

VYSOKOTEPLTNÍ PALIVOVÉ ČLÁNKY, VHODNÁ PALIVA A MOŽNOSTI JEJICH VYUŽITÍ

KAREL SVOBODA, MILOSLAV HARTMAN,
OTAKAR TRNKA a JIŘÍ ČERMÁK

Ústav chemických procesů, Akademie věd České republiky,
Rozvojová 135, 165 02 Praha 6
e-mail: svoboda@icpf.cas.cz

Došlo dne 1.II.2002

Klíčová slova: vysokoteplotní palivové články, paliva, hybridní energetické systémy

Obsah

1. Úvod
2. Způsob přeměny energie v palivových člancích, účinnost a ztráty
 - 2.1. Princip palivových článků
 - 2.2. Teoretická závislost napětí článků na teplotě, tlaku a koncentracích
 - 2.3. Účinnost palivových článků
 - 2.4. Hlavní typy ztrát, dosažitelná napětí a proudové hustoty
3. Hlavní typy vysokoteplotních palivových článků a obvyklé uspořádání
 - 3.1. Palivové články s elektrolytem ve formě roztavené směsi alkalických uhličitánů (MCFC)
 - 3.2. Palivové články s pevnými elektrolyty na bázi oxidů kovů (SOFC)
4. Paliva pro vysokoteplotní palivové články
 - 4.1. Plynná a kapalná paliva
 - 4.2. Tuhá paliva
 - 4.3. Parní reformování paliv
5. Moderní systémy s vysokoteplotními palivovými články a využitím tepla
 - 5.1. Systémy s využitím energie spalin parní nebo plynovou turbínou
 - 5.2. Systémy kogenerační (teplo a elektrická energie)
6. Závěr

1. Úvod

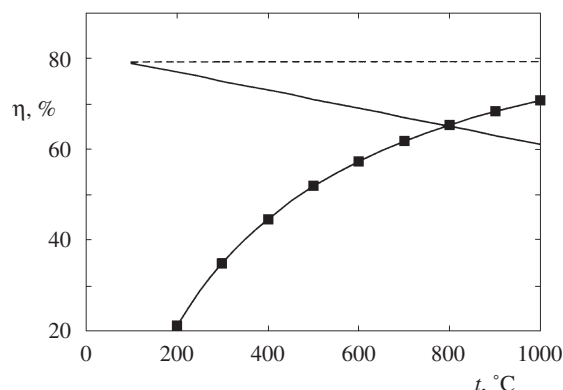
Palivové články^{1,2} jako elektrochemické reaktory jsou schopné měnit chemickou energii na energii elektrickou. Tyto články jsou v zásadě schopné dosahovat vyšší účinnosti přeměny energie paliv na elektrickou energii³ než konvenční termické systémy se spalováním paliv a tepelnými motory (např. turbínami) pro přeměnu tepla na užitečnou, elektrickou energii. Palivové články mají také přednosti v emisní oblasti. Vzhledem k tomu, že pracují obvykle v oblasti teplot 20–1000 °C a vzhledem k nutnosti využívání čistých paliv, jsou

emise NO_x, SO_x, prachu a těžkých kovů zanedbatelné. U vysokoteplotních palivových článků (VPČ) pracujících za teplot nad 600 °C se doposud vyvinuly dva základní typy článků^{1,2}:

- a) palivový článek využívající jako elektrolyt roztavenou směs alkalických uhličitánů (tzv. molten carbonate fuel cell) a pracující ze teplot nejčastěji okolo 650 °C,
- b) palivový článek s pevným oxidovým elektrolytem – nejčastěji na základě ZrO₂, tj. palivový článek s pevnými, stabilními oxidy (tzv. solid oxide fuel cell) pracující za teplot 700–1000 °C.

VPČ s oxidickými keramickými elektrolyty (SOFC) mohou mít elektrickou vodivost na bázi migrace aniontů O²⁻ nebo tzv. protonovou vodivost (migrací iontů H⁺) či smíšenou vodivost, využívající migrace obou typů iontů. Jelikož keramické materiály a VPČ s čistě protonovou vodivostí elektrolytu za vysokých teplot jsou relativně novým předmětem výzkumu⁴ a jejich praktické aplikace jsou zatím sporadické, náš přehled se jimi nezabývá.

I když u palivových článků běžně klesá teoretická termodynamická účinnost i maximální dosažitelné elektrické napětí článku s rostoucí teplotou provozu¹, chemické reakce a elektrochemické procesy probíhají rychleji a reálné ztráty v palivových člancích bývají nižší a jejich proudová zatížitelnost bývá často vyšší než za nižších teplot. VPČ umožňují využití vysokopotenciálního tepla výstupních plynů např. k ohřevům, endotermním reakcím (zplyňování, reformování), případně v parních a plynových cyklech pro dodatečnou výrobu elektrické energie. Kombinace vysokoteplotních palivových článků s využitím odpadního tepla a nespotřebovaných paliv v tepelných motorech vede k vysoké celkové účinnosti přeměny chemické energie paliva na elektrickou energii v širším rozmezí teplot^{1,3} (obr. 1). Teoretická mez účinnosti kombinací vysokoteplotních článků s odpadním teplem využívaným tepelnými motory za vyšších teplot (600–1000 °C) – je¹ rovna $\Delta G_f / \Delta H_f$. Skutečně dosažitelná účinnost přeměny energie paliva na užitečnou práci může být pak také vyšší než



Obr. 1. Schéma teoretických mezí účinností; ■ tepelný motor (Carnotův cyklus s nižší teplotou 100 °C), — vodíkový palivový článek, --- celková teoretická účinnost pro kombinovaný systém palivového článku–tepelný motor¹ (turbína)

Tabulka I

Teoretické max. dosažitelné účinnosti η přeměny energie různých paliv vyjádřené jako spalovací nebo reakční enthalpie ΔH_f ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) na užitečnou práci vyjádřenou jako ΔG_f ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) za teplot 300 a 1000 K (cit. 7)

Palivo a produkt	T = 300 K			T = 1000 K		
	ΔH_f	ΔG_f	η	ΔH_f	ΔG_f	η
oxidace						
$\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-241,844	-228,538	0,945	-247,858	-192,713	0,778
$\text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	-282,976	-257,025	0,908	-282,605	-195,549	0,691
$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2$	-802,264	-800,839	0,998	-800,466	-800,812	1,000
$\text{Butan}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2$	-2656,948	-2703,863	1,018	-2661,814	-2817,277	1,058
$\text{Methanol}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2$	-675,958	-689,238	1,020	-673,090	-725,058	1,077
$\text{Ethanol}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2$	-1277,640	-1306,568	1,023	-1277,902	-1378,317	1,079
$\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}$	-110,53	-137,345	1,243	-112,021	-200,261	1,788
$\text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2$	-393,506	-394,370	1,002	-394,626	-395,810	1,003

účinnost samostatného tepelného motoru za daných podmínek.

Po stránce využitelnosti paliv mají vysokoteplotní články nespornou výhodu před nízkoteplotními palivovými články (obvykle s katalyzátory) v tom, že mohou využívat jako palivo nejen čistý vodík, ale také oxid uhelnatý, různé směsi vodíku s CO a dokonce také methan, při možnosti „vnitřního“ katalyzovaného reformování methanu vznikající vodní parou na směs CO + H₂. Tímto přímým „vnitřním“ využitím tepla v endotermních reakcích se zvyšuje tepelná účinnost. Plynné směsné palivo, zvláště zředěné inertním plynem, nemůže být v praxi zcela využito ve VPC, a musí se proto dále využít např. spalováním nebo recirkulací spojenou se zplyňováním uhlíkatého paliva nebo reformováním uhlovodíků, tj. jejich přeměnou na paliva přímo využitelná vysokoteplotními články, jako je CO a vodík.

Na druhou stranu je nutno přiznat, že VPC mají obecně stále neuspokojivě vyřešené problémy s citlivostí k sirným sloučeninám, prachu, sazím, dehtům, parám těžkých a alkalických kovů v palivu^{1,2}. Proto není možný jejich dlouhodobý spolehlivý provoz bez náležitého čištění „palivových“ plynů. Přímé využití tuhých paliv (např. uhlíku) ve vysokoteplotních palivových člancích, i když se to zdá teoreticky výhodné⁵ (tabulka I), je komplikováno relativně pomalejší reakcí a difuzí (hlavně typu pevná látka v pevné látce v případě SOFC).

Jako oxidační prostředí se obvykle používá ve vysokoteplotních palivových člancích buď vzduch (u SOFC) nebo směs vzduchu s CO₂ (u MCFC). Zvyšování tlaku jak oxidačního plynného prostředí, tak i plynného paliva vede ke zvýšení dosažitelného napětí palivových článků a snížení některých ztrát. Rozhodující je však vliv teploty na ztráty a provozní charakteristiky vysokoteplotních palivových článků.

Velkou výzkumnou výzvou v oblasti VPC je výzkum nových materiálů pro elektrody a elektrolyty palivových článků, které by umožňovaly spolehlivé a účinné fungování baterií palivových článků za teplot pod 800 °C. Pro sestavování baterií a energetických jednotek s VPC pro dlouhodobou výrobu elektrické energie je nutná tepelně-roztažnostní a chemická kompatibilita všech materiálů palivových článků včetně spojovacích členů a těsnicích materiálů a jejich dlouhodobá termomechanická a chemická stabilita.

2. Způsob přeměny energie v palivových člancích, účinnost a ztráty

2.1. Princip palivových článků

V případě palivových článků je to Gibbsova energie G , která udává množství energie, které je přeměnitelné na externí, užitečnou práci. V palivovém článku (obr. 2) zahrnuje externí práce pohyb elektronů v elektrickém obvodu (elektrickou práci). Práce spojená se změnou objemu mezi vstupem a výstupem plynů není v palivovém článku využívána. Změna v Gibbsově slučovací energii mezi vstupními a výstupními látkami v palivovém článku ΔG_f pak udává reakci uvolněnou energií:

$$\Delta G_f = G_f(\text{produktů}) - G_f(\text{reaktantů}) \quad (1)$$

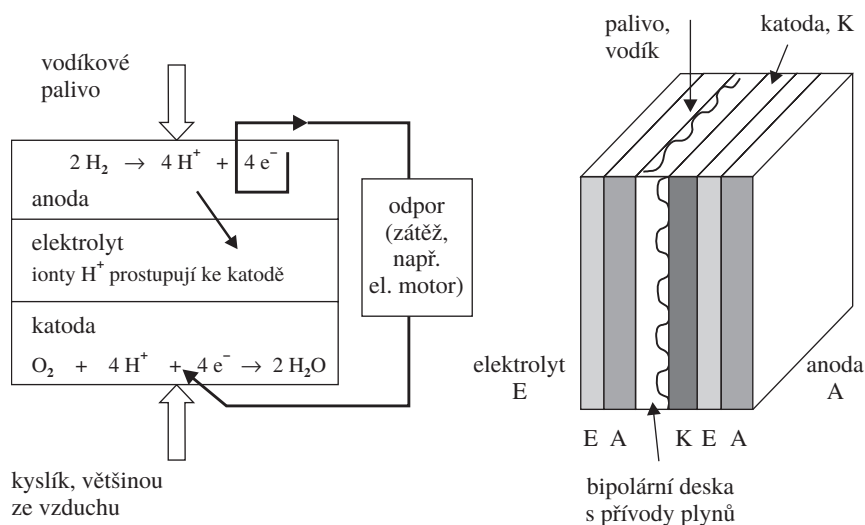
kde ΔG_f je funkcí teploty, množství a stavu (fází) reaktantů a produktů (např. tabulka I).

Jestliže uvažujeme změnu ΔG_f vztaženou na 1 mol látky a uvažujeme systém beze ztrát (reverzibilní děje), potom se dá pro elektrickou práci psát:

$$\Delta G_f = -zFE_{\text{th}} \quad (2)$$

kde ΔG_f je změna Gibbsovy energie vztažená na mol reagující látky, z je počet elektronů přenášených pro každou molekulu paliva (obvykle dvojnásobek počtu reagujících atomů kyslíku), F je Faradayův náboj = 96 485 C $\cdot\text{mol}^{-1}$ a E_{th} je teoretické elektrické napětí v otevřeném elektrickém obvodu s palivovým článkem, kterým neprochází proud. Je to vlastně maximální teoreticky dosažitelné elektrické napětí v palivovém článku. V tabulce II jsou uvedeny hodnoty těchto limitních napětí pro paliva a teploty z tabulky I.

Z tabulky II je vidět, že za vyšších teplot (např. 1000 K) jsou pro různá paliva dosahována napětí v poměrně úzkém rozmezí 1–1,26 V, zatímco za nižších teplot je větší závislost napětí na palivu. Z hlediska maximálních dosažitelných hodnot napětí palivových článků je za nižších teplot teoreticky nejlepším palivem CO, vodík a methanol, za vyšších teplot jsou to hlavně nižší alkoholy a uhlovodíky.



Obr. 2. Schéma vodíkového palivového článku a možné schéma uspořádání soustavy (baterie, „věže“) palivových článků spojených tzv. bipolárními deskami s oddělenými přívody paliva a kyslíku

Tabulka II

Hodnoty ΔG_f (kJ.mol⁻¹) a teoretická maximálně dosažitelná napětí E_{th} (V) nezátížených palivových článků pro různá paliva za teplot^{1,2} 300 a 1000 K

Palivo a produkt oxidace	T = 300 K		T = 1000 K	
	ΔG_f	E_{th}	ΔG_f	E_{th}
H ₂ → H ₂ O(g)	-228,538	1,184	-192,713	0,999
CO → CO ₂	-257,025	1,331	-195,549	1,013
CH ₄ (g) → H ₂ O(g) + CO ₂	-800,839	1,037	-800,812	1,037
Butan(g) → H ₂ O(g) + CO ₂	-2703,863	1,078	-2817,277	1,123
Methanol(g) → H ₂ O(g) + CO ₂	-689,238	1,190	-725,058	1,252
Ethanol(g) → H ₂ O(g) + CO ₂	-1306,568	1,128	-1378,317	1,190
C(s) → CO	-137,345	0,711	-200,261	1,038
C(s) → CO ₂	-394,370	1,022	-395,810	1,026

2.2. Teoretická závislost napětí článků na teplotě, tlaku a koncentracích

Pro výpočet teoretického vlivu teploty, tlaku a koncentrací látek v palivových člancích slouží Nernstova rovnice. Např. pro reakci vodíku a kyslíku v palivovém článku:



platí rovnice:

$$\Delta G_f = (\Delta G_f)^0 - RT \ln [a_{\text{H}_2} (a_{\text{O}_2})^{1/2} / a_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (4)$$

kde $(\Delta G_f)^0$ je změna molární Gibbsovy slučovací energie při standardním tlaku a teplotě, $a_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2}$ a obdobné vztahy platí pro $a_{\text{H}_2\text{O}}$ a a_{O_2} . P^0 je standardní tlak 0,1 MPa, R je univerzální plynová konstanta a T je absolutní teplota.

S využitím vztahu (2) plyne (při $z = 2$):

$$\Delta G_f = -2FE_0 - RT \ln [a_{\text{H}_2} (a_{\text{O}_2})^{1/2} / a_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (5)$$

a po úpravě plyne pro teoretické napětí palivového článku vztah:

$$E_{th} = E_0 + (RT / 2F) \ln [a_{\text{H}_2} (a_{\text{O}_2})^{1/2} / a_{\text{H}_2\text{O}}] \quad (6)$$

Rovnice (6) pro výpočet napětí E (elektromotorické síly) je nazývána Nernstovou rovnicí a E je nazýváno „Nernstovým napětím“ palivového článku. Je to teoretické napětí článku bez zahrnutí ztrát.

Tlak v anodovém a katodovém prostoru článku bývá často blízký atmosférickému tlaku (systémovému tlaku P). Jestliže $P^0 = 1$ bar a x_{H_2} , $(x_{\text{O}_2})^{1/2}$, $x_{\text{H}_2\text{O}}$ jsou molární koncentrace plynů H₂, O₂ a vodních pár, pak je možno rovnici (6) uvažovat ve tvaru:

$$E_{th} = E_0 + (RT / 2F) \ln [x_{\text{H}_2} (x_{\text{O}_2})^{1/2} / x_{\text{H}_2\text{O}}] + (RT / 2F) \ln (P^{1/2}) \quad (7)$$

U elektrochemických reakcí v palivových člancích, kde nedochází ke změnám látkového množství, jejich napětí E_{th} nezávisí na systémovém tlaku.

2.3. Účinnost článků

Teoretická termodynamická účinnost η_{th} palivových článků se většinou udává jako poměr $\Delta G_f / \Delta H_f$:

$$\eta_{th} = \Delta G_f / \Delta H_f \quad (8)$$

pro oxidační reakce paliv, i když pro některé reakce dosahují tyto účinnosti hodnot okolo 1 (oxidace methanu, alkoholů) nebo dokonce mnohem větších než 1 (např. při spalování uhlíku³, tabulka I). V případě chemických reakcí, kdy poměr $\Delta G_f / \Delta H_f$ je větší než jedna (tj. při kladné změně entropie chemické reakce) vlastně jde o přeměnu nejen energie paliva, ale také části tepla z okolí na práci, takže skutečnou limitou je pro tento případ⁶ hranice účinnosti 100 % ($\Delta G_f = \Delta H_f$). Palivové články využívající chemických reakcí, kde $\Delta G_f / \Delta H_f > 1$ by byly teoreticky výhodné pro přímou přeměnu tepla z okolí na užitečnou práci.

Reálná, praktická účinnost η_{re} palivových článků se může udávat jako poměr užitečného elektrického výkonu ($E_{re} I_{re}$) k celkovému energetickému výkonu vstupujícího paliva:

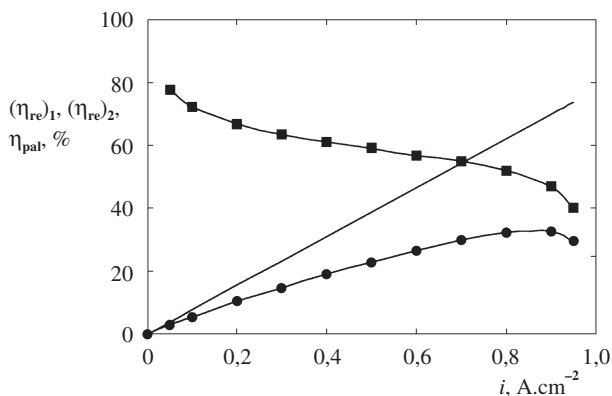
$$(\eta_{re})_1 = -E_{re} I_{re} / (\Delta H_f n_{in}) \quad (9)$$

nebo přesněji jako poměr užitečného elektrického výkonu palivového článku a energetického výkonu skutečně spotřebovaného paliva:

$$(\eta_{re})_2 = -E_{re} I_{re} / [\Delta H_f (n_{in} - n_{out})] \quad (10)$$

kde I_{re} je skutečný elektrický proud procházející obvodem s palivovým článkem (články), E_{re} je skutečné napětí při proudu I_{re} , n_{in} a n_{out} jsou vstupní a výstupní molární toky paliva ($\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$).

Tato reálná „vnitřní účinnost“ palivových článků pro oxidaci daného paliva vypovídá o stupni využití paliva a „nevratných“ ztrátách ve článku. V limitě může účinnost $(\eta_{re})_2$ dosahovat hodnoty η_{th} . Reálná účinnost závisí nejen na typu článku, palivu, teplotě, tlaku apod., ale také a hlavně na proudovém zatížení, čili na způsobu a intenzitě využití palivového článku.



Obr. 3. Příklad⁸ závislosti účinností $(\eta_{re})_1$ a $(\eta_{re})_2$ výroby elektrické energie a stupně využití η_{pal} paliva – vodíku u sériové baterie pěti vysokoteplotních článků typu SOFC při 900 °C na proudové hustotě i ; aktivní plocha deskových článků je 361 cm², ● účinnost 1, ■ účinnost 2, — stupeň využití paliva

Zavedeme-li stupeň využití paliva η_{pal} podle rovnice:

$$\eta_{pal} = (n_{in} - n_{out}) / n_{in} \quad (11)$$

rovnice (10) pro účinnost může být psána s využitím rovnic (8) a (2) ve formě:

$$(\eta_{re})_2 = E_{re} I_{re} \eta_{th} / [z F E_{th} \eta_{pal} n_{in}] \quad (12)$$

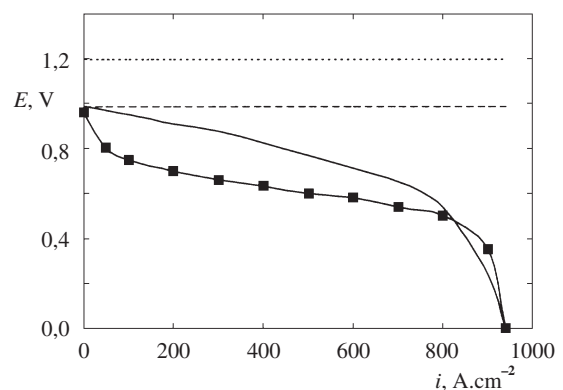
Při daném palivu a chemické reakci, daném proudu I_{re} v externím elektrickém obvodu a dané spotřebě paliva v článku je poměr účinností $(\eta_{re})_2 / \eta_{th}$ daného palivového článku za různých podmínek (např. teplot, tlaků, koncentrací plynů) vyjadřován obvykle poměrem napětí E_{re} a E_{th} :

$$(\eta_{re})_2 / \eta_{th} = E_{re} / E_{th} \quad (13)$$

Příklad typické závislosti účinností $(\eta_{re})_1$ a $(\eta_{re})_2$ na proudové hustotě a stupni využití paliva pro baterii 5 sériově zapojených vysokoteplotních článků⁸ typu SOFC při teplotě 900 °C je na obr. 3. Účinnost VPC⁷ vztažená na energii skutečně spotřebovaného paliva $(\eta_{re})_2$ dosahuje při nízkých proudových hustotách nejvyšších hodnot, blízkých η_{th} . Hodnoty účinnosti vztažené na energii vstupujícího paliva dosahují nejvyšších hodnot při poměrně vysokých proudových hustotách (nad 600 mA·cm⁻²). Běžně se u VPC uvažuje s 60 až 85% využitím vstupujícího paliva, kdy účinnost $(\eta_{re})_1$ dosahuje pro vodíkové palivo 30 až 50%. Praktické maximální reálné účinnosti dosahované v současnosti u větších jednotek s VPC⁷ o elektrickém výkonu nad 10 kW jsou okolo 50%.

2.4. Hlavní typy ztrát, dosažitelná napětí a proudové hustoty v palivových článcích

Obvykle se obecně uvažují u samostatných palivových článků čtyři hlavní typy ztrát či nevratností^{1,2}, které způsobují pokles skutečného napětí reálného palivového článku; jsou to aktivizační ztráty, ztráty vnitřním transportem paliva, ohmické (odporové) ztráty a koncentrační ztráty u elektrod. U soustav



Obr. 4. Schematické srovnání typických průběhů závislosti napětí článku E na proudové hustotě i pro nízkoteplotní palivové články (NPC) a vysokoteplotní palivové články (VPC) s teoretickými limitními napětími pro otevřený elektrický obvod; NPC článek – mez, --- VPC článek – mez, ■ NPC článek skutečnost, — VPC článek skutečnost

(baterií) palivových článků k tomu přistupují další ztráty způsobené elektrickými odpory spojů, bipolárních desek apod.

Aktivační ztráty (polarizace elektrod) jsou způsobeny pomalostí reakcí probíhající na povrchu elektrod. Dají se zmenšit katalýzou, zvýšením teploty, zvýšením drsnosti a porozity elektrod, zvýšením koncentrace reaktantu (např. nahrazením vzduchu čistým kyslíkem) a zvýšením tlaku.

Skutečné dosažené napětí palivového článku E_{re} je pak menší než E_{th} právě o tyto ztráty (ΔE_{akt}). Celkové aktivační ztráty zahrnují obecně ztráty na obou elektrodách, anodě a katodě:

$$-\Delta E_{akt} = A_A \ln(I / I_{oA}) + A_K \ln(I / I_{oK}) \quad (14)$$

kde A_A , A_K jsou aktivační konstanty pro anodu a katodu a I_{oA} , I_{oK} jsou tzv. výměnné proudové hustoty pro anodovou a katodovou reakci.

Konstanta A se obvykle vyjadřuje rovnicí:

$$A = RT / (zF\alpha) \quad (15)$$

kde α je tzv. koeficient přenosu náboje. Hodnoty α závisí na chemické reakci a na materiálu elektrod a mohou nabývat hodnot v rozmezí 0–1.

Hodnoty I_{oA} jsou pro vodíkové palivové články mnohem větší než hodnoty I_{oK} , proto se u nich anodové ztráty zanedbávají. U jiných paliv (CO , CH_4) však anodové aktivační ztráty nemusí být zanedbatelné. Hodnoty I_o jsou poměrně vysoké pro vysokoteplotní palivové články (tzn. tyto články mají malé aktivační ztráty) a naopak hodnoty I_o (hlavně I_{oK}) jsou nízké (tzn. velké aktivační ztráty) pro většinu dnešních nízkoteplotních článků (obr. 4).

Ztráty vnitřním transportem paliva a vnitřními proudy

Ideální palivový článek by měl mít elektrolyt s čistě iontovou vodivostí a měl by být neprostupný pro molekuly paliva. Ve skutečnosti tomu tak není a malá část paliva (např. vodíku) prochází v molekulární podobě přes elektrolyt do katodového prostoru, kde reaguje s kyslíkem a uvolňuje pouze teplo. Tím dochází ke ztrátě příslušných elektronů, které neprojdou vnějším obvodem. Formálně podobně působí ztráty elektronová vodivost elektrolytu, která vede ke ztrátě elektronů, které neprojdou vnějším obvodem, ale jsou „zkratovány“ palivovým článkem. Oba jevy (i když často významem nesrovnatelné) vedou k úbytku toku elektronů (proudu) ve vnějším obvodu. Protože však proudová zátěž v obvodu s palivovými články je určována vnější zátěží (je tedy nezávislá) projevuje se tato ztráta poklesem elektrického napětí při daném vnějším proudu (jako by formálně protékal palivovými články větší proud). Proto se tyto ztráty často vyjadřují aditivním členem I_n ve výrazu pro proudovou hustotu v modifikované rovnici pro aktivační ztráty – např.:

$$E_{re} = E_{th} + \Delta(E_{akt})_m = E_{th} - A_A \ln((I + I_n) / I_{oA}) - A_K \ln((I + I_n) / I_{oK}) \quad (16)$$

Ztráty vnitřním transportem paliva jsou charakteristické a významné hlavně pro nízkoteplotní palivové články; v případě vysokoteplotních palivových článků bývají tyto ztráty zanedbatelné.

Ohmické (odporové) ztráty

Vlivem průchodu proudu palivovým článkem klesá dosažitelné napětí. Ve většině typů článků je elektrický odpor soustředěn hlavně v elektrolytu, i když příspěvek elektrod a bipolárních spojovacích destiček a kontaktů není zanedbatelný. Rovnice pro pokles napětí ΔE_{ohm} vlivem vnitřního odporu se uvádí obvykle ve formě:

$$\Delta E_{ohm} = -(i + i_n) r \quad (17)$$

kde i je proudová hustota (např. v $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) a r je specifický odpor (např. v $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^{-2}$).

Ohmický odpor je důležitý (nezanedbatelný) prakticky u všech typů článků, zvláště však u vysokoteplotních článků s pevným oxidovým elektrolytem (SOFC) za relativně nižších teplot provozu (pod 800°C). Tři základní způsoby zmenšení vnitřního odporu článků jsou:

- užití elektrod s největší možnou vodivostí,
- užití vhodných materiálů a konstrukce bipolárních desek a spojů v zapojeních sérií palivových článků,
- pokud možno tenká vrstva elektrolytu – ovšem bez újmy na robustnosti celého článku.

Koncentrační ztráty se mohou projevovat při vyčerpávání reaktantu (např. O_2 při využití vzduchu) v oblasti elektrod. Rozsah ztrát závisí hlavně na proudové hustotě (intenzitě elektrochemického procesu), na rychlosti elektrochemické reakce, koncentraci reaktantu a na fyzikálních faktorech proudění, difuze atd. Rovnice pro koncentrační ztráty ΔE_{kon} má tvar:

$$\Delta E_{kon} = (RT / zF) \ln [1 - i / i_{lim}] = B_1 \ln [1 - i / i_{lim}] \quad (18)$$

kde i_{lim} je limitní proudová hustota, při které je palivo využito rychlostí jeho dodávání. Napětí článku klesá prakticky na nulu při dosažení limitní proudové hustoty i_{lim} . Celková rovnice pro skutečné napětí článku s uvážením všech uvedených ztrát je potom:

$$E_{re} = E_{th} + (\Delta E_{akt})_m + \Delta E_{ohm} + \Delta E_{kon} \quad (19)$$

Srovnání typických hodnot konstant pro jednotlivé ztráty u nízko- a vysokoteplotního palivového článku (PEMFC a SOFC) je uvedeno v tabulce III.

Z tabulky III je vidět, že pro energetické ztráty u vysokoteplotních článků typu SOFC je rozhodující vnitřní, ohmický odpor, zatímco u nízkoteplotních článků jsou rozhodující aktivační ztráty.

U elektrických vlastností palivových článků je velmi důležitá kapacita, která je odrazem existence elektrické dvojvrstvy v oblasti těsně u povrchu elektrod článků. Tyto kapacitní vlastnosti se projevují hlavně při dynamickém chování článků: způsobují pomalejší náběh napětí při odpovědi na skokové změny proudového zatížení nebo při vypnutí článku (přerušení elektrického obvodu). Měření odpovědi napětí na elektrodách palivových článků na přerušení proudu v obvodu se používá ke stanovení impedančních vlastností článků^{9–11} (relativní významnosti vnitřního odporu, kapacit, relativní výše ohmického odporu atd.). U vysokoteplotních článků typu SOFC (cit.¹⁰) bývá nejvýznamnější ohmická složka vnitřních ztrát a kapacitní vlastnosti jsou spíše potlačeny. U článku typu MCFC

Tabulka III

Hodnoty konstant¹ z rovnic (14)–(18) při použití vodíku jako paliva v nízkoteplotním palivovém článku s membránou (PEMFC) a ve vysokoteplotním článku s pevným elektrolytem na bázi ZrO₂ (SOFC)

Typ elektr. napětí nebo konstanty	PEMFC při 50 °C	SOFC při 800 °C
E_{th} (nezatíž.), V	1,2	1,0
i_n , mA.cm ⁻²	2	2
r , kΩ.cm ⁻²	3.10 ⁻⁵	30.10 ⁻⁵
i_o , mA.cm ⁻²	0,067	300
A , V	0,06	0,03
B , V	0,05	0,08
i_{lim} mA.cm ⁻²)	900	900

(cit.⁹) bývá ohmická složka odporu méně významná. Vysokoteplotní palivové články vykazují obvykle lepší přizpůsobení větším proudovým hustotám^{1,2} a mají obecně menší aktivizační (polarizační) ztráty, tj. menší pokles napětí s rostoucím proudovým zatížením.

3. Hlavní typy vysokoteplotních palivových článků a obvyklé uspořádání

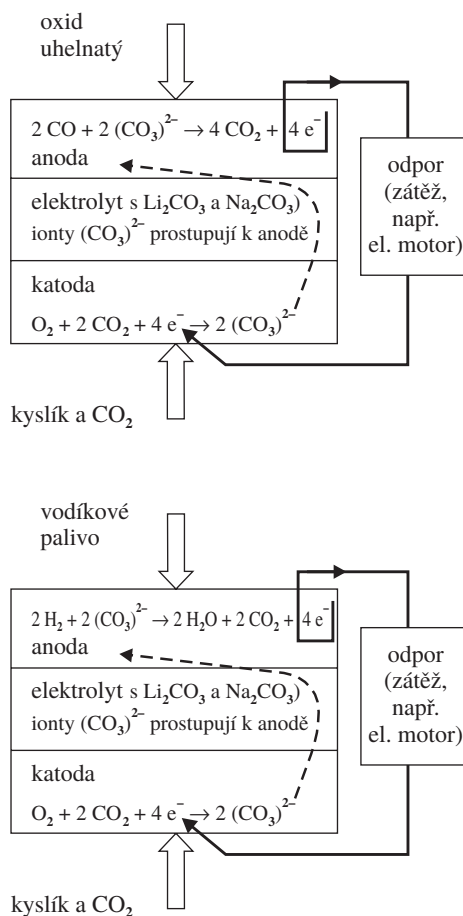
Ačkoliv se někdy do středně- a vysokoteplotních palivových článků zahrnují také články s kyselinou fosforečnou jako elektrolytem, které pracují za teplot okolo 200 °C, my se zde soustředíme na skutečně vysokoteplotní články, u kterých se vyvinuly dosud dva základní typy: článek s elektrolytem na bázi roztavené směsi alkalických uhličitán^{12–15} (MCFC) pracující za teplot 600–700 °C (nejčastěji okolo 650 °C) a na články s pevným oxidovým elektrolytem^{16–19} většinou zatím na bázi ZrO₂ (články typu SOFC), pracující za teplot 700–1000 °C, nejčastěji 800–900 °C.

3.1. Palivové články s elektrolytem ve formě roztavené směsi alkalických uhličitán (MCFC)

Elektrolytem v tomto typu palivového článku je roztavená směs alkalických uhličitán. Obvykle jde buď o binární směs uhličitán lithia a draslíku či lithia a sodíku nebo ternární směs Li₂CO₃, Na₂CO₃ a K₂CO₃. Tato směs je zakotvena v keramické matici na bázi Li₂O.Al₂O₃. Za vysokých teplot 600–700 °C tvoří roztavené uhličitany vysoce elektricky vodivou taveninu s uhličitánovým aniontem (CO₃)²⁻ umožňujícím iontovou vodivost.

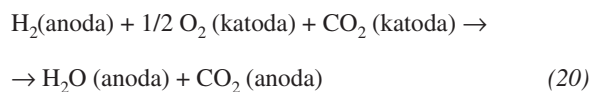
Schéma tohoto palivového článku (MCFC) pro vodík a pro CO jako palivo je na obr. 5.

Zvláštností tohoto článku je nutnost přivádění směsi kyslíku a CO₂ na katodu, kde se CO₂ proměňuje elektrochemickou reakcí na ionty (CO₃)²⁻. Tyto ionty se pohybují kapalným elektrolytem k anodě, kde reagují např. s vodíkem na vodu a oxid uhličitý za uvolnění elektronů. Uvolněné elektrony jsou po průchodu vnějším obvodem spotřebovávány na katodě při



Obr. 5. Schéma vysokoteplotního palivového článku s elektrolytem obsahujícím roztavenou směs alkalických uhličitán (MCFC) s CO a vodíkem jako palivy; do katodové oblasti musí být uváděna směs kyslíku a CO₂ přibližně v poměru 1:2

reakci CO₂ s kyslíkem. Pro případ vodíku jako paliva je celková reakce probíhající v MCFC:



Nernstova rovnice pro tento článek a vodík jako palivo má tvar:

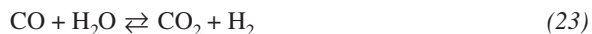
$$\begin{aligned} E_{th} = E_o + (RT/2F) \ln [P_{\text{H}_2} (P_{\text{O}_2})^{1/2} / P_{\text{H}_2\text{O}}] + \\ + (RT/2F) \ln [(P_{\text{CO}_2})_K / (P_{\text{CO}_2})_A] \end{aligned} \quad (21)$$

v případě CO jako paliva obdobně platí:

$$E_{th} = E_o + (RT/2F) \ln [P_{\text{CO}} (P_{\text{O}_2})^{1/2} (P_{\text{CO}_2})_K / (P_{\text{CO}_2})_A^2] \quad (22)$$

Teoretická napětí palivového článku typu MCFC pro vodík a CO jako paliva jsou za teplot okolo 650 °C velmi blízká,

okolo 1,04 V. V praxi se pro takové články používá jako palivo často směs CO + H₂ (např. po reformování methanu vodní parou) nebo je dokonce možné přímo uvnitř tohoto palivového článku částečně reformovat methan vodní parou vznikající na anodě, přičemž teplo potřebné k endotermní reakci je odebráno horkým produktům (spalinám). Oxid uhelnatý v přítomnosti vodních par reaguje částečně na CO₂ a vodík podle reakce:



Konstrukce článku MCFC vychází z elektrolytu imobilizovaného v porézní keramické matici s malými póry, zatímco elektrody mají větší póry, které jsou jen částečně zaplněny taveninou. Správné rozdělení elektrolytu v pórech a relativně malé tlakové rozdíly mezi katodou a anodou jsou velmi podstatné pro správnou funkci článku. Různé nežádoucí děje jako vypařování uhlíčanů, koroze kovových materiálů elektrod²⁰ v taveninách alkalických uhlíčanů, migrace a vysrážení nečistot mezi elektrodami a elektrolytem²¹ apod. přispívají k problémům při dlouhodobějším využívání MCFC.

Elektrolytem je směs uhlíčanů Li₂CO₃ a Na₂CO₃ nebo Li₂CO₃ + K₂CO₃, která je zakotvena v matici s α- či β-LiAlO₂ o tloušťce asi 0,5–1 mm. Za typických provozních podmínek je elektrolyt odpovědný za asi 70 % ohmických ztrát v MCFC.

Anoda^{1,12} je dnes tvořena různými typy slitin Ni–Cr, případně Ni–Cr–Al, počáteční porozita bývá 50–70 %, tloušťka anody bývá 0,2–1,5 mm. Katoda^{1,12} je tvořena nejčastěji NiO (např. NiO dopovaným lithiem) s asi 60% porozitou, tloušťkou 0,5–1 mm a póry o průměru asi 7–16 μm. Problémem současných katod na bázi NiO je sice malá, ale významná rozpustnost v uhlíčanové tavenině. Ionty niklu difundují k anodě, kde se redukuje na kovový nikl, který se sráží v elektrolytu a postupně zkratuje článek (zvyšuje elektronovou vodivost elektrolytu).

Baterie (série) článků typu MCFC mají různé provedení bipolárních desek (např. se žebrováním, zvlněnými plechy, kovovými deskami s kanálky pro plyny apod.). Uspořádání článků do sériových baterií může být buď ve formě paralelních desek položených horizontálně, nebo prstenců seřazených do sloupců. Typické pro všechna tato uspořádání je nutnost přivádění paliva i oxidantu paralelně ke všem článkům, což vyžaduje externí nebo interní rozdělovací potrubí. Relativně jednoduché vnější rozdělování plynů vede obvykle ke křížovému toku paliva a oxidantu, což může způsobovat významné teplotní rozdíly ve člancích na povrchu elektrod. Aby se částečně zmínila koncentrační a teplotní rozdíly v člancích, má palivová i oxidační strana další rozvodné vnitřní rozdělovací kanálky (internal manifolds). Vnější těsnění jsou nejčastěji z vhodné keramické plsti (např. ZrO₂, Al₂O₃ apod.). K těsnění vnitřních rozvodů se používá materiálu matrice elektrolytu.

Finální příprava článků MCFC se provádí po sestavení požadované série (soustavy) článků. Zahřátím soustavy článků a roztavením elektrolytu za teplot okolo 450 °C se teprve začne nasyčovat keramická matrice roztaveným elektrolytem. Tento děj vede k objemovým změnám uvnitř článku, se kterými musí konstrukce článku počítat. Při ohřevu článku musí být anody ve styku s redukčním plynem, aby se nikl či niklová slitina povrchově neoxidovaly. Při provozu série článků MCFC je nutné zajistit rovnoměrné zásobení všech článků reaktanty. Těsnění keramiky a kompaktních a porézních ko-

vových materiálů za vyšších, kolísavých teplot je také složitější záležitostí²². MCFC vyžadují paliva s velmi malým obsahem síry a těžkých kovů. Pokud uvnitř MCFC probíhá reformování uhlovodíků na směs CO a H₂, pak katalyzátor pro tento děj musí být odolný vůči parám alkalických uhlíčanů. Z bezpečnostních důvodů bývá tlak plynu na katodě mírně vyšší (řádově o stovku Pa) než tlak na anodě. Tato nutná opatření a složitější uvádění článků MCFC do provozu (i po odstavení) kladou překážky při využití MCFC za vyšších provozních tlaků plynů, kde je udržování stálého malého přetlaku, pomalé najíždění tlaku a vyhýbání se náhlým změnám tlaku složitější technickou záležitostí.

Demonstrační jednotky s články MCFC prokázaly elektrickou účinnost (vztaženou k výhřevnosti paliva) okolo 50 %. Celkovou účinnost při využití odpadního tepla je však možno zvýšit až na 60–80 %. Emise NO_x z jednotek o výkonu desítky a stovky kW byly pod 10 ppm obj. Emise SO₂ byly zanedbatelné, protože již plynné palivo musí mít obsah síry pod asi 2 ppm.

3.2. Palivové články s pevnými elektrolyty na bázi oxidů kovů (SOFC)

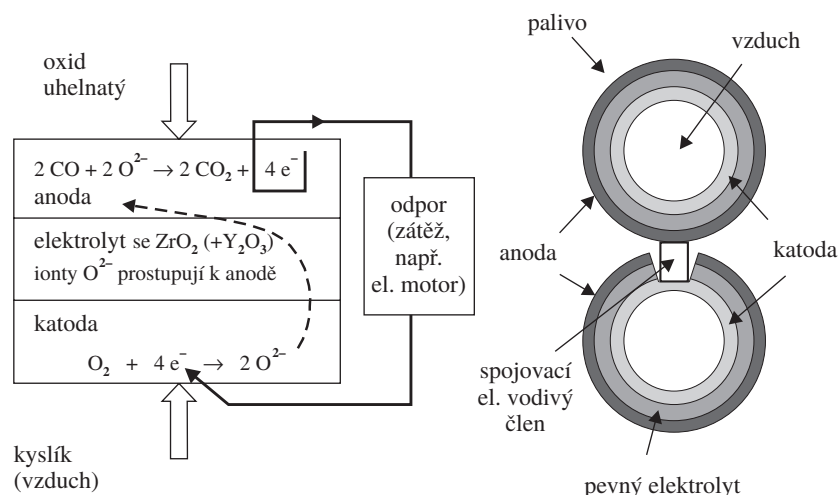
Děje v palivovém článku typu SOFC jsou schematicky znázorněny na obr. 6.

Palivové články typu SOFC jsou výjimečné tím, že neobsaňují a ani pro svou funkci nepotřebují kapalný elektrolyt. Ve funkci elektrolytu se u SOFC užívá iontově vodivý keramický materiál. Celý palivový článek je jednodušší než ostatní palivové články a může být také kompaktnější. Články typu SOFC umožňují transport iontu O²⁻ z katody přes elektrolyt k anodě. Až donedávna byl elektrolytem u SOFC prakticky jen ZrO₂ stabilizovaný přídavkem Y₂O₃ (YSZ). Za teplot nad asi 800 °C se ZrO₂ stává vodivým pro ionty O²⁻. Iontová vodivost yttriem stabilizovaného ZrO₂ je při 800 °C asi 0,02 S.cm⁻¹ a při 1000 °C je již asi pětikrát vyšší a srovnatelná s vodivostí kapalných elektrolytů. Navíc vrstva pevného elektrolytu může být velmi tenká (desítky μm) kvůli nízkému elektrickému odporu¹.

Nověji se ukazuje^{23,24} jako vhodný elektrolyt z hlediska relativně vyšší elektrické vodivosti za teplot okolo 650–750 °C ZrO₂ s přísadou Sc₂O₃. Některé materiály, jako např. CeO₂, mají vyšší vodivost O²⁻ než ZrO₂, ale jsou méně stabilní^{23,24} v prostředí s nízkou koncentrací kyslíku (blízko anody). Přídavkem speciálních dopantů (např. na bázi Ga) se však dá situace zlepšit. Zcela nově byly objeveny směsné keramické materiály na bázi LaSrGaMgO (tzv. LSGM), které vykazují^{23–25} nejvyšší iontovou vodivost a již při teplotě 800 °C dosahují parametrů (elektrické vodivosti a polarizace) stabilizovaného ZrO₂ při teplotě 1000 °C.

Jako anoda slouží směsné keramicko-kovové sinterované materiály (cermety) na bázi Ni a stabilizovaného ZrO₂. Porozita anody bývá 20–50 % kvůli dobrému transportu a větší reakční ploše. Pro zmenšení ohmických polarizačních ztrát na rozhraní anody a elektrolytu se zkoušejí dvouvrstvé anody. Materiál anod může být také uzpůsoben ke katalytickému reformování např. methanu^{1,11} na směs CO a H₂. Trvalejší provoz článků SOFC při vysokých proudových hustotách vede ke zvyšování odporu anody vlivem aglomerace částic Ni.

Katody u článků typu SOFC mají porézní strukturu a jsou vyrobeny buď z LaMnO₃ dopovaného stronciem (LSM) nebo různých směsných oxidů typu perovskitu^{24,26} s p-typem vodi-



Obr. 6. Schéma palivového článku s pevným elektrolytem (SOFC) pro využití CO jako paliva a schéma uspořádání a propojení trubkových palivových článků typu SOFC

vosti a směšnou iontovou a elektronovou vodivostí. Tyto katody umožňují efektivní provoz palivových článků (společně s elektrolytem LSGM) za teplot i pod 800 °C. Nověji se ukazují jako vhodné, zvláště pro SOFC pracující za teplot pod 800 °C, katody na bázi směšných kobaltitanů La, Sr a Fe (tzv. LSFC katody). Materiály na bázi LSFC a směšné materiály typu LSFC/Ce_{0,9}Sm_{0,1}O_{1,95} mají oproti klasickým LSM katodám rychlejší kinetiku a vyšší difuzní koeficient kyslíku. Typickým problémem při dlouhodobém provozu článků SOFC a cyklických změnách teplot je odchlípkování materiálu katody²⁴ od elektrolytu, což vede ke zvyšování elektrického odporu.

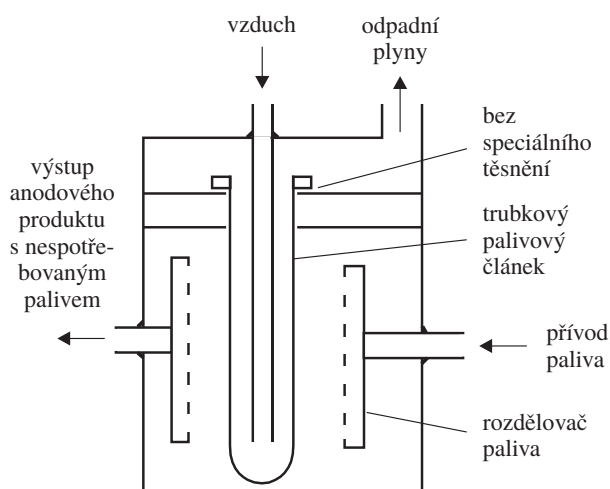
Konstruktivně byly vyvinuty a již se také komerčně vyrábějí např. v Holandsku dva základní typy tenkých planárních článků SOFC o aktivní ploše více než 100 cm²:

- články s mechanicky nosnou vrstvou elektrolytu (typ 3YSZ, tloušťka 130–150 μm); tyto tzv. články ESC (electrolyte-supported cell) mají doporučenou pracovní teplotu 900–950 °C; tloušťka NiO/CeO anody a LSM katody je mezi 30 až 60 μm,
- články s mechanicky nosnou, robustní, dvouvrstvou anodou (400–600 μm tlustou) a tenkou vrstvou elektrolytu typu 8YSZ pouze 10–25 μm silnou; tyto tzv. články ASC (anode-supported cell) mají doporučenou pracovní teplotu 700–850 °C.

Články ASC mají menší vnitřní ztráty (vyšší napětí při stejném proudovém zatížení) a lépe umožňují přímé parní reformování methanu na anodě.

Jiné řešení, používané v průmyslu velkými firmami (např. Siemens-Westinghouse, USA) je založeno na trubkovém porézním nosiči a palivovém článku ve tvaru trubky.

Skupiny a řetězce (baterie) článků typu SOFC používají dnes obvykle dva základní způsoby uspořádání: svazky paralelních trubkových článků s kovovými nebo směšnými kontakty^{1,27} (obr. 6) a vícevrstvé planární uspořádání článků s tzv. bipolárními deskami pro spojování jednotlivých článků (obr. 2) a zároveň pro přívod plynů k anodě a katodě. V literatuře jsou však popsána i jiná uspořádání^{23,29} často využívající tenkých vrstev elektrolytů³⁰ a elektrod nebo dokonce uspořádání s monolitickými bloky.



Obr. 7. Schéma možného uspořádání trubkových vysokoteplotních palivových článků typu SOFC, které nevyžaduje speciální vysokoteplotní utěsnění

Trubkové uspořádání článků má výhodu oproti planárnímu uspořádání v možnosti konstrukce baterií těchto článků prakticky bez použití těsnění, s odvodem mírně unikajících palivových plynů v odpadním vzduchu společně s jejich vyhořením. Schéma možného řešení je na obr. 7. Problémem jsou však vhodné materiály pro výrobu spojů mezi trubkovými články a celkově relativně pracnější a dražší výroba. Planární články mají výhodu v relativně snadné a automatizovatelné výrobě pomocí páskového odlévání a síťového tisku elektrod. Jejich nevýhodou je větší křehkost za vysokých teplot pod mechanickým napětím a hlavně problémy s utěsněním baterií článků s kovovými bipolárními spojovacími členy.

Ztráty napětí za provozu článků SOFC jsou způsobeny hlavně ohmickými ztrátami s příspěvkem (uvažován trubkový článek): 45 % ztrát katoda (tloušťka asi 2,2 mm), 18 % ztrát anoda (tloušťka asi 0,1–0,2 mm), 12 % ztrát elektrolyt (tloušťka asi 0,04 mm) a asi 25 % ztrát mezičlánekové spojení.

Tabulka IV
Srovnání důležitých vlastností vybraných plynných a kapalných paliv¹

Palivo	Vodík	Methan	Methanol	Ethanol	Oktan
Molekulární hmotnost	2,016	16,04	32,04	46,07	114,2
Bod varu, °C	-252,7	-161,5	64,7	78,5	125,7
Výparné teplo, kJ.kg ⁻¹	445,6	510	1100	855	368,1
Spalné teplo při 25 °C, kJ.mol ⁻¹	241,8	802,5	638,5	1275,9	5512,0
Hustota kapaliny, kg.m ⁻³	77	425	792	789	702
Molární teplo při 0 °C, J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	28,8	34,1	76,6	112,4	188,9
Teplota samovznícení, °C	571	632	470	362	220
Meze výbušnosti ve vzduchu, obj.%	4–77	4–16	6–50	3–19	1–6

Kompaktní uspořádání trubkových článků SOFC s většími možnostmi utěsnění dovoluje také provoz za zvýšených tlaků plynů, a tím také umožňuje využití článků SOFC a odpadního tepla z nich v kombinovaných paroplynových cyklech s plynovými a parními turbínami. V Japonsku byl např. zkoušen systém se 414 trubkovými články SOFC o výkonu 10 kW, který pracoval²³ při tlaku 0,5 MPa. Optimální teplota pro starší články s elektrolytem na bázi ZrO₂ je 900–1000 °C, pro nověji vyvinuté články s tenkovrstvými elektrolyty je optimální teplota nižší, přibližně 700–850 °C.

Během provozu článků SOFC v bateriích a velkých soustavách dochází k časovým a místním rozdílům teplot, složení plynů a tlaku. Teplotní rozdíly mezi vstupem a výstupem plynů dosahují běžně hodnot okolo 100 °C. V případě vnitřního, endotermního reformování methanu jsou místní teplotní rozdíly daleko vyšší. Teplotní gradienty vyvolávají mechanická napětí v článku a nerovnoměrnosti elektrochemických dějů a proudových hustot. Keramické materiály článků špatně snášejí velké a opakované změny teplot při současné mechanické zátěži, což může vyvolat i jejich praskání. Utěsnění např. přívodu a odvodu plynů je při měnících se vysokých teplotách také problémem. Jako těsnicí hmoty se používají plstí a tkaniny z keramických vláken, speciální keramické tmely a skla nebo kombinace plstí se speciálními keramickými tmely. Dlouhodobě spolehlivá uspořádání článků SOFC do baterií a bloků, vhodné tvary a materiály spojovacích a bipolárních členů, vhodné vnitřní rozdělovače plynů pro zmenšení tepelných nerovnoměrností a těsnění se stále hledají a zkoušejí a nebývají uváděny v tzv. „otevřené“ literatuře. Snižování provozní teploty článků SOFC kvůli menšímu namáhání, možnosti použití levnějších materiálů a lepšímu utěsnění soustav článků má smysl z hlediska tepelné integrace VPC do asi 600 °C. Při nižších teplotách již klesá využitelnost odpadního tepla v parních a hlavně kombinovaných cyklech.

Uspořádání článků SOFC je možné kombinovat nejen s využitím tepla, případně i tlaku produkovaných plynů v turbínách, ale po odstranění CO v produkovaných plynech z článků SOFC a po snížení teploty také s nízkoteplotními palivovými články typu PEMFC (proton exchange membrane fuel cell). SOFC články vyžadují také čistší paliva s velmi nízkým obsahem síry. Přítomnost oxidu uhličitého v katodovém prostoru nevádí (CO₂ se chová jako inert). Produkce oxidů dusíku palivovými články typu SOFC je velmi nízká.

Jiné, samostatné typy problémů (popsané v další kapitole) přináší využitelnost plynných a kapalných paliv a vnitřní

katalytické reformování uhlovodíků v anodové oblasti. Zde hrozí při špatně tepelně řízeném procesu (nerovnoměrné teploty) a nevhodném palivu, případně nevhodném ředění paliva vznik sazí, případně deaktivace až zničení katalyzátoru i anody.

4. Paliva pro vysokoteplotní palivové články

Vysokoteplotní palivové články mohou používat jako palivo nejen vodík, ale také oxid uhelnatý, směsi CO s vodíkem, uhlovodíky, alkoholy apod. Vysokoteplotní články jsou zvláště citlivé na obsah prachu, par alkalických a těžkých kovů a na obsah síry či sloučenin síry v plynném palivu. Citlivost vůči amoniaku bývá menší. Uhlovodíky mohou být endotermní reakcí s vodní parou za vyšších teplot (tzv. reformování) převedeny na směs CO a vodíku. V systémech, které obsahují CO a vodní páru za vyšších teplot, běží také další reakce CO s vodou (viz rovnice 23). Také tuhá paliva (uhlí, biomasa) mohou být po zplynění³¹ např. vodní parou za vyšších teplot přeměněny na směs CO, H₂ a uhlovodíků, které mohou být po odstranění dehtů, síry, amoniaku, těžkých kovů apod. využity ve vysokoteplotních palivových člancích. Srovnání některých vlastností plynných a kapalných paliv využitelných ve vysokoteplotních palivových člancích je v tabulce IV.

4.1. Plynná a kapalná paliva

Vodík je nejlepším palivem do vysokoteplotních palivových článků, protože je elektrochemicky reaktivnější než uhlovodíky nebo oxid uhelnatý. Nicméně, ani oxid uhelnatý není nevhodným palivem. Jestliže jsou přiváděny do palivového článku ve směsi vodík a CO, je rychleji vyčerpáván vodík, tzn. že plyn má na výstupu z anody relativně vyšší poměr CO/H₂ než na vstupu.

Plyny obsahující aspoň 10–20 % vodíku či oxidu uhelnatého již mohou být potenciálními palivy ve vysokoteplotních palivových člancích. Zemní plyn může být sice využíván ve vysokoteplotních palivových člancích přímo^{11,32}, ale sám o sobě (bez katalýzy) je poměrně málo reaktivní a má tendenci se za vysokých teplot částečně rozkládat na uhlík a vodík.

Na druhé straně, za teplotních podmínek provozu vysokoteplotních palivových článků a vzhledem k obvyklému složení materiálů anod (Ni–Cr–Al v případě článků MCFC a cermet s Ni v případě článků SOFC), je prakticky vždy aspoň část methanu přeměněna reakcí s anodovými produkty³³ (CO₂ +

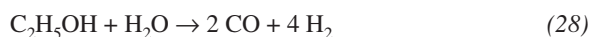
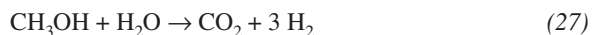
H₂O) také na vodík a CO. Provoz vysokoteplotních článků na „čistý“ zemní plyn by byl teoreticky výhodný (viz tabulka I a II), bohužel praktické zkušenosti ukázaly na snadný vznik uhlíku (sazí), na ničení cermetových anod vlivem tepelných napětí^{1,33} (způsobených průběhem endotermních a exotermních reakcí) a na deaktivaci anod. Zvláště zbytky vyšších uhlovodíků v zemním plynu (ethan, propan, butan apod.) jsou náchylné již za nižších teplot ke vzniku uhlíku. Niklové materiály elektrod mají tendenci ke tvorbě uhlíkatých usad a deaktivaci^{33,34}. Proto je obvykle nutností zemní plyn (a hlavně jeho vyšší uhlovodíky) aspoň částečně přeměňovat (reformovat) reakcí s vodní parou nebo CO₂ na reaktivnější a bezproblémovější plynná paliva – vodík a CO:



Podobně jsou vodní parou reformovány i vyšší uhlovodíky – např. butan:



Také nižší alkoholy (methanol, ethanol) mohou být používány buď přímo po vypaření jako palivo, nebo až po reformování vodní parou:



Reakční tepla (enthalpie) pro uvedené reakce probíhající při 300 a 1000 K jsou uvedena v tabulce V. Po stránce spotřeby tepla je zvláště reformování methanolu energeticky nenáročný, probíhající za relativně nižších teplot a poskytuje navíc ve vysokém výtěžku vodík. Proto se o methanolu uvažuje jako o možném palivu nejen pro vysokoteplotní, ale hlavně pro nízko-temperaturní palivové články, které vyžadují čisté vodíkové palivo.

Srovnání tabulky V s tabulkou I ukazuje rozdíly ve spalných tepech (enthalpiích) plynných paliv před reformováním a po něm. Všechny reformační reakce s vodou jsou endotermní, přičemž se vzrůstající teplotou roste jejich požadavek na dodání tepla. Při reformování je většinou přebytek vodních par, takže část CO reaguje dále na CO₂.

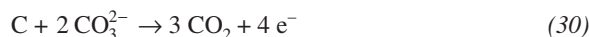
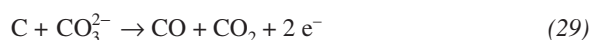
4.2. Tuhá paliva

Přímá elektrochemická oxidace uhlíku v palivových člancích na CO nebo CO₂ by byla energeticky velmi zajímavá, nabízející termodynamickou přednost ve změně Gibbsovy volné energie ΔG_T , dokonce větší, než je enthalpie reakce (viz tabulka I). Tímto způsobem, protože změna entropie u oxidace pevného uhlíku je kladná, by se vlastně teplo dodané z vnějšku mohlo měnit na užitečnou práci⁵. Ve skutečnosti je praktická realizace přímé elektrochemické oxidace uhlíku velmi obtížná. Při užití palivového článku typu MCFC by jako anoda musel sloužit přímo uhlík, který by byl ve styku s elektrolytem; a na rozhraní uhlíku a elektrolytu by probíhala anodová reakce – oxidace⁴ na CO nebo CO₂:

Tabulka V

Reakční tepla⁷ reakcí při reformování a spalná tepla⁷ produktů reakcí vztahovaná na mol příslušného primárního paliva

Reformování (číslo rovnice)	ΔH_f [kJ.mol ⁻¹]		Spalné teplo produktů při 1000 K [kJ]
	300 K	1000 K	
CH ₄ + H ₂ O (24)	206,244	225,713	-1026,179
CH ₄ + CO ₂ (25)	252,376	260,46	-1060,926
C ₄ H ₁₀ + 4 H ₂ O (26)	651,552	699,328	-3361,142
CH ₃ OH + H ₂ O (27)	49,574	70,484	-743,574
C ₂ H ₅ OH + H ₂ O (28)	255,688	278,74	-1556,642



Na anodu by se teoreticky nemusel přivádět žádný plyn a pouze by se odváděla plynná směs CO a CO₂. Ve skutečnosti by se anodový prostor s porézni uhlíkovou anodou musel promývat inertním plynem (např. N₂). Uhlíková anoda by samozřejmě musela být z relativně čistého uhlíku (bez síry, těžkých kovů a kovů alkalických zemin). Ještě složitější a také pravděpodobně méně účinné by bylo zařízení v případě článků typu SOFC, kde by muselo docházet ke kontaktu kompaktní uhlíkové anody s pevným elektrolytem, přičemž anoda by se spotřebovávala elektrochemickou reakcí. Určité, relativně elegantní technické řešení přímé oxidace uhlíku (nebo předčištěného uhlí) v člancích typu SOFC uvádí patentová literatura³⁵. Anody článků jsou vlastně ponořeny do fluidní vrstvy uhlíkových částic v inertním plynu. V blízkosti styku částic uhlíku s anodami se řízení (pro lepší oxidaci, rychlejší reakci a pro zajištění potřebné teploty) může přivádět přes porézni keramiku část oxidačního plynu z katodového prostoru. Takové řešení i při zvládnutí složitých technických problémů by ovšem vždy vyžadovalo použití relativně čistého uhlíku, kterým nemůže být normální uhlí.

Proto se dnes spíše než o přímém využití tuhých paliv elektrochemickou reakcí uvažuje a prakticky zkouší kombinace zplyňování uhlí^{1,36,37} nebo biomasy^{31,38} a využití vzniklých plynů ve vysokoteplotních palivových člancích. U zplyňování uhlí závisí čistota produktů hlavně na teplotě a způsobu zplyňování. Ze zplyňovacích systémů pro uhlí jsou dnes využívány tři základní typy¹: zplyňování v sesuvném loži uhlí, zplyňování ve fluidní vrstvě a zplyňování částic uhlí za úletu. Zplyňování v sesuvné vrstvě, vlivem protiproudu toku částic uhlí a plynu, má nevýhodu ve velkém obsahu dehtů a fenolických látek v plynech. Zplyňování ve fluidní vrstvě za teplot 800–950 °C je po této stránce lepší, avšak nejčistší plyn, prakticky bez dehtů, fenolů apod. je získáván ze zplyňování malých částic uhlí v úletovém režimu při teplotách nad 1200 °C. Zplyňování se provádí kontaktovaním uhlí se směsí kyslíku a vodních par (tím se dostane vysoce výhřevný plyn s nízkým obsahem dusíku) nebo pomocí směsi vzduch–vodní pára. Plyn vyráběný tímto způsobem obsahuje obvykle nad 60 % dusíku. Typické složení plynů ze zplyňování v různých typech zaříze-

Tabulka VI

Typické složení uhelného plynu (obj.%) po zplyňování uhlí různými technologiemi¹

Složení	Sesuvné lože O ₂ + H ₂ O	Fluidní vrstva O ₂ + H ₂ O	Úlet částic	
			O ₂ + H ₂ O	vzduch + H ₂ O
Uhlí:	Illinois No. 6	Texas	Illinois No. 6	Illinois No. 6
<i>Složení plynu</i>				
Ar	stopy	0,7	0,9	stopy
CH ₄	3,3	4,6	0,1	1,0
C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆	0,3			
H ₂	21,0	28,3	30,3	9,0
CO	5,8	33,1	39,6	16,0
CO ₂	11,8	15,5	10,8	6,0
N ₂	0,2	0,6	0,7	6,2
NH ₃	0,4	0,1	0,1	
H ₂ O	61,8	16,8	16,5	5,0
H ₂ S	0,5	0,2	1,0	~0,2

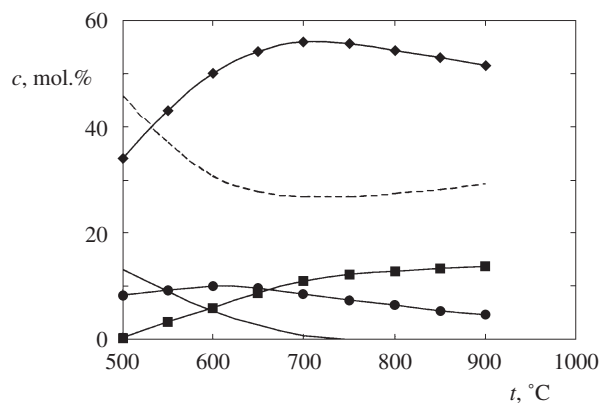
ní je uvedeno v tabulce VI. Vzniklý uhelný plyn se musí zbavit sirovodíku, zbytků dehtů a také vyšších uhlovodíků, které by se mohly za nižších teplot rozkládat na uhlík. Integrace zplyňování uhlí, čištění plynů a vysokoteplotních palivových článků^{36,37,39} je v pokročilém stavu poloprovozního a provozního výzkumu. Velký důraz je kladen na efektivní a účinné čištění uhelného plynu. Zplyňování biomasy³¹ a hlavně dřeva³⁷ je také zamýšleno k využití pro vysokoteplotní palivové články. Biomasa je při zplyňování velmi reaktivní. Pro vysokou rychlost reakcí stačí teploty již okolo 700–800 °C. Důležitým problémem je předcházet vzniku sazí, hlavně při nižších teplotách zplyňování; k tomu bývá zapotřebí vyšší hmotový nebo molární poměr H₂O/biomasa. Při zplyňování pomocí CO₂ musí být analogický poměr CO₂/biomasa pro dosažení stejného účinku³¹ asi dvakrát vyšší.

Vyšší teploty zplyňování vedou jak u uhlí, tak u biomasy k vyšším výtěžkům CO a nižším výtěžkům CO₂, v případě vodíku bývá nalézána teplota (např. okolo 800 °C) s maximálním výtěžkem vodíku³¹. Výhodou plynů ze zplyňování biomasy typu dřeva je velmi nízký až zanedbatelný obsah sloučenin síry a těžkých kovů. Obsah dehtů a kyslíkatých a heterocyklických sloučenin však může být relativně vyšší.

Jako palivo pro VPC se po vyčištění hodí i některé další bioplyny – např. z anaerobního čištění odpadních vod nebo skládkové plyny. Charakteristické pro tyto plyny je, že obecně obsahují jako hlavní složky methan a CO₂, minoritní složky bývají různé, často sirovodík, čpavek. Bez náležitého čištění se ani tyto plyny nedají použít ve vysokoteplotních palivových článcích přímo. Vyšší obsah oxidu uhličitého (15–40 %) však není na překážku jejich využití.

4.3. Parní reformování paliv

Parním reformováním paliv (hlavně uhlovodíků a alkoholů – viz tabulka V) se rozumí jejich převedení na jednodušší paliva (většinou hlavně směs CO, H₂, CO₂) s vyšší výhřevností, než mělo původní palivo. Parní reformování je běžně používaná metoda⁴⁰ výroby plynného paliva pro palivové články. Provádí se za teplot nad 500 °C, často za teplot 700–800 °C.



Obr. 8. Rovnovážné koncentrace plynů *c* při reformování methanu vodní parou za teplot nad 500 °C ($P = 0,1$ MPa); uvažován přibližně dvojnásobný přebytek vodní páry¹, — CH₄, ■ CO, ● CO₂, - - - H₂O, ◆ H₂

Příklad složení plynů po reformování methanu přebytkem vodních par a změny ve složení plynů s teplotou jsou ukázány na obr. 8.

Reformování je silně endotermní reakcí a vyžaduje přívod tepla a vhodné katalyzátory. Jedním z nejdůležitějších problémů reformování je předcházet produkci uhlíku (sazí) vlivem krakování a pyrolýzy uhlovodíků a rozkladu CO:



Endotermní pyrolýza methanu je významná za teplot asi nad 700 °C (pyrolýza jiných uhlovodíků probíhá za nižších teplot) a exotermní rozklad CO je významný hlavně za nižších teplot, pod 600 °C. Tvorbě uhlíku se dá zabránit jednak přebytkem vodních par při reformování⁴⁰ a úpravou katalyzátoru, jednak tzv. předreformováním vedoucím k odstranění vyšších uhlovodíků s velkou tendencí tvorby uhlíkatých úsad a snižou-

jícím spotřebu tepla při vlastním vnitřním reformování⁴⁰. Niklové katalyzátory mají většinou tendenci podporovat vznik a usazování uhlíku. Proto je nutné je dopovat (např. alkalickými kovy apod.), nebo při silné tendenci k tvorbě sazí použít jiné katalyzátory (např. Ru na ZrO_2 a Al_2O_3).

V případě VPC není nutné odstraňovat CO, protože tento plyn je také využitelný. Vysokoteplotní palivové články dovolují dokonce provádění parního reformování uvnitř článků (internal reforming). Vnitřní reformování má dvě základní koncepce: přímé (DIR) a nepřímé (IIR) vnitřní reformování. Při DIR se reformování děje na anodě nebo v blízkosti anody. Teplo a pára potřebné pro reakci jsou dodávány přímo elektrochemickou reakcí. Při IIR probíhají reformovací reakce v oddělené komůrce, která je ovšem v dobrém, hlavně tepelném kontaktu s palivovým článkem. Pára však není dodávána z palivového článku a také vznikající vodík není bezprostředně ve styku s anodou. Vnitřní reformování nabízí následující přednosti oproti vnějšímu reformování²⁸:

- systémové náklady jsou menší, ušetří se přídavné zařízení,
- u metody DIR je zapotřebí méně externí páry nebo dokonce žádná externí pára,
- rozdělení vodíku v palivovém článku u DIR je rovnoměrnější (je využita plocha anody),
- bývá relativně vysoká konverze, protože vodík jako produkt reakce je odstraňován přednostně elektrochemickou reakcí.

Mezi nevýhody vnitřního reformování patří:

- úprava anody na katalyzátor nebo další přídavný katalyzátor,
- katalyzátor se může deaktivovat nebo může být otráven (např. sírou, alkalickými kovy u MCFC apod.), může sintrovat, může být vystaven teplotním stresům atd.,
- ačkoliv reformování je endotermní a elektrochemický proces je exotermní, jejich integrace může omezovat flexibilitu provozu palivového článku.

Vnitřní reformování paliv u MCFC

Anoda je u těchto palivových článků tvořena porézním niklem nebo speciálními slitinami na bázi niklu. Materiál anody musí mít dostatečné katalytické vlastnosti pro reformování, musí pracovat v korozivním prostředí s roztavenými alkáliemi z elektrolytu. Vyrovnanějšího teplotního pole se dosahuje recyklací anodového plynu⁴¹, recyklací katodového i anodového plynu⁴¹, předběžnou částečnou externí předreformací uhlovodíkového paliva^{1,33} a dokonce také řízenou mírnou deaktivací niklového katalyzátoru^{42,43} (materiálu anody) plynným palivem obsahujícím do asi 60 obj. ppm síry. Hlavně vždy jde o úpravu katalyzátoru blízko vstupu plynného paliva do anodového prostoru nebo do prostoru reformační komůrky, protože pokles teploty, tepelné namáhání a deaktivace se projevují hlavně tam. Katalyzátor (anoda) může být proti účinkům alkalických tavenin, par a uhlíku chráněn povrchovou vrstvou platinového kovu (např. Ru, Rh), zlata, stříbra apod. Stárnutí niklového katalyzátoru se projevuje také sintrováním (hrubnutím) zrn.

Vnitřní reformování paliv u SOFC

Vysokoteplotní články typu SOFC používají většinou nikl-keramických (Ni-ZrO₂ cermetových) anod. Pro přímé refor-

mování na anodě bývají dostatečně trvanlivé. Pro nižší teploty je také možné použít Ce-Ni cermetové katalyzátory dopované vápníkem. Vzhledem k typickým provozním teplotám nad 800 °C může přímé vnitřní (DIR) reformování probíhat na anodě, přídavného katalyzátoru není třeba. Aktivita katalyzátoru se může řízeně snižovat např. použitím menší koncentrace síry v plynu^{42,43}. Pro praktický provoz (hlavně u plynů obsahujících vyšší uhlovodíky) se doporučuje částečné externí reformování (okolo 40–60 % uhlovodíků), aby tepelné efekty při reformování zbytku paliva ve článku již nebyly tak velké a také aby nedocházelo k usazování uhlíku.

5. Moderní systémy s vysokoteplotními palivovými články

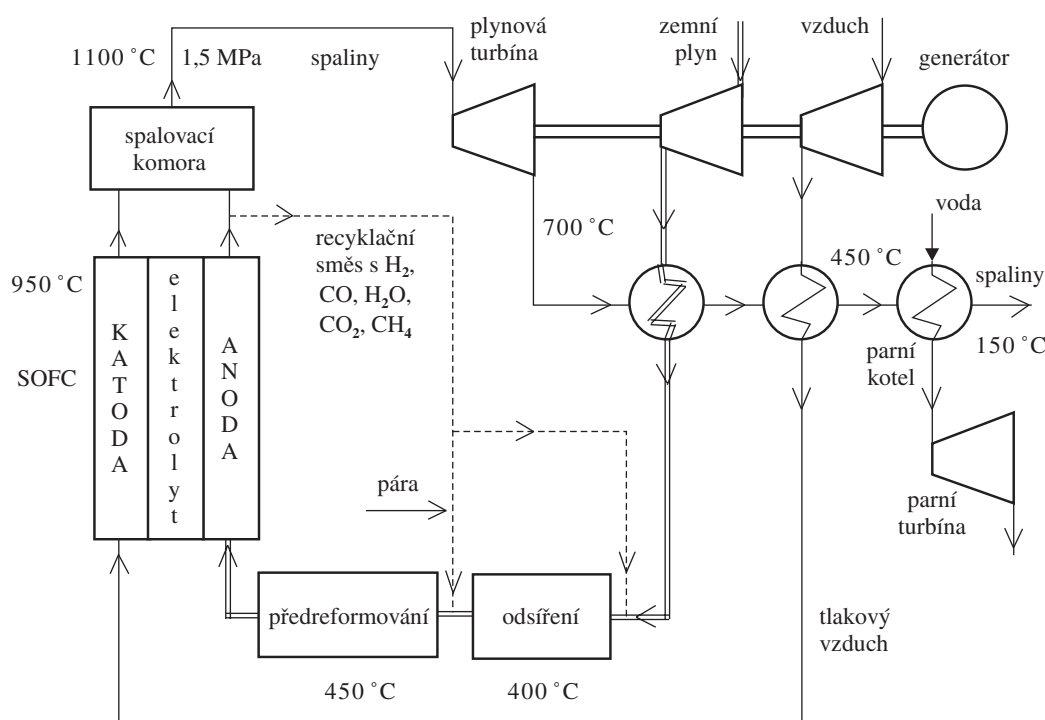
Vysokopotenciálního „odpadního“ tepla plynů odcházejících z vysokoteplotních palivových článků se dá využít poměrně jednoduše např. k reformování plynného uhlovodíkového či jiného paliva, ke zplyňování uhlí či biomasy a k přímým i nepřímým ohřevům pomocí nejrůznějších výměníků tepla. Podle obsahu spalitelných složek (zvláště CO a CH₄) ve výstupních plynech z vysokoteplotních palivových článků, který nemusí být malý, se dokonce dá teplota těchto „odpadních“ plynů po spálení ještě zvýšit.

U systémů pracujících za tlaků blízkých atmosférickému tlaku je toto teplo možné využít v parním kotli a použít ke generaci páry, pohonu parní turbíny a výrobě další elektrické energie. Odpadního nízkopotenciálního tepla lze samozřejmě použít k různým ohřevům a topením. Integrace souborů vysokoteplotních palivových článků a využití jejich odpadního tepla jsou velmi důležité k dosažení celkové vysoké účinnosti.

Výstupní napětí na souboru (baterii) palivových článků se významně mění podle proudové zátěže, složení palivových plynů, teploty a tlaku. Aby se dosáhlo konstantního stejnosměrného napětí, musí se získané primární napětí regulovat tzv. DC/DC regulátory. K připojení na síť střídavého napětí je nutné pomocí konvertorů (DC/AC konvertory) změnit stejnosměrné napětí na střídavé napětí, a toto pak dále transformovat.

5.1. Systémy s využitím energie spalin parní nebo plynovou turbínou

Tepla plynů produkovaných vysokoteplotními články a chemické energie (spalného tepla) nespotebovaného paliva ze článků lze poměrně jednoduše využít v parním kotli k výrobě páry^{39,45} a pohonu parní turbíny. U palivových článků hlavně typu SOFC, které mohou bez neřešitelných technických problémů pracovat za zvýšeného tlaku, je možné využít energie horkých stlačených plynných produktů^{44–47} z SOFC k expanzi v plynové turbíně a eventuálně (podle teploty plynů na výstupu z plynové turbíny) také dále v parním kotli s návaznou parní turbínou. Vyšší provozní tlak vede obecně k vyššímu pracovnímu napětí (asi o 10–25 %) při stejné proudové hustotě v elektrickém obvodu s vysokoteplotními palivovými články^{1,44}. Schéma hybridního energetického zařízení se souborem palivových článků typu SOFC, plynovou a parní turbínou je na obr. 9. Vypočítané a zčásti prakticky ověřené parametry hybridních energetických zařízení typu kombinace souborů SOFC s plynovou (spalovací turbínou) o celkovém elektric-



Obr. 9. Schéma možného hybridního systému^{1,46} s vysokoteplotními palivovými články a využitím tepelné energie odpadních plynů v plynové turbíně a parním kotli

Tabulka VII

Parametry zařízení⁴³ s vysokoteplotními články typu SOFC a využitím energie plyných produktů ve spalovací turbíně

Parametr zařízení a specifikace	Jednotka o výkonu	
	3 MW _{el}	10 MW _{el}
Čistý výstupní elektrický výkon ve střídavém proudu, MW _{el}	3,3	10,3
Čistý elektrický výkon baterie SOFC, MW _{el}	1,9	6,8
Výkon spalovací turbíny, MW _{el}	1,4	3,6
Tok paliva – zemního plynu, kg.h ⁻¹	391	1296
Kompresor – průtok vzduchu, kg.h ⁻¹	18 565	55 440
Tok výstupních plynů, kg.h ⁻¹	18 950	56 160
Výstupní teplota plynů, °C	210	357
Účinnost zařízení, vztážená k výhřevnosti paliva, %	61	61
Emise NO _x , obj. ppm	<5	<5

kém výkonu 3 MW_{el} a 10 MW_{el} jsou uvedeny v tabulce VII. Hybridní jednotky tohoto typu jsou schopny přeměňovat 60–70 % energie paliva (vyjádřené jako výhřevnost) na elektrickou energii.

5.2. Systémy kogenerační (teplo a elektrická energie)

Vysokoteplotní palivové články (VPC) mají výhodu ve vysokopotenciálním teplu spalin (produktů). Systémy s vysokoteplotními palivovými články jsou obecně vhodné ke kogeneraci elektrické energie a středně- či vysokopotenciálního tepla. Nicméně i různé decentralizované kogenerační systémy

se dají vhodně postavit „na míru“ zákazníkovi^{39,45}. Zavedení efektivních menších jednotek vyrábějících pro místní potřeby elektrickou energii a teplo povede pravděpodobně v budoucnosti k větší decentralizaci zásobování elektrickou energií a teplem.

6. Závěr

Vysokoteplotní palivové články, technologie jejich výroby a jejich využití jsou v současné době velmi rychle se vyvíjejícím oborem, který přináší mnohé nové poznatky a zároveň podněty a výzvy k lepšímu řešení mnohých problémů

současných vysokoteplotních palivových článků. Dnešní vysokoteplotní palivové články dvou typů (MCFC a SOFC) jsou schopné pracovat za teplot 600 až 1000 °C. Současnou snahou u článků s pevným elektrolytem typu SOFC je snižování běžné provozní teploty (800–900 °C) na teplotní úroveň 600–750 °C použitím nových materiálů, tenčích vrstev elektrolytů a lepších kontaktů, elektrických a reakčních vlastností elektrod.

Hlavním palivem pro VPC je doposud směs vodíku a CO vyrobená parním reformováním zemního plynu, případně čistého methanolu. Využití vyčištěných plynů ze zplyňování uhlí a biomasy však již také začíná nabývat na významu. Stupeň využití plynného paliva ve vysokoteplotních palivových článcích se obvykle pohybuje mezi 70 až 90 % podle typu paliva, typu VPC a celkových podmínek provozu. Hlavním problémem ve využití různých plynných paliv nebo přeměny tuhých paliv jsou relativně vysoké požadavky na čistotu plynů a požadavky na levné a účinné způsoby čištění těchto plynů (hlavně odstraňování síry, dehtu, sazí, uhlovodíků a amoniaku).

V oblasti dalšího vývoje článků hlavně typu SOFC se předpokládá vývoj a praktické aplikace článků s protonovou vodivostí elektrolytu, snižování provozní teploty, zvyšování odolnosti vůči nečistotám v palivu, další zvyšování dlouhodobé spolehlivosti a samozřejmě také lepší konstrukce a menší vnitřní ztráty článků. Tyto oblasti vývoje VPC jsou motorem jak pro vývoj nových materiálů pro elektrody a elektrolyty, tak i jejich nových celkových uspořádání, kontaktů, bipolárních desek, spojení a těsnění.

Aplikace vysokoteplotních palivových článků se předpokládají hlavně v lokální, decentralizované energetice, částečně ve sféře elektrických pohonů v dopravě. V oblasti energetických aplikací VPC je hlavní technickou a technologickou výzvou optimální začlenění soustav (sériových baterií) VPC do účinných a spolehlivých technologií získávání energie z plynných, kapalných, případně i pevných paliv kombinací VPC s parními kotli, paroplynovými cykly nebo kogenerace tepla a elektrické energie.

Optimální integrace vysokoteplotních článků do energetických systémů a využití jak tepla spalin, tak i zbytkového chemického potenciálu produkovaných plynů (obsahujících vždy i část nespotebovaných plynných složek) a případné začlenění i nízkoteplotních, vysoce účinných palivových článků do těchto soustav je stále předmětem intenzivního technického výzkumu a vývoje.

Tato práce vznikla za podpory GA AV ČR – grant č. A 407 2801.

LITERATURA

- Larminie J., Dicks A.: *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley, Chichester 2001.
- Appleby A. J., Foulkes F. R.: *A Fuel Cell Handbook*, 2.vyd. Kreiger, Huntington 1993.
- Haynes C.: *J. Power Sources* 92, 199 (2001).
- Demin A., Tsiakaras P.: *Int. J. Hydrogen Energy* 26, 1103 (2001).
- Peelen W. H. A., Hemmes K., de Wit J. H. W.: *High Temp. Mater. Process.* 2, 471 (1998).
- Lutz A. E., Larson R. S., Keller J. O.: *Int. J. Hydrogen Energy*, v tisku (2002).
- Barin I.: *Thermochemical Data of Pure Substances*, 3. vyd. VCH, Weinheim 1995.
- de Haart L. G. J., Vinke I. C., Janke A., Ringel H. Tietz F., v knize: *Solid Oxide Fuel Cells VII* (Yokokawa H., Singhal S. C., ed.), str. 111. The Electrochemical Society, Pennington 2001.
- Lee C. G., Nishina T., Uchida I., Kuroe S.: *J. Electrochem. Soc.* 43, 2747 (1998).
- Wagner N., Schnurnberger W., Muller B., Lang M.: *Electrochim. Acta* 43, 3785 (1998).
- Murray E. P., Tsai T., Barnett S. A.: *Nature* 400, 649 (1999).
- Bosio B., Costamagna P., Parodi F., Passalacqua B.: *J. Power Sources* 74, 175 (1998).
- Mathur A., Bali S., Balakrishnan M., Perumal R., Batra V.: *Int. J. Energy Res.* 23, 1177 (1999).
- Lobachyov K. V., Richter H. J.: *Energy Convers. Manage.* 39, 1931 (1998).
- Dicks A. L., Siddle A.: *Assessment of Commercial Prospects of Molten Carbonate Fuel Cells* (ETSU Report No. F/03/00168/REP). AEA Technology, Harwell 1999.
- Lobachyov K., Richter H. J.: *J. Energ. Resour. Technol.* 118, 285 (1996).
- Lowrie F. L., Rawlings R. D.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 751 (2000).
- McEvoy A. J.: *J. Mater. Sci.* 36, 1087 (2001).
- Veyo S. E., Forbes C. A.: *Proceedings of the 3rd European Solid Oxide Fuel Cell Forum Lausanne 1998*, str. 79.
- Biedenkopf P., Spiegel M., Grabke H. J.: *Mater. Corros.* 48, 488 (1997).
- Kunz H. R.: *J. Electrochem. Soc.* 134, 105 (1987).
- Greiner H., Kempter K.: US 6,218 037 (2001).
- Yamamoto O.: *Electrochim. Acta* 45, 2423 (2000).
- Tiffé E. I., Weber A., Herbstreit D.: *J. Eur. Ceram. Soc.* 21, 1805 (2001).
- Feng M., Goodenough J., Huank K., Milliken C.: *J. Power Sources* 64, 47 (1996).
- Das D., Edwards J., Kindermann L., Hilpert K., Putz G.: US 5,824 429 (1998).
- Isenberg H. O.: US 4,490 444 (1984).
- Greiner H.: US 6,156 448 (2000).
- Ringel H.: US 5,932 366 (1999).
- Batawi E., Honegger K.: US 5,932 368 (1999).
- Alderucci V., Antonucci P.L., Maggio G., Giordano N., Antonucci V.: *Int. J. Hydrogen Energy* 19, 369 (1994).
- Novikov G. I., Gamanovič N. M.: *Zh. Prikl. Khim.* 70, 1098 (1997).
- Clarke S. H., Dicks A. L., Pointon K., Smith T. A., Swan A.: *Catal. Today* 38, 411 (1997).
- Dicks A. L.: *J. Power Sources* 71, 111 (1998).
- Gür T. M., Huggins R. A.: US 5,376 469 (1994).
- Wolk R. H., McDaniel J.: *Energy Convers. Manage.* 33, 705 (1992).
- Lobachyov K. V., Richter J.: *Energy Convers. Manage.* 38, 1693 (1997).
- McIllveen D. R., Williams B. C., McMullan J. T.: *Renewable Energy* 19, 223 (2000).
- Jansen D., Mozaffarian M.: *Energy Convers. Manage.* 38, 957 (1997).
- Ahmed S., Krumpelt M.: *Int. J. Hydrogen Energy* 26, 291 (2001).

41. Kriechbaum K., Filip G.: US 6,136 462 (2000).
42. Nielsen J. R., Christiansen L. J., Petersen K. A.: US 5,688 609 (1997).
43. Hsu M. S.: US 5,747 185 (1998).
44. Bevc F.: Proc. Inst. Mech. Eng. 211, Part A, 359 (1997).
45. Hassmann K., Heidug W. K., Veyo S.: Brennst.-Wärme-Kraft 51, 40 (1999).
46. Wolfe D., Minh N., Meister K., Matulich D.: US 5,968 680 (1999).
47. Stock A.: US 6,124 050 (2000).

K. Svoboda, M. Hartman, O. Trnka, and J. Čermák
(Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague): High-Temperature Fuel Cells, Their Status, Fuels and Applications

This review updates information on the state of development, properties, materials and possible applications of two basic types of high-temperature fuel cells: solid oxide fuel cells (SOFC) and molten carbonate fuel cells (MCFC). The main

fuels for such cells are still hydrogen, carbon monoxide and their mixtures, which can be produced from natural gas by steam reforming. A new potential liquid fuel for such cells is in particular methanol. Hydrocarbon fuels have to be reformed with steam prior to utilisation in high-temperature fuel cells. Solid fuels, such as coal and wood, can be practically used as fuels for the cells only after gasification and efficient cleaning of the gaseous fuel. The optimum temperature for MCFC is about 650 °C, for SOFC usually between 750 and 900 °C, depending on materials. The theoretical thermodynamic maximum efficiencies of the fuel cells for conversion of chemical energy to useful work is high, exceeding 66 %. The real behaviour and efficiency depend on internal losses, construction and current load of the cells. The highest attainable current densities in electric circuits with MCFC and SOFC are still relatively low, below 800–1000 mA.cm⁻². Great potential of high-temperature fuel cells is in utilization of waste heat of the produced gases in steam boiler, gas turbine (for pressurized systems) and in cogeneration of electrical energy and heat. Overall real attainable efficiency of the heat-to-power conversion estimated for such combined systems exceeds 60 %.

Vážení autoři,

v letošním roce opět vyjde *monotematické číslo 7/2003* ve spolupráci s Ministerstvem zemědělství České republiky:

Chemie v zemědělství a potravinářství.

Žádáme Vás o příspěvky a jejich zaslání do redakce do **28.3.2003**.

redakce