovými články

### 10.1 Palivové články

Palivové články mění v procesu obrácené elektrolyzy chemickou energii přímo v elektrickou energii. Poněvadž neprobíhá Carnotův cyklus, dosahuje se účinnosti 70 %, tj. podstatně více, než u elektráren spalujících fosilní palivo.

Palivové články se rozlišují podle své pracovní teploty a elektrolytů. Použité zkratky jsou odvozeny z anglických názvů elektrolytů. Pro kombinovanou teplotěnskou výrobu jsou zajímavé tři typy palivových článků:

- články s kyselinou fosforečnou (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFC);
- články z karbonátových tavenin (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC);
- články s keramickými oxidy (Solide Oxid Fuel Cell, SOFC).



Obr. 1: Druhy palivových článků

Palivový článek s kyselinou fosforečnou je uspořádán podobně jako baterie nebo akumulátor. Mezi dvěma elektrodami z poréznych grafitových desek – anodou a katodou – je jako elektrolyt kyselina fosforečná, která se při pracovní teplotě beztlakově pracujícího článku cca 205 °C chová stabilně. Elektrody jsou opatřeny vrstvou platiny.

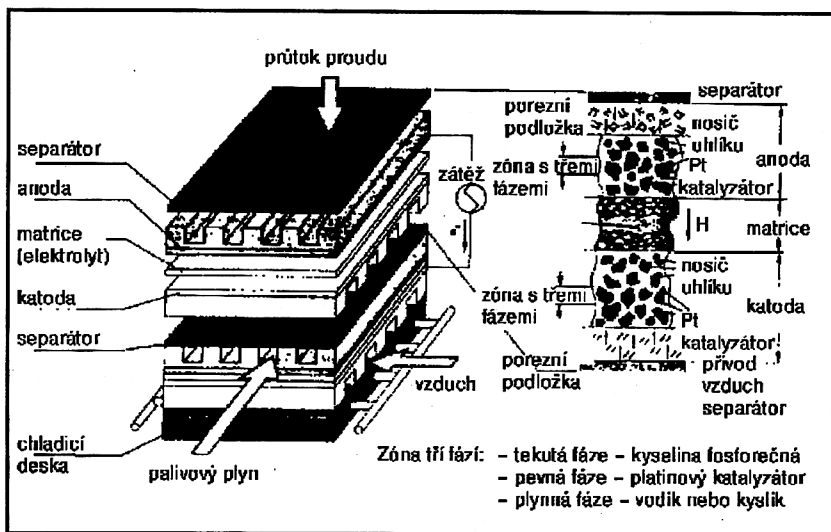
Při relativně nízké pracovní teplotě je zemní plyn – na rozdíl od vodíku – příliš málo reaktivní (netečný). Proto je v předřazených pracovních fázích – reformingové a konverzní

reakci – transformován na plyn obsahující vodík, který se kontinuálně přivádí k anodě (ke katodě proudí vzduch – kyslík). Při následující chemické reakci vzniká čistá voda.

Elektrony (e) uvolňované při dílčí reakci na anodě – disociací molekuly vodíku – proudí elektrickým vodičem od anody ke katodě a vykonávají elektrickou práci.

Vodíkové ionty (protony,  $H^+$ ) difundují ke katodě elektrolytem, který je pro elektrony nepropustný. Tam reagují vodíkové ionty s kyslíkovými ionty a s elektrony proudícími vnějším elektrickým okruhem na molekuly vody.

Při 25 °C vychází teoretické napětí článku  $U_0 = 1,23$  V. Toho se však v praktickém provozu vlivem vnitřních ztrát ani zdaleka nedosahuje. Typická napětí článku se pohybují kolem 0,7 V. Aby se dosáhlo co možná kompaktního uspořádání, naskládají se shora uvedené prvky nad sebou do kolon (bloku), přitom vzniká sendvičové uspořádání. Jednotlivé články jsou zapojeny sériově, aby se dosáhlo požadovaného výkonu. Část kolony (bloku) je naskicována v obrázku. Dělicí deska (nahore) má dvojitý účel: odděluje anodu, ke které proudí vodíkem bohatý plyn, od katody nad ní ležícího článku, k níž proudí vzduch, a vytváří elektrické spojení mezi oběma články. Nazývá se proto rovněž bipolární deskou.



Obr. 2: Sestava palivového článku s kyselinou fosforečnou (PAFC)

Žebra mezi anodou, resp. katodou, a dělicí deskou zaručují rovnoměrné obtékání elektrod vodíkem, příp. kyslíkem. Elektroda je z vysoce porézního grafitu s jemně rozptýleným platinovým katalyzátorem. Matrice elektrolytu má strukturu pletiva ze SiC vázaného teflonem a slouží k pojmání elektrolytu a jeho akumulaci. Kyselina fosforečná, která má při provozní teplotě podobu želatiny, je v matici fixována. Aby byl odpor proti transportu vodíkových iontů co nejmenší, jsou žádoucí co nejtenší vrstvy. Celková tloušťka jednoho článku činí 4,8–5 mm.

Elektrochemické články svou účinností předčí klasické zdroje. Běžně činí 40 % a v dohledné době to má být až 60 %. Připočte-li se k vyrobené elektrině i nemalé kvantum tepla, jež vzniká při reakci, celková účinnost palivových článků se přehoupne přes hranici 80 %.

Články přitom produkují podstatně méně oxidu uhličitého. U palivových článků rovněž odpadají problémy s emisemi oxidu dusnatého.

Protože průměrné pracovní teploty se pohybují okolo 200 °C, lze teplo uvolněné při reakci úspěšně využívat při všech druzích vytápění a dosáhnout celkového stupně využití paliva až 85 %. Mají však výrazně nižší poměr výkonu k hmotnosti, a proto jsou vhodné jako stabilní zdroje tepla a elektřiny. Primárním palivem je nejčastěji zemní plyn, který se v zařízení reformuje na vodík s obsahem CO menším než 2 %. Ke katodám se přivádí vzduch o přirozeném složení, bez odstraňování CO<sub>2</sub>.

Palivové články lze rozlišovat podle druhu elektrolytu.

## 10.2 Nizkoteplotní palivové články

Palivové články s elektrolytem (30 % KOH). Rozmezí pracovních teplot je 60 až 90 °C. Maximální dosažitelná elektrická účinnost teoreticky 83 %, prakticky 60 %. Zkrácené označení AFC (Alkaline Fuel Cell).

Články s katexovou iontoměničovou membránou vedoucí proud ionty H<sup>+</sup> (protony). Pracovní teploty 60 až 130 °C. Elektrické účinnosti stejně jako u článků AFC. Zkratková označení SPFC (Solid Polymer Membrane Fuel Cell) nebo PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane FC).

Alkalické AFC nebo membránové PEMFC jsou lehké články s vysokou hodnotou poměru výkonu k hmotnosti. Z tohoto hlediska jsou vhodné pro mobilní zařízení. Byly použity pro kosmické projekty (Gemini, Apollo) a rovněž pro vojenské účely. Předpokládá se, že v budoucnosti mohou být využívány v městské hromadné dopravě i v individuální dopravě. Palivem jsou čistý vodík a kyslík.

Odpadní teplo se využívá k ohřevu vzduchu nebo vody. Měrné náklady na realizovaná zařízení byly velmi vysoké, mezi 15 000 USD/kW<sub>el</sub> [kilowatt elektrického výkonu – pozn. redakce] u AFC a až 25 000 USD/kW<sub>el</sub> u PEMFC.

## 10.3 Středoteplotní palivové články

Palivové články s kyselinou fosforečnou (přibližně 103 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). Pracovní teploty 160 až 220 °C. Dosažitelná elektrická účinnost článku teoreticky 80 %, prakticky 55 %, dosažitelná hodnota pro celé zařízení včetně krytí vlastní spotřeby a transformace na střídavý proud je asi 45 %. Zkrácené označení PAFC (Phosphoric Acid FC).

Palivem může být zemní plyn, metan nebo přímo čistý vodík. Hlavními částmi zařízení jsou vlastní článek, reformér k úpravě paliva, výměníky tepla, tlaková adsorpce a systém k čištění vodíku, regulace obsahu vody v plynech apod.

Měrné náklady na realizovaná zařízení poměrně rychle klesají a dosáhly již úrovně 2 500 USD/kW<sub>el</sub>.

## 10.4 Vysokoteplotní články

Články s taveninou, tvořenou alkalickými uhličitany, nasáknutou v keramické membráně. Proud vedou ionty CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Rozmezí pracovních teplot je 600 až 650 °C. Dosažitelné elektrické účinnosti: teoreticky 78 %, prakticky na článku 55 až 65 %, v celém systému 48 až 55 % při vnějším reformingu paliva a až 60 % při vnitřním reformingu paliva přímo v zařízení, v němž je palivový článek zabudován. Zkratkové označení MCFC (Molten Carbonate FC).

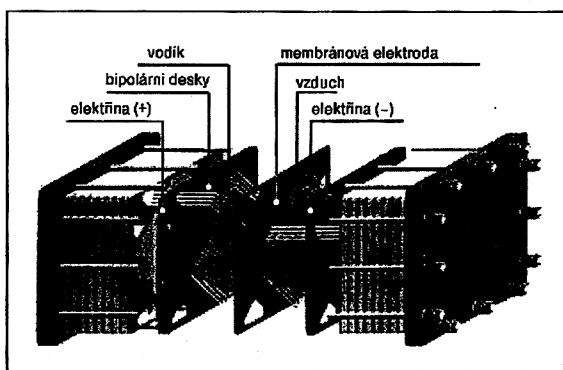
Palivové články s pevným elektrolytem (keramikou), obsahujícím jako základní složku ZrO<sub>2</sub>. Proud vedou ionty O<sub>2</sub><sup>2-</sup>. Pracovní teploty jsou vysoké 800 až 1050 °C. Dosažitelné elektrické účinnosti jsou teoreticky 73 %, prakticky na celém zařízení pak 55 %, pracuje-li bez reformingu paliva (u těchto článků není nutná), nebo až 60 % při vnitřním reformingu paliva v článku. Zkratkové označení je SOFC (Solid Oxide FC).

Typy MCFC a SOFC se dosud průmyslově nevyrábějí. Pro tyto typy je rozhodující technika přípravy keramických sintrovaných součástí – desek, rámečků, tubulárních reaktorů apod. Vzhledem k vysokým pracovním teplotám je nutné používat velmi kvalitní materiály i pro nejrůznější přídatná či pomocná zařízení jako jsou výměníky tepla, katalytické reaktory, zařízení plynů.

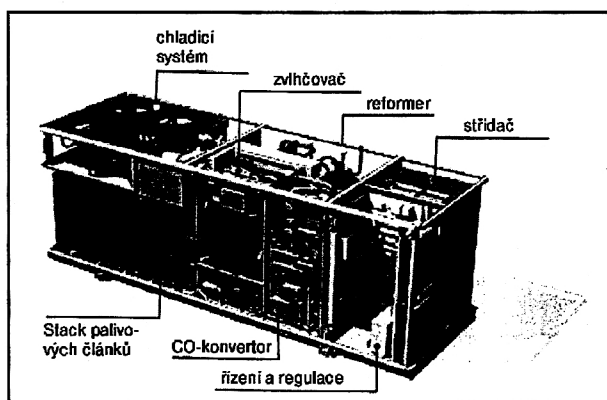
Články MCFC využívají jako hlavní stavební materiál keramiku.

Elektrolytem je tavenina  $\text{LiKCO}_3$ . S ohledem na pracovní teploty nad  $600\text{ }^\circ\text{C}$  se na kovové součásti používají žáruvzdorné austenitické oceli. Palivem zde může být metan, zemní plyn, uhelný plyn nebo čistý vodík. Oxidační látkou je vzduch bez úpravy složení nebo čistý kyslík. Jsou vhodné jako stabilní teplotenské zdroje ve spojení s paroplynovým zařízením. Cílová pořizovací měrná cena pro rok 1998 byla odhadnuta na  $2\,000\text{ USD/kW}_{el}$ .

Články SOFC mají tuhý elektrolyt z oxidické keramiky s kysličníkem zirkoničitým  $\text{ZrO}_2$ . Jsou ještě ve stadiu výzkumu a vývoje – přesto byla vytyčena cílová cena těchto zdrojů, zatím bez udání časového limitu, na  $2\,000\text{ USD/kW}_{el}$ . Velkou výhodou těchto zařízení je, že není nutný reforming paliva. Sortiment paliv je přitom stejný jako u článků MCFC.



Obr. 3: PEM – palivové články



Obr. 4: Komponenty PEM-zařízení s palivovými články

## 10.5 Současné využití různých druhů palivových článků (rok 2000)

Ze šhora uvedených technologických koncepcí je současné využití následující:

### 1. Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC)

Tento článek je vyvinut nejdále a komerčně se využívá (200 kWh<sub>el</sub> – zařízení). Demonstrační zařízení se provozovala úspěšně se zemním plynem ve výkonovém rozsahu mezi 50 kWh<sub>el</sub> až 11 MW<sub>el</sub>. Zařízení měla na počátku účinnost 40 % (1 generace) avšak po 30 000 h klesla účinnost na 35 %. Blokovaná teplárna s palivovými články PAFC nedosahuje, pokud jde o využití paliva, úrovně blokovaných tepláren s plynovými motory. V současné době (2000) činí specifické investiční náklady 6 000 DEM/kW a blokovaná teplárna s palivovými články je oproti blokované motorové konkurenceschopná. Při sériové výrobě by mohly náklady klesnout na 2 000 až 2 500 DEM/kW.

### 2. Vysokoteplotní palivové články (Molten Carbonate – MCFC) a články s keramickými oxidy (Solide Oxid Fuel Cell – SOFC)

Články (Molten Carbonate – MCFC) a články s keramickými oxidy (Solide Oxid Fuel Cell – SOFC) mají výhodu, že při vysokých teplotách nastává interní reforming (přeměna zemního plynu na plyn s vysokým obsahem vodíku), čímž je dosaženo vysokých účinností. Kromě toho nejsou zvláštní požadavky na čistotu plynu, pokud jde o CO. Procesní teplo je při vysoké teplotě dobře využitelné. Sice jsou v provozu první demonstrační zařízení s výkonem 100 kWh<sub>el</sub> až 2 MW<sub>el</sub> a další se plánuje, avšak tržní konkurenceschopnost lze očekávat teprve střednědobě, až budou ukončeny dlouhodobé zkoušky a bude známá nákladová degrese při sériové výrobě.

### 3. Polymerní membránové články (PEFC) jsou z důvodu nízké provozní teploty a vysoké dynamiky vhodné pro mobilní nasazení.

První demonstrační autobusy, jakož i (v širším měřítku) osobní vozidla s PEFC články na vodík jsou v provozu v USA a Kanadě. Ve srovnání s ostatními technologiemi palivových článků má PEFC-článek v důsledku vývoje pro automobily podstatnou výhodu při zavádění na trh pro stacionární užití. Problematika vhodné akumulace vodíku jakožto paliva vedla alternativně k použití metanolu u vozidel. To ovšem komplikuje přeměnu na vodík. Snižuje se celková účinnost celého řetězce přeměn a rostou náklady. Kromě toho vzniká CO<sub>2</sub> a malé množství dalších škodlivin. U modifikace PEFC, u tzv. přímého metanolového článku (PMFC) se metanol přeměňuje elektrochemicky přímo.

Druhý vývojový směr využití PEFC představuje vedle tepláren též malé jednotky o výkonu 1–5 kWh<sub>el</sub>. Dále se v malém rozsahu využívají alkalické palivové články (AFC) jak pro mobilní, tak pro stacionární účely.

### Elektrická účinnost palivových článků

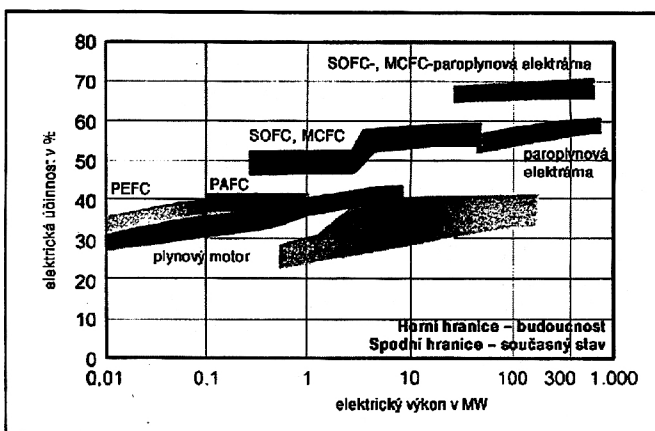
Vysoká elektrická účinnost patří jak při mobilním, tak stacionárním užití k podstatným výhodám palivových článků. Typický jízdní cyklus osobního automobilu s benzinovým motorem má netto účinnost 23 % (v budoucnosti až 26 %), zatímco pohon s palivovými články s metanolem 33 % a s vodíkem až 40 %.

### Emise škodlivin

Vedle vysoké účinnosti a nízké emise CO<sub>2</sub> jsou přímé emise zanedbatelné. Při provozu na vodík jsou emise nulové, při reformingu plynu vcelku nízké.

| Sektor               | Užití  | Problémy   |
|----------------------|--|--|
| Přenosná zařízení    | <ul style="list-style-type: none"> <li>● nouzové napájení elektrif.</li> <li>● kancelářská komunikace</li> <li>● volný čas</li> <li>● ostrovní provoz</li> </ul>             | <ul style="list-style-type: none"> <li>● specifická váha akumulátoru</li> <li>● znovunabíjené</li> <li>● distribuce H<sub>2</sub></li> <li>● spolehlivost, bezpečnost</li> </ul> |
| Mobilní zařízení     | <ul style="list-style-type: none"> <li>● osobní automobily</li> <li>● užitková vozidla</li> <li>● kolejová vozidla</li> <li>● lodě, letadla, astronautika</li> </ul>         | <ul style="list-style-type: none"> <li>● náklady</li> <li>● studený start</li> <li>● váha</li> <li>● účinnost</li> <li>● chlazení</li> <li>● zájem zákazníků</li> </ul>          |
| Stacionární zařízení | <ul style="list-style-type: none"> <li>● domácí vytápění</li> <li>● decentralní kogenerace</li> <li>● průmyslová kogenerace</li> <li>● centrální výroba elektřiny</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>● náklady na liber. trhu</li> <li>● životnost</li> </ul>  |

Obr. 1: Oblast využití a problematika palivových článků



Obr. 2: Elektrická účinnost elektráren spalujících zemní plyn ve výkonovém rozsahu 0,01 až 1 000 MW

### Kumulovaná spotřeba a řetězce přeměn palivových článků

Při posuzování celkové ekologické bilance užití palivových článků je nutno vzít v úvahu kumulovanou spotřebu energie v celém řetězci přeměn, tj. potřebu energie k výrobě palivových článků až po likvidaci. V tabulce jsou uvedeny možné redukce nasazením palivových článků pro vybrané problémy životního prostředí jako výsledek celkových ekologických bilancí. Velké přednosti jsou jednak v oblasti úspor primárních zdrojů a redukci skleníkových plynů, jednak ve snížení negativního působení na životní prostředí (okyselení půdy, přehnojení), kancerogenní (rakovinové) složky. Palivové články v režimu kogenerace snižují oxidy dusíku, které se vyskytují u plynových motorových kogenerací (plynové turbíny a motory) a

dále snižují vznik přízemního ozonu. Totéž platí o mobilních (automobilových) pohonech s vodíkem, které snižují skleníkový efekt o 30 % a okyselení půdy o 75 %.

### Další výhody palivových článků

Výhodou je bezhlučnost, modulová konstrukce a vysoký ukazatel měrné výroby elektřiny, což hraje u kogenerace značnou roli. Při mobilním užití je možnost brzdnou energii uložit zpět do baterie (Puffer).

| Oblast nasazení  | mobilní  |                             | decentrální kogenerace |                           | průmyslová kogenerace |                             | centrální výroba elektřiny |                             |
|--|--|-----------------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|
| Technologie palivových článků  | PEFC (H <sub>2</sub> )   | PEFC (Me OH)                | PEFC*                  | PEFC*                     | SOFC**GT              | SOFC/GT                     | SOFC/GT                    | SOFC/GT                     |
| Porovnávací technologie  | benzin. motor <sup>1)</sup>  | benzin. motor <sup>1)</sup> | motor. kog.            | motor. kog. <sup>2)</sup> | plyn. turbína         | plyn. turbína <sup>2)</sup> | GUD zemní pl.              | GUD zemní pl. <sup>2)</sup> |
| redukce energie  | -14 %  | +11 %                       | +26 %                  | -39 %                     | -12 %                 | -47 %                       | -9 %                       | -36 %                       |
| skleníkový efekt   | 28 %   | 13 %                        | 13 %                   | 13 %                      | 12 %                  | 47 %                        | 10 %                       | 34 %                        |
| okyselení půdy   | -66 %  | -52 %                       | -57 %                  | -57 %                     | -68 %                 | -80 %                       | -31 %                      | -71 %                       |
| přehnojení   | -69 %  | -63 %                       | -84 %                  | -84 %                     | -87 %                 | -68 %                       | -57 %                      | -44 %                       |
| kancerogenita  | -98 %  | -95 %                       | -77 %                  | -89 %                     | -77 %                 | -97 %                       | -54 %                      | -92 %                       |
| - Redukce PEFC (H <sub>2</sub> /Me OH)<br>+ Zvýšení  | Možné redukce různých působení na životní prostředí nasazením pal. článků ve srovnání s pokrokovou technologií (status 2010) |                             |                        |                           |                       |                             |                            |                             |
| Příklad vyhodnocení: náhrada automobilu na benzin vozidlem s paliv. článkem na vodík redukuje skleníkový efekt o 28 %. |  |                             |                        |                           |                       |                             |                            |                             |

\* Polymerní – elektrolytický membránový palivový článek (PEFC) a palivem vodík/metanol

\*\* Solid Oxide Fuel Cell s plynovou turbínou

1) benzin v l/100 km

2) mezní hodnota s mixem elektřiny a hořáky na zemní plyn