



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**  
**ÚSTAV AUTOMOBILNÍHO A DOPRAVNÍHO**  
**INŽENÝRSTVÍ**  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF AUTOMOTIVE ENGINEERING

## **PALIVOVÉ ČLÁNKY A AUTOMOBIL**

FUEL CELL AND VEHICLES

### **BAKALÁŘSKÁ PRÁCE**

BACHELOR'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**JOSEF ZLÁMAL**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISITOR

**doc. Ing. ZDENĚK KAPLAN, CSc**

BRNO 2014

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav automobilního a dopravního inženýrství

Akademický rok: 2013/2014

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Josef Zlámal

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

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

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

### **Palivové články a automobil**

v anglickém jazyce:

### **Fuel cell and vehicles**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Obsahem závěrečné bakalářské práce je komplexní studium, rozbor a vlastní hodnocení možností využití palivových článků k pohonu automobilu.

Cíle bakalářské práce:

Vytvořit ucelený přehled možností využití palivových článků k pohonu automobilu s vlastním kritickým hodnocením jednotlivých systémů.



Seznam odborné literatury:

Kameš, J.: Alternativní pohon automobilů, BEN-Technická literatura, 2004, ISBN 80-7300-127-6.

Vedoucí bakalářské práce: doc. Ing. Zdeněk Kaplan, CSc.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2013/14.

V Brně, dne 22.11.2013



prof. Ing. Václav Pištěk, DrSc.  
Ředitel ústavu



prof. RNDr. Miroslav Doupovec, CSc., dr. h. c.  
Děkan



## ABSTRAKT

V této práci je přiblížen historický vývoj palivového článku, popis jeho konstrukce a funkce, včetně porovnání výhod a nevýhod v současnosti nejčastěji používaných typů. Další část se věnuje problematice paliv pro palivové články, jejich výrobě, distribuci a skladování. Poslední kapitoly se věnují automobilu s palivovými články, projektům jednotlivých automobilek a vlastnímu hodnocení jednotlivých systémů palivových článků.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Palivový článek, automobil, palivo, elektrody, bipolární deska, katalyzátor, nádrž na vodík

## ABSTRACT

In the first part of this work a historical development of fuel cell, description of its construction and function including a comparison of currently used fuel cells is presented. The next part of this work is focused on fuel for fuel cells, its production, distribution and storage. The last chapters are dealing with fuel cell automobile, project of particular car companies and author's assessment of individual fuel cell systems.

## KEYWORDS

Fuel cell, automobile, fuel, electrode, bipolar plate, catalyst, hydrogen tanks



## **BIBLIOGRAFICKÁ CITACE**

ZLÁMAL, J. *Palivové články a automobil*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 56 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Zdeněk Kaplan, CSc.



## ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že tato práce je mým původním dílem. Zpracoval jsem ji samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce doc. Ing. Zdeňka Kaplana, CSc. a s použitím literatury uvedené v seznamu.

V Brně dne 29. května 2014

.....

Josef Zlámal



## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce doc. Ing. Zdeňku KAPLANOVI za jeho pomoc, ochotu a cenné připomínky, kterými přispěl k vypracování této bakalářské práce. Dále bych rád poděkoval svým rodičům a blízkým za obětavou pomoc a podporu po celou dobu mého studia.



## OBSAH

Úvod .....	10
1 Palivový článek .....	11
1.1 Základní princip palivového článku .....	11
1.2 Historie.....	12
1.3 Základní rozdělení a charakteristiky palivových článků .....	14
1.4 Základní komponenty palivových článků .....	15
1.4.1 Kladná a záporná elektroda .....	15
1.4.2 Elektrolyt .....	16
1.4.3 Bipolární desky .....	16
2 Alkalický palivový článek (AFC).....	17
3 Články s tuhými polymery (PEFC) .....	19
3.1 Přímomethanolový palivový článek (DMFC) .....	22
4 Články s kyselinou fosforečnou (PAFC).....	24
5 Články s roztavenými uhlčitany (MCFC) .....	26
6 Články s tuhými oxidy (SOFC).....	29
7 Palivo .....	31
7.1 Reformace paliva .....	31
7.2 Čištění paliva .....	32
7.3 Výroba paliv pro palivové články.....	33
7.3.1 Benzin a nafta .....	33
7.3.2 Methanol.....	33
7.3.3 Vodík .....	33
7.4 Skladování a distribuce paliv pro palivové články .....	34
7.4.1 Distribuce vodíku .....	35
7.4.2 Skladování vodíku .....	35
7.5 Srovnání vodíkových paliv s benzinem a propanem .....	37
8 Automobil s palivovými články .....	38
8.1 Řídicí systém.....	38
8.2 Palivový systém .....	39
8.3 Systém přípravy vzduchu.....	39
8.4 Systém oběhu vody .....	39
8.5 Systém výroby a úpravy elektrické energie .....	39
8.6 Systém pohonu.....	40
9 Projekty automobilů s palivovými články .....	41
9.1 Daimler – Chrysler.....	41



---

9.2	Honda.....	42
9.3	Toyota .....	43
9.4	General Motors/Opel .....	43
9.5	Ford.....	44
9.6	Nissan.....	45
9.7	Mazda.....	45
9.8	Hyundai.....	45
10	Současnost a budoucnost vodíkových technologií .....	47
10.1	Katalyzátory .....	48
11	Vlastní zhodnocení .....	49
	Závěr.....	50
	Seznam obrázků.....	54
	Seznam tabulek.....	56



## ÚVOD

Rychlý rozvoj automobilové dopravy na počátku minulého století je úzce spojený se začátkem masové těžby a zpracováním ropy. Ropa byla, a stále je, levným a dostupným zdrojem energie, a proto asi nikoho nepřekvapí, že až do dnešních let je většina automobilů poháněna deriváty ropy. Právě závislost na ropě je ale největším problémem dnešních automobilů. Ropa jako nerostná surovina není nevyčerpatelným zdrojem energie. Další nevýhoda spočívá v samotné přeměně energie ropy na mechanickou práci, kdy se benzin, nebo nafta spaluje nejčastěji ve válcích spalovacích motorů. Zde se využívá principů Ottova a Diesselova cyklu známých již na sklonku 19. století. Například benzínem poháněný, zážehový motor pracující ve 4-dobém cyklu má účinnost maximálně pouhých 30%. Naftové vznětové motory na tom s účinností nejsou o moc lépe, pouhých 40%. Zbytek energie se bez užitku přemění na teplo, zvuk, vibrace, nebo se vyloučí ve formě chemických exhalací výfukových plynů, které zatěžují životní prostředí. Vysoká spotřeba ropy představuje do budoucna problém také pro chemický průmysl, který je na ní závislý. Zmenšování zásob ropy, její postupné zdražování a ekologické důsledky neefektivního spalování vedou dnes k mnoha iniciativám podporující rozvoj alternativních paliv a pohonů. Alternativních paliv je celá řada, nejvíce známé jsou:

- zemní plyn (CNG);
- propan butan (LPG);
- biopaliva (bionafta, bioethanol);
- vodík.

Všechny tyto paliva je možné použít v upravených spalovacích motorech. Tím se problémy spojené se spalováním benzínu a nafty řeší jen částečně. Například závislost na fosilních palivech vyřeší použití bionafty, ale nedojde k výraznému snížení exhalací výfukových plynů. U zemního plynu nebo propan-butanu je situace přesně obrácená. Žádné z paliv ale neřeší problém nízké účinnosti, která je spjatá s koncepcí spalovacího motoru. Všechny problémy spojené se spalováním ropy by mohl vyřešit elektromobil. Těch jezdí na světě už celá řada, ale v porovnání s automobily se spalovacím motorem se jedná pouze o zanedbatelné číslo. Elektromobily můžeme podle systému dodávky elektrické energie rozdělit do dvou skupin:

- elektromobily používající akumulátory;
- elektromobily s palivovými články.

Většina elektromobilů dnes používá drahé a těžké akumulátory, které nevynikají ani vysokou životností. Problémy s životností a hmotností řeší právě palivový článek. Do budoucna se předpokládá i snížení jeho dnešní hodně vysoké ceny. Proto spousta lidí věří, že automobilem budoucnosti je elektromobil s palivovými články, kterým se budu dále věnovat.



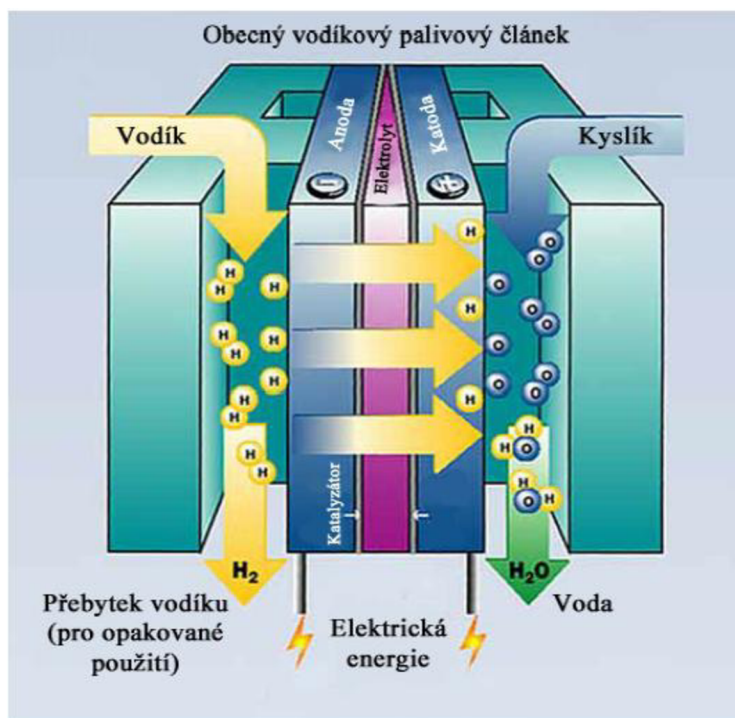


# 1 PALIVOVÝ ČLÁNEK

Palivový článek je zařízení, ve kterém dochází k přímé přeměně energie paliva na energii elektrickou. Proces přeměny je elektrochemický stejně jako v galvanických člancích primárních (baterie), či sekundárních (akumulátory). U palivových článků nejsou ale aktivní chemické látky součástí anody a katody. Aktivní látky jsou ve formě paliva (nejčastěji vodík) a okysličovadla (nejčastěji kyslík) přiváděny na elektrody kontinuálně zvnějšku. Elektrody se chemických dějů účastní pouze jako katalyzátor. Tím pádem se jejich chemické složení během činnosti článků nemění. Palivový článek se tedy nevybíjí, odpadá pojem „kapacita článku“. A pokud jsou aktivní látky trvale přiváděny, může pracovat téměř bez časového omezení.[2] [6].

## 1.1 ZÁKLADNÍ PRINCIP PALIVOVÉHO ČLÁNKU

Základní princip palivového článku spočívá v přeměně energie vázané v atomech vodíku na energii elektrickou. Proces je též někdy nazýván zpětná elektrolyza.



Obr. 1 Schéma palivového článku [5]

Do soustavy kanálků bipolarní desky, která je vodivě spojena se zápornou elektrodou – anodou, se přivede reakční plyn (nejčastěji vodík). Na povrchu anody probíhá oxidační reakce. Vodík se zde zbavuje elektronů, které putují vnějším obvodem přes zátěž (motor) ke kladné elektrodě – katodě. Na katodu je přivedeno okysličovadlo (nejčastěji vzdušný kyslík) a naopak zde probíhá redukce. Atomy okysličovadla reagují s volnými elektrony a zároveň s protony, které se ke katodě dostaly elektrolytem za vzniku vody. Pokud dojde k přerušení obvodu se zátěží, probíhající chemické reakce se okamžitě zastaví z důvodu deficitu elektronů. Pokud proces reakcí probíhá při nízkých teplotách, je nutné povrch elektrod opatřit vhodným katalyzátorem (nejčastěji platina). Charakteristickými veličinami článku jsou: Napětí, proud odebraný z  $\text{dm}^2$ , měrný výkon [ $\text{W}/\text{kg}$ ], objemový výkon [ $\text{W}/\text{dm}^3$ ]. [3].



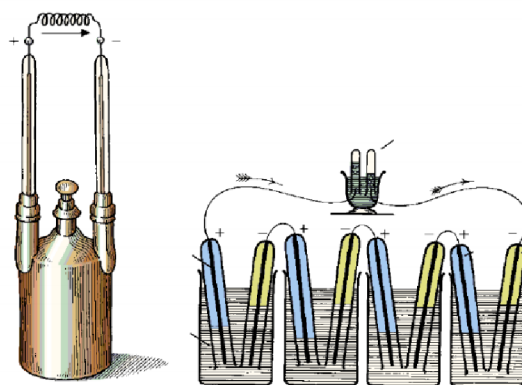
## 1.2 HISTORIE

Princip fungování palivového článku popsal již v roce 1838 švýcarský vědec Christian Friedrich Schönbein, ale první funkční koncepce byla vytvořena v roce 1839 ve Velké Británii soudcem, vědcem a vynálezcem sirem Williamem Robertem Grovem. Ten objevil, že elektřinu je možné vyrábět procesem inverzním k elektrolýze vody.



*Obr. 2 Sir William Robert Grove (1811-1896)[4]*

Jeho článek se skládal z platinových elektrod, umístěných v nahore uzavřených skleněných trubičkách. Dolní konec trubiček byl ponořen do elektrolytu kyseliny sírové a horní část byla vyplněna kyslíkem a vodíkem. Napětí získané tímto článkem bylo přibližně 1V. Pro indikaci byla použita nádobka, kde probíhala elektrolýza vody. Takto vzniklé zařízení ale nebylo použitelné pro průmyslové aplikace z důvodu malého výkonu.



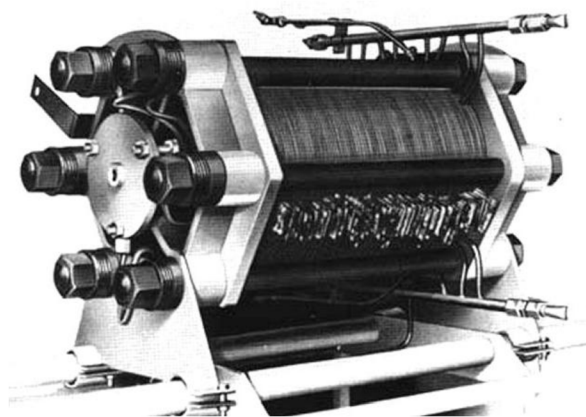
*Obr. 3 Palivový článek sira W. R. Grovea [4]*

Název „palivový článek“ použili Ludwig Mond a Charles Langer až v roce 1889. postavili funkční článek, kde byl jako palivo použit svítiplyn a okysličovadlo vzduch.

Ti



V roce 1932 začal s vlastním výzkumem palivových článků konstruktér Francis Thomas Bacon. Jako první vytvořil palivový článek, který nepoužíval drahé platinové elektrody. Ty nahradil niklovými a místo kyselého elektrolytu použil méně korozivní zásaditý elektrolyt (KOH). V roce 1959 postavil společně se svými spolupracovníky palivový článek s výkonem 5 kW.



*Obr. 4 Alkalický palivový článek Fr. T Bacona [8]*

V říjnu roku 1959 konstruktér Harry Karl Ihrig sestrojil pro firmu Allis-Chalmers traktor poháněný palivovými články. Ten měl motor o síle 20 Hp. Byl úplně prvním vozidlem poháněným palivovými články.



*Obr. 5 Traktor poháněný palivovými články od H. K. Ihrida [7]*

Koncem 50. a začátkem 60. let 20. století NASA ve spolupráci s průmyslovými partnery začala vyvíjet palivové články pro svůj vesmírný program. Palivové články vyrobené v Pratt&Whitney byly použity jako zdroj elektrické energie pro vesmírné moduly s lidskou posádkou Gemini a Apollo.

Zejména tyto projekty nastartovaly zájem firem, univerzit a laboratoří po celém světě o vývoj a použití palivových článků. [4] [7].



### 1.3 ZÁKLADNÍ ROZDĚLENÍ A CHARAKTERISTIKY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Palivové články můžeme rozdělit podle několika kritérií.

1. Podle provozní teploty [4]:

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

2. Podle typu elektrolytu [3]:

- alkalické články (AFC – Alkaline Fuel Cells), elektrolytem bývá zpravidla zředěný hydroxid draselný KOH;
- články s tuhými polymery (PEFC – Proton Exchange Fuel Cells), elektrolytem je tuhý organický polymer;
- články s kyselinou fosforečnou (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cells), elektrolytem je kyselina fosforečná (HPO<sub>3</sub>);
- články s roztavenými uhličitany (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cells), elektrolytem je směs roztavených uhličitánů;
- články s tuhými oxidy (SOFC – Solid Oxide Fuel Cells), elektrolytem jsou oxidy vybraných kovů.

Jednotlivé druhy článků se odlišují chemickými reakcemi (**tab. 1**) na elektrodách, jiná je také účinnost elektrochemických přeměn, palivo a pracovní teplota.

**Tab. 1** Přehled elektrochemických reakcí [4]

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



Přehled základních odlišností jednotlivých typů palivových článků je v následující tabulce.

**Tab. 2** Základní charakteristiky jednotlivých druhů článků [4] [9]

Druh článku	Provozní teplota	Palivo	Okysličovadlo	Elektrická účinnost
AFC	60 ÷ 90 °C	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	45 – 60%
PEMFC	70 ÷ 90 °C	H <sub>2</sub> , methanol	O <sub>2</sub> ze vzduchu	40 – 60%
PAFC	160 ÷ 220 °C	H <sub>2</sub> , zemní plyn, methanol	O <sub>2</sub> ze vzduchu	38 – 45%
MCFC	620 ÷ 660 °C	H <sub>2</sub> , CO, zemní plyn	O <sub>2</sub> ze vzduchu	45 – 60%
SOFC	750 ÷ 1000 °C	H <sub>2</sub> , CO, zemní plyn	O <sub>2</sub> ze vzduchu	50 – 65%

## 1.4 ZÁKLADNÍ KOMPONENTY PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

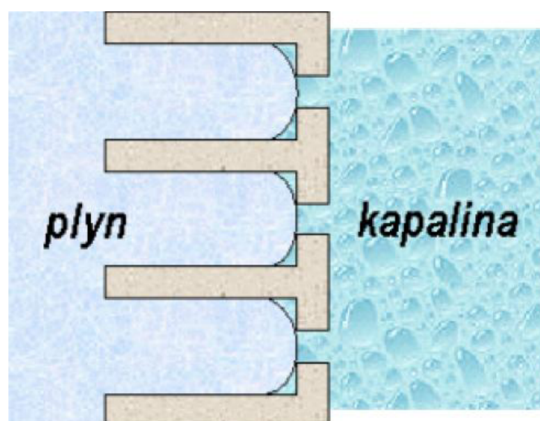
Každý palivový článek musí obsahovat dvě elektrody (kladná – katoda, záporná – anoda) a elektrolyt. Jejich provedení a struktura závisí hlavně na použitém palivu a okysličovadle. Palivem může být pevná látka, kapalina i plyn. Kromě plynného vodíku H<sub>2</sub> to může být třeba i oxid uhelnatý CO nebo hydrazin N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, z kapalin jsou to alkoholy (nejčastěji methanol C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>OH) a také dnes používaná uhlovodíková paliva do automobilů (benzín, nafta), z tuhých látek některé kovy (sodík, hořčík, zinek, kadmium). Více o palivech v kapitole Paliva. Okysličovadlem může být také plyn (kyslík, chlór), kapalina, pevná látka (oxid rtuťnatý HgO, oxid mangančitý MnO<sub>2</sub>). Nejpoužívanějším okysličovadlem ale zůstává z praktických důvodů kyslík z okolního vzduchu. Dalšími komponentami palivového článku jsou bipolární desky.[3] [4].

### 1.4.1 KLDNÁ A ZÁPORNÁ ELEKTRODA

Funkcí elektrody je vyvolat reakci mezi aktivními látkami (palivo, okysličovadlo) a elektrolytem. Samotná se ale procesu neúčastní, tím pádem se nijak neopotřebovává. Musí být též dobrý elektrický vodič.[4].

Konstrukce a provedení elektrod musí odpovídat druhu použitého paliva nebo okysličovadla. Je-li palivem plyn (nejčastější případ), je nutné na elektrodě vytvořit tzv. třífázové rozhraní, kde se může setkávat pevná fáze (elektroda), kapalná fáze (některé elektrolyty) a plynná fáze (palivo, okysličovadlo). Všechny metody vytvoření rozhraní kapalina-plyn jsou založeny na kapilárním efektu. Rozhraní je docíleno vytvořením soustavy pórů a kapilár v elektrodě. Kapiláry dovolují kapalině vzlínat, zatímco větší póry jsou vyplněny plynem a na rozhraní vzniká styk všech tří fází (**Obr. 6**). Povrch styku všech tří fází musí být co největší. Tomuto druhu elektrod se říká difúzní. [3][4].





Obr. 6 Třífázové rozhraní na elektrodě [4]

Výroba těchto elektrod se provádí buď lisováním z materiálů o rozdílné zrnitosti, nebo obsahují snadno rozpustné materiály, po jejichž odplavení vznikají ve struktuře další dutinky.[3]

Bude-li palivem kapalina, dochází ke styku pouze kapalné a pevné fáze, takže jemná porézní struktura ztrácí na důležitosti.[3].

Povrch elektrod bývá většinou opatřen vhodným katalyzátorem. Tím jsou většinou vzácné kovy (platina, paladium), protože vykazují vysokou elektrokatalytickou činnost, chemickou stabilitu a elektrickou vodivost. Vrstvy katalyzátorů jsou v řádech mikrometrů. Tyto kovy jsou ale velice drahé, proto se už delší dobu hledá vhodná náhrada. (Již v 70. letech začala NASA jako katalyzátory používat slitiny zlata s 10 až 20% platiny.) [2].

#### 1.4.2 ELEKTROLYT

Elektrolyt zabezpečuje průchod kladných iontů od anody směrem ke katodě. Zároveň musí bezpečně oddělovat obě reakční látky a působit jako elektrický izolátor, takže volné elektrony mohou být vyměňovány pouze přes vnější proudový okruh.

Elektrolyt může být buď kapalina, nebo pevná látka. Popis jednotlivých elektrolytů bude proveden níže v kapitolách věnovaných jednotlivým druhům článků.

#### 1.4.3 BIPOLÁRNÍ DESKY

Bipolární desky oddělují jednotlivé funkční svazky a plní více úkolů: [3]

- Zabezpečují elektrický kontakt mezi články a vedou proud.
- Strukturou kanálků přivádí ke článkům reakční plyny a odvádí produkovanou vodu.
- Soustavou vnitřních kanálků vyplněných chladicí kapalinou odvádí reakční teplo.
- Utěšňují jednotlivé funkční svazky mezi sebou a vně.

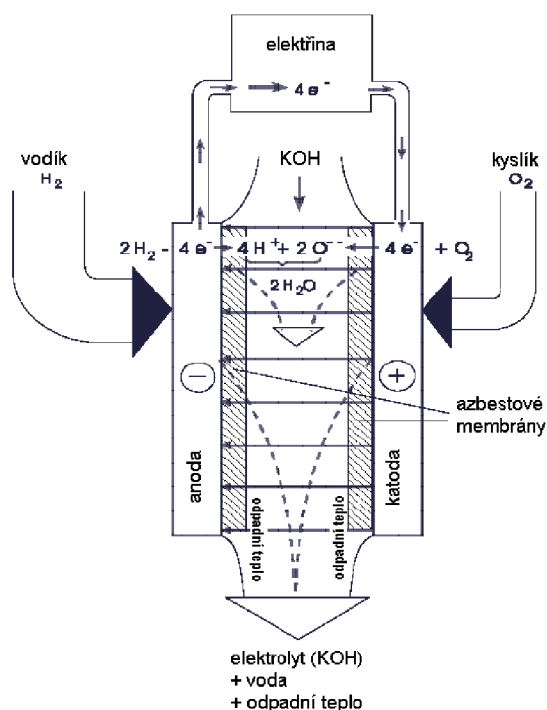
Materiál bipolárních desek musí být dobře elektricky vodivý, obvykle se používá kov, grafit nebo kompozitní materiál.



## 2 ALKALICKÝ PALIVOVÝ ČLÁNEK (AFC)

<b>Palivo:</b>	čistý vodík
<b>Okysličovadlo:</b>	čistý kyslík
<b>Elektrolyt:</b>	zpravidla zředěný hydroxid draselný KOH
<b>Pracovní teplota:</b>	60 ÷ 90 °C
<b>Elektrická účinnost:</b>	45 ÷ 60 %

Alkalický palivový článek – AFC (Alkaline Fuel Cell) je nejlépe prozkoumaným palivovým článkem. Tyto články se osvědčily zejména v kosmickém výzkumu (programy Gemini, Apollo, Shuttle). Jejich předností je vysoká účinnost (až 60%), energetická vydatnost a jako produkt chemické reakce vzniká značné množství vody, která se dá recyklovat. Nevýhodou je vysoká cena článků. Na té se z největší míry podílejí obě elektrody, které jsou pokoveny poměrně silnou vrstvou platiny, nebo jiných vzácných kovů. Další nevýhodou je reagování hydroxidu draselného KOH se vzdušným oxidem uhličitým CO<sub>2</sub> za vzniku uhličitanu draselného K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ten postupně degraduje vlastnosti elektrolytu a zanáší póry elektrody. Z toho důvodu nesmí být jako okysličovadlo použit vzdušný kyslík, ale pouze kyslík v téměř 100% čistotě. To znesnadňuje použití u motorových vozidel, které kromě nádrže na vodík musí mít ještě druhou nádrž na čistý kyslík. To přináší řadu problémů a hlavně prodražuje provoz.[2] [3] [9].



Obr. 7 Základní koncepce AFC [4]



Molekuly KOH obsažené v elektrolytu se štěpí podle rovnice:



Vodík přiváděný na zápornou elektrodu (anodu) reaguje s anionty  $\text{OH}^-$  podle rovnice:



Anionty  $\text{OH}^-$  putují elektrolytem zpět k anodě, kde se dále zúčastňují reakce:



**Elektrolytem** bývá KOH v koncentracích 35 až 50% (pro články pracující při vyšších teplotách až 85%), který je fixován v matici (obvykle azbestová membrána).[4].

**Elektrody** jsou zpravidla vyrobeny ze spékaného práškového niklu s přísadou uhlíku (uhlík v elektrodě zvyšuje elektrickou vodivost). Povrch je z důvodu nízkých teplot probíhajících reakcí opatřen vrstvou katalyzátoru, nejčastěji platiny.[3].

Hlavní výhody palivových článků typu AFC:

- Vysoká účinnost.
- Nízká pracovní teplota.
- Jako produkt vzniká voda, která se dá recyklovat.
- Vysoká životnost (až 15 000 h).

Hlavní nevýhody palivových článků typu AFC:

- Vysoká pořizovací cena, nutnost katalyzátoru z drahých kovů.
- Náchylnost na nečistotu vstupních plynů.
- Použití čistého kyslíku jako okysličovadla, což prodražuje provoz a znesnadňuje použití v automobilovém průmyslu.





### 3 ČLÁNKY S TUHÝMI POLYMERY (PEFC)

**Palivo:** čistý vodík, methanol

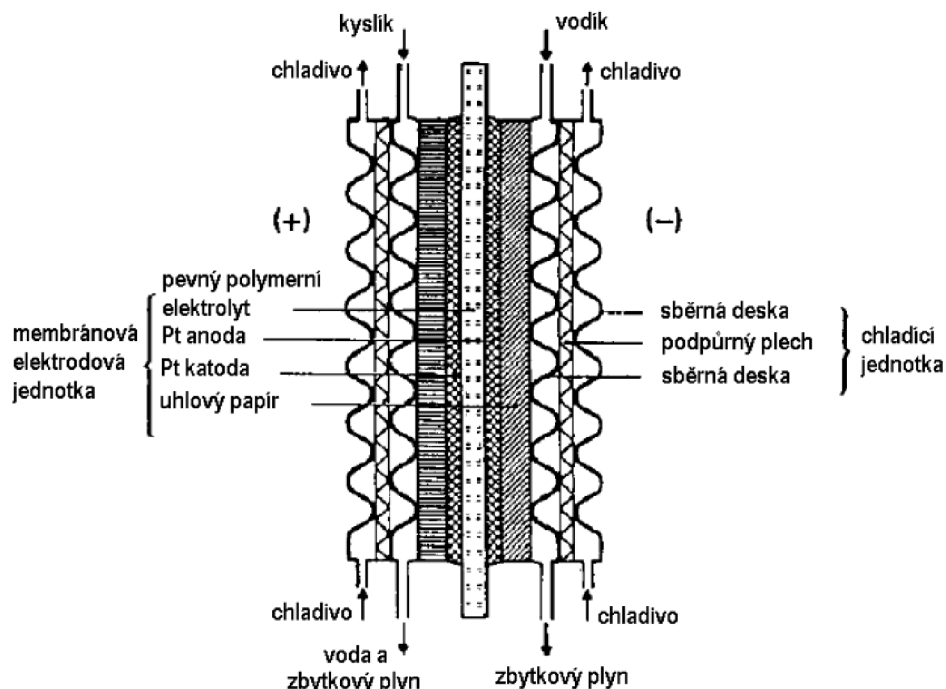
**Okysličovadlo:** kyslík ze vzduchu

**Elektrolyt:** tuhý polymer

**Pracovní teplota:** 70 ÷ 90 °C

**Elektrická účinnost:** 40 ÷ 60 %

Palivové články s pevnými polymery – PEFC (Polymer Electrolyte Fuel Cell) jsou v současné době nejperspektivnějším typem palivových článků pro možnost využití v automobilové dopravě. Což taky dokazuje fakt, že nejvíce palivových článků dosud aplikovaných ve vozidlech bylo právě PEFC. Tyto články se vyznačují vysokou účinností a vysokou proudovou hustotou. Při použití vzdušného kyslíku jako okysličovadla dosahují proudové hustoty asi 2 A/cm<sup>2</sup> a plochého výkonu asi 1 W/cm<sup>2</sup>. S čistým kyslíkem mohou být hodnoty ještě překročeny. Své klady a zápory s sebou nese nízká provozní teplota. Ta na jednu stranu dovoluje rychlé najíždění a okamžitou odezvu na změnu požadovaného výkonu, ale při nízkých teplotách (pod 150 °C) se oxid uhelnatý CO silně váže na platinu. (Ta je jako katalyzátor vždy na jedné straně elektrody.) To způsobuje postupnou degradaci článku, proto se v palivu toleruje jen několik ppm CO. Protože reformovaná uhlíková paliva obsahují přibližně 1% CO, je nutné před vstup do článku zařadit zařízení pro jeho redukci. [3] [4] [9].



*Obr. 8 Základní koncepce PEFC [4]*



Na anodě dochází ke štěpení molekul vodíku podle rovnice: [2]



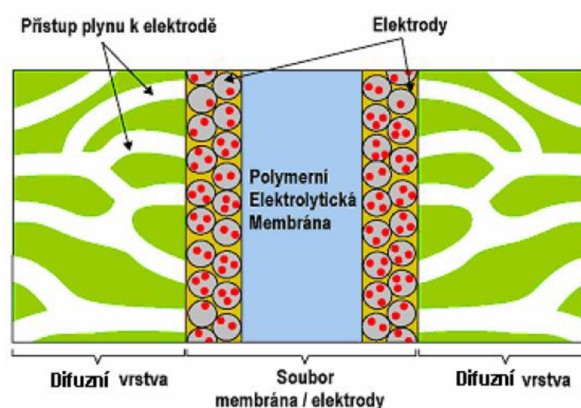
Obě složky se přemístí ke katodě. Elektron přes vnější proudový okruh a proton přes polymerový elektrolyt. Na katodě poté probíhá reakce: [2]



**Elektrolyt** ve formě tuhého polymeru snižuje nebezpečí koroze a dalších nepříznivých jevů spojených s kapalnými elektrolyty. Elektrolyt je proveden ve formě tenké polymerové teflon-fluoro-uhlíkové membrány, která působí jako elektronový izolátor a zároveň je vynikajícím vodičem vodíkových kationtů. Odtud druhý název těchto článků PEM-FC (Proton Exchange Membrane – Fuel Cell). Všechny kyselé pevné elektrolyty vyžadují přítomnost molekul vody pro vodivost vodíkových iontů (protonů), protože vodíkové ionty se pohybují společně s molekulami vody v průběhu výměnné iontové reakce. U efektivní vodivosti je poměr vody k vodíkovým iontům přibližně 3:1. Z tohoto důvodu musí být membrána zvlhčena. [3] [9].

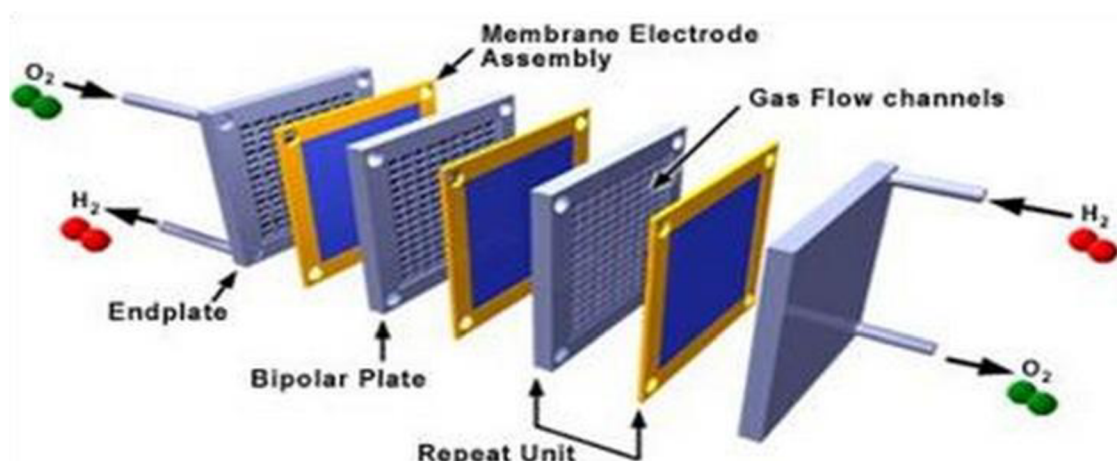
**Elektrody** jsou vyrobeny aplikací malého množství platiny (katalyzátoru) na jednu stranu tenkého, porézního listu grafitického papíru. Ten musí dobře propouštět reakční plyny a musí být předem opatřen ochranou proti zvlhnutí, například povlakem teflonu. Tloušťka katalytické vrstvy je v řádech mikronů. [3] [9].

**Funkční jádro** palivového článku vznikne spojením anody a katody, mezi které je vložena elektrolytická membrána. Tento funkční celek je spojen za tepla a pod tlakem a celkovou tloušťku má menší než 1mm. [3].



*Obr. 9 Jádro palivového článku PEFC [4]*

Jádro palivového článku je opatřeno vodivými destičkami, se soustavou kanálků pro rozvod reakčních plynů. Tímto spojením vznikne funkční elementární článek. Ten má ale nízké jmenovité napětí, proto se jednotlivé články zapojují do série. V tom případě by ale dvě vodivé destičky se soustavami kanálků ležely vedle sebe, proto se nahrazují jednou bipolární deskou. To vede k celkovému snížení hmotnosti systému. [4].



Obr. 10 Svazek palivových článků [5]

Hlavní výhody palivových článků typu PEFC: [3] [9].

- Tuhý elektrolyt ve formě polymeru snižuje nebezpečí koroze a dalších nepříznivých jevů spojených s kapalnými elektrolyty.
- Nízká provozní teplota ( $70 \div 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ) zajišťující rychlý náběh článku a nevyžadující odstínění k ochraně obsluhy.
- Stav nízkých teplot nepředstavuje pro článek problém, ten nastane až při teplotách pod  $-25 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Výroba článků je jednoduchá, protože fólie jsou necitlivé a jednoduše zhotovitelné.
- Články mají vysoký výkon (výstupní výkon bývá od 50 do 250 kW), kompaktní stavbu a rychlé reakční schopnosti na změnu odebíraného proudu.
- Mají dlouhou životnost. Některé zdroje uvádějí až 40 000 hodin. Proto je bezproblémový pro použití v automobilech, kde je požadováno  $5000 \div 6000$  hodin.
- Mohou být provozovány při vysokých napětích. To vede k minimalizaci ztrát a dobré výkonové hustotě ( $1300 \text{ W/l}$ ).
- Poměrně dobře snáší vysoký obsah oxidu uhličitého  $\text{CO}_2$ , jak v palivu, tak i v okysličovadle. Proto mohou pracovat se znečištěným vzduchem a reformátem jako palivem.
- Články snesou velké tlakové difference.

Hlavní nevýhody palivových článků typu PEFC: [9].

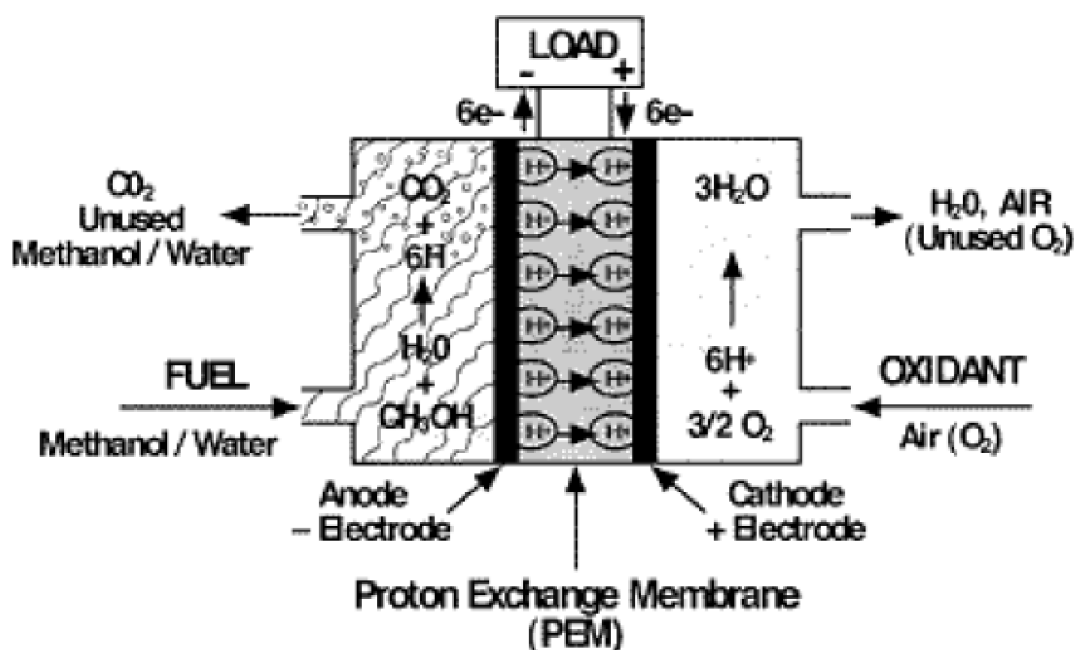
- Vysoká cena polymerových membrán a katalyzátorů.
- Citlivost na oxid uhelnatý  $\text{CO}$  v palivu.
- Nutnost vlhčení polymerové membrány, které je energeticky náročné a způsobuje nárůst rozměrů systému.
- Nutnost odvádět vodu vznikající na straně katody, která je z důvodu nízkých teplot v kapalně fázi.



### 3.1 PŘÍMOMETHANOLOVÝ PALIVOVÝ ČLÁNEK (DMFC)

<b>Palivo:</b>	methanol
<b>Okysličovadlo:</b>	kyslík ze vzduchu
<b>Elektrolyt:</b>	tuhý polymer
<b>Pracovní teplota:</b>	60 ÷ 70 °C
<b>Elektrická účinnost:</b>	40 %

Přímomethanолоvý palivový článek DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) je modifikací článku s polymerovou membránou PEFC. Jako palivo je používán methanol, který je míchan s vodou a přímo přiváděn na anodu buď ve formě páry, nebo tekutiny. Hlavní výhodou použití methanolu je v jeho snadném skladování a jeho vysoké energetické hustotě. Proto je v dnešní době předmětem intenzivních vývojových prací. Jako produkt chemické reakce se kromě vody tvoří ještě oxid uhličitý CO<sub>2</sub>. Oxidace methanolu je ale pomalejší než u vodíku, což je způsobeno tím, že k ní dochází přes několik reakčních mezistupňů. Jinak se celková konstrukce a požadavky moc neliší od PEFC. [3] [9].



Obr. 11 Základní koncepce DMFC [6]

Celkovou reakci probíhající na anodě lze jednoduše znázornit pomocí čtyř mezistupňů:





Celková rovnice reakce na anodě vypadá následovně:



Elektrony (přes vnější proudový okruh) a vodíkové ionty (přes polymerový elektrolyt) se poté přemístí na katodu, kde proběhne reakce podle rovnice:



**Elektrolytem** může být polymerová membrána, nebo roztok vody. Všechny vodné roztoky mají ale tu nevýhodu, že se mísí s methanolem. Ten se ukládá na straně katody a reaguje s kyslíkem. Elektrolyt poté neplní svoji funkci jako uzavírací vrstva mezi palivem a okysličovadlem dostatečně. Při použití polymerových membrán methanol také difunduje na stranu katody. Difuze je tím více zesílena, čím více je nadbytečného kyslíku na straně katody k dispozici. Použití kyseliny fosforečné při výrobě membrán tuto difuzi značně omezuje. V principu je také možné použít alkalický roztok (například elektrolyt hydroxidu draselného). Ten ale reaguje s vodou a vytvoří nerozpustný karbonát, který následně ucpe elektrody. Článek se stává nefunkčním.[3].

**Elektrody** musí být přizpůsobeny použití methanolu jako paliva. Při jednotlivých mezistupních reakcích na anodě vznikají skupiny CO a COH, které absorbují na katalyzátor (nejčastěji platina) snadněji než vodík, a blokují tak jeho další absorpci. Z tohoto důvodu se přidává do vrstvy katalyzátoru ruthenium (Ru), které je v poměru s platinou 1:1. To napomáhá oxidaci uhlíkatých skupin na oxid uhličitý CO<sub>2</sub>, který v plynné fázi opouští katalytickou vrstvu. Katalyzátorem použitým na katodě je platina. [3] [9].

Hlavní výhody palivových článků typu DMFC oproti PEFC: [4].

- Snadná výroba, skladování, transport a nízká výbušnost methanolu.
- Methanol má vyšší energetickou hustotu než vodík.
- Nepotřebuje předřazený reformér k použití methanolu.

Hlavní nevýhody palivových článků typu DMFC oproti PEFC: [4]

- Pomalejší reakce na anodě v důsledku toho, že chemická reakce na povrchu je složena z několika mezistupňů.
- Methanol difunduje na katodu, kde reaguje s kyslíkem. To souvisí s nižší účinností.
- Větší nároky na katalyzátor anody z důvodu skupin CO a COH reagujících s platinou.
- Nižší životnost článku.

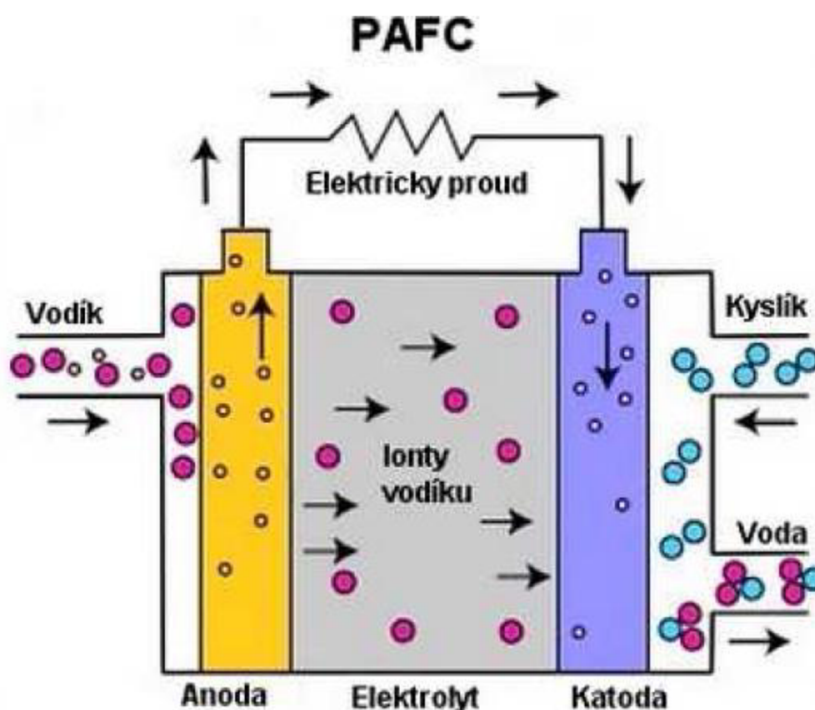




## 4 ČLÁNKY S KYSELINOU FOSFOREČNOU (PAFC)

<b>Palivo:</b>	vodík, zemní plyn, methanol
<b>Okysličovadlo:</b>	kyslík ze vzduchu
<b>Elektrolyt:</b>	koncentrovaná kyselina fosforečná $H_3PO_4$
<b>Pracovní teplota:</b>	$160 \div 220 \text{ } ^\circ\text{C}$
<b>Elektrická účinnost:</b>	$38 \div 45 \%$

Články s kyselinou fosforečnou PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell) se vyrábějí již více než 30 let. Technologie jejich výroby je zvládnutá na velmi vysoké úrovni. Jejich využití je ale nejvíce vhodné pro energetický průmysl, a to hlavně z důvodu vyšší pracovní teploty (okolo  $200 \text{ } ^\circ\text{C}$ ). Kyselina fosforečná tuhne při  $45 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Použití při nižších teplotách by mohlo poškodit článek. Hlavně z tohoto důvodu je použití v automobilu méně vhodné (studené starty). Jako palivo může být použit methanol, nebo zemní plyn, které jsou reformovány v předřazeném reforméru v několika krocích při teplotách  $220 \div 850 \text{ } ^\circ\text{C}$ . Tím se zvýší obsah vodíku asi na 75%. Článek je méně náchylný na příměsi v palivu a okysličovadle než AFC a PEFC.[2] [3].



Obr. 12 Základní koncepce PAFC [13]

Anodová a katodová reakce jsou totožné jako u článku PEFC probíhající podle rovnic (5) a (6). Jediný rozdíl je, že voda tvořící se na straně katody je ve formě páry z důvodu vyšších provozních teplot článku.[2].

**Elektrolyt** kyseliny fosforečné ve formě gelu je uzavřen v matici z karbidu křemíku s přísadou teflonu. Jemná a porézní struktura matrice do značné míry zabraňuje úniku elektrolytu během činnosti článku, i tak ale může být jeho menší množství strženo proudem



paliva či oksyločovadla. Je-li provozní teplota o poznání nižší než 190 °C, elektrolyt začne pohlcovat část vodních par (nežádoucí). Naopak při teplotách překračujících 210 °C začne docházet k rozkladu elektrolytu (rovněž nežádoucí). [2].

**Elektrody** jsou vyrobeny z tenké destičky pórovitého uhlíku opatřené platinovým povlakem, podobně jako u PEFC. [2].

**Funkční články** se stejně jako v případě PMFC řadí v sérii za sebou (z důvodu zvýšení jmenovitého napětí). Mezi jednotlivé články se vkládají vodivé bipolární desky s vnějšími kanálky na rozvod reakčních plynů a s vnitřními kanálky, které jsou určeny na rozvod chladicí kapaliny. [2].

Hlavní výhody palivových článků typu PAFC:

- Dokážou dobře využít energii paliva z důvodu elektrické účinnosti, která je přibližně stejná s termickou účinností - okolo 40%.
- Jsou méně náchylné na čistotu reakčních plynů (snesou až 1,5 % CO).
- Jsou spolehlivé a mají vysokou životnost (i 40 000 hodin).

Hlavní nevýhody palivových článků typu PAFC:

- Nevhodné pro použití v automobilech z důvodu náchylnosti na studené starty.
- Vysoká cena (2500 až 3000 USD/kW).
- Malý rozsah ideálních pracovních teplot (190 ÷ 210 °C).



## 5 ČLÁNKY S ROZTAVENÝMI UHLIČITANY (MCFC)

**Palivo:** vodík, zemní plyn, oxid uhelnatý

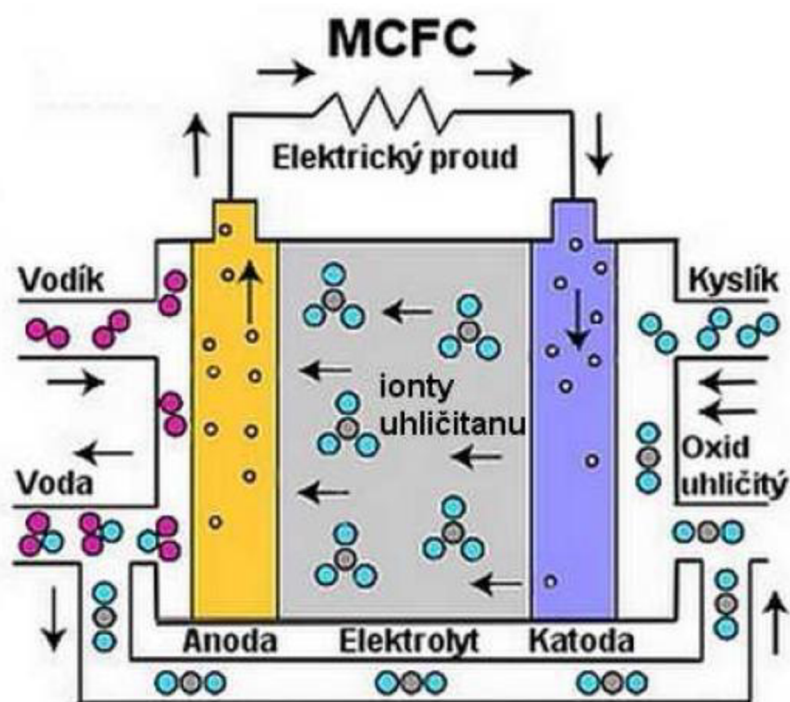
**Okysličovadlo:** kyslík ze vzduchu

**Elektrolyt:** směs roztavených uhličitánů

**Pracovní teplota:** 620 ÷ 660 °C

**Elektrická účinnost:** 45 ÷ 60 %

Články s roztavenými uhličitany MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell) jsou známé již od šedesátých let, kdy byly prováděny experimenty týkající se využití uhlí jako paliva. Jedná se o vysokoteplotní články pracující při teplotách okolo 650 °C. Tato teplota je dostatečná pro vodivost iontů uhličitanevého elektrolytu a ještě dovoluje použití levných kovových součástí článku. Dále je také nespornou výhodou to, že při tak vysoké teplotě už není potřeba katalyzátorů k plynulému průběhu oxidace a redukce. Oproti nízko a středoteplotním článkům mají nespornou výhodu ve vnitřním reformingu paliva, čímž se výrazně zjednoduší celý palivový systém. Tyto články ale nacházejí svoje uplatnění hlavně v energetickém průmyslu. Možnosti jejich využití v automobilech jsou omezeny hlavně jejich vysokou teplotou provozu, dále pak komplikovanějším nastartováním článku (než se dostane do teplého stavu). [2] [4].



Obr. 13 Základní koncepce MCFC [14]





Na anodě probíhají chemické reakce, které jsou různé podle použitého paliva, a znázorňují je následující rovnice:



Kde  $\text{CO}_3^{2-}$  představují dvojmocné uhličitánové anionty získané disociací molekul.

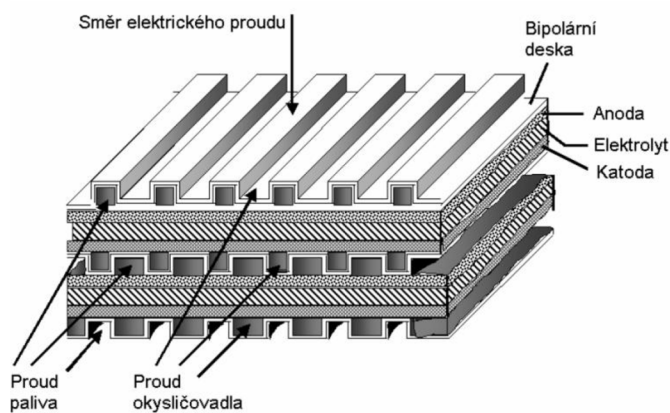
Vzniklý oxid uhličitý  $\text{CO}_2$  je odváděn ke katodě, kde probíhá chemická reakce ilustrovaná rovnicí:



**Elektrolytem** je směs roztavených uhličitánů v pórovité, chemicky stálé keramické matici, která je většinou složena ze sloučeniny oxidu lithia a hliníku ( $\text{LiAlO}_2$ ). Samotný elektrolyt zpravidla obsahuje uhličitán lithný  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  a uhličitán draselný  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Za provozu článku jsou uvedené soli v tekutém stavu a mají velmi vysokou iontovou vodivost. Během provozu se malá část elektrolytu může odpařit, to však na činnost článku nemá rozhodující vliv. [2] [3].

**Obě elektrody** pracují ve velmi agresivním a teplém prostředí vyvolávajícím korozi, proto musí být vyrobeny z vhodných materiálů. Vysoce porézní anoda bývá vyrobena spékáním práškového niklu s přísadou chromu, nebo hliníku. Katoda, rovněž vysoce porézní, je vyrobena z oxidu nikelnatého  $\text{NiO}$  dopovaného lithiem. Rychlost koroze katody je významným faktorem životnosti článku.

**Stavba svazku** je podobná PEFC. Jednotlivé funkční články řadí v sérii za sebou (z důvodu zvýšení jmenovitého napětí). Mezi jednotlivé články se vkládají vodivé bipolární desky s kanálky na rozvod reakčních plynů. Schéma takového uspořádání ukazuje (**Obr. 14**).



**Obr. 14** Konstrukční uspořádání článku MCFC [4]



Hlavní výhody palivových článků typu MCFC: [2] [4].

- Vysoký výkon a účinnost.
- Nepotřebují drahé katolyzátory. Průběh reakce je podporován vysokou provozní teplotou.
- Možnost vnitřního reformování paliva, a z toho vyplývající zjednodušení celého systému.
- Výstupní výkon o něco vyšší než u PAFC.
- Vystupující přehřátá vodní pára lze dále využít pro výrobu elektrické energie pomocí turbíny.

Hlavní nevýhody palivových článků typu MCFC: [2] [4].

- Nevhodnost použití pro automobilní průmysl a osobní aplikace z důvodu vysokých provozních teplot.
- Nižší životnost v porovnání s PAFC (okolo 9000 hodin). Na tu má vliv zejména koroze katody.
- Komplikovanější startování článku než se dostane do teplého stavu.
- Nebezpečí otravy článku sírou, která je v určité míře v zemním plynu přítomná.



## 6 ČLÁNKY S TUHÝMI OXIDY (SOFC)

**Palivo:** vodík, zemní plyn, oxid uhelnatý

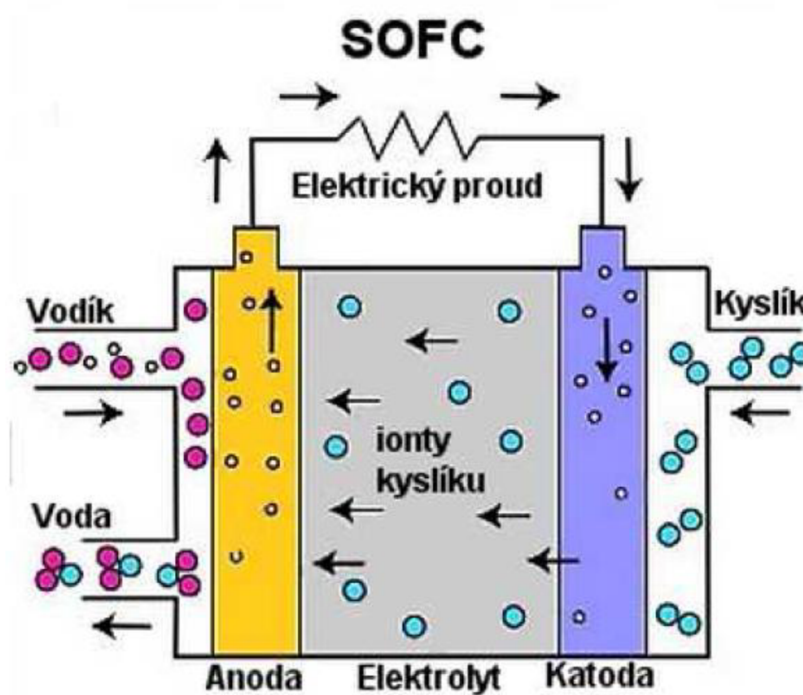
**Okysličovadlo:** kyslík ze vzduchu

**Elektrolyt:** směs keramických oxidů

**Pracovní teplota:** 750 ÷ 1000 °C

**Elektrická účinnost:** 50 ÷ 65 %

Články s tuhými oxidy SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) jsou vysokoteplotní palivové články s teplotou běžně přesahující 800 °C. Vysoká teplota je nutná k iontové vodivosti keramického elektrolytu. Výhodou vysoké teploty je, že chemické reakce plynule probíhají na elektrodách bez katalyzátoru, což výrazně působí na výslednou cenu článku. Protože v článku není elektrolyt v kapalné formě, odpadají problémy s korozí doprovodného materiálu. Na rozdíl od článků s roztavenými uhličitany MCFC zde prakticky nehrozí otrava sírou, popř. oxidem uhelnatým. Podobnost s články MCFC je ale v možnosti vnitřního reformingu paliva, což vede k podstatnému zjednodušení palivového systému. Články jsou používány hlavně v energetickém průmyslu (výkon i v řádech MW). Jejich použití v automobilovém průmyslu je do jisté míry limitováno jejich vysokou provozní teplotou. [2] [4] [9].



Obr. 15 Základní koncepce SOFC [13]



Palivem pro články jsou obvykle plynné látky získávané zpracováním uhlí. Tyto látky mohou obsahovat čistý vodík  $H_2$ , oxid uhelnatý  $CO$ , popřípadě metan  $CH_4$ . Na anodě pak probíhají chemické reakce s dvojmocnými anionty kyslíku podle rovnic:



Na katodě naopak aniony kyslíku vznikají podle rovnice:



**Elektrolytem** bývá nejčastěji směs pevných oxidů yttria a zirkonu, z důvodu dobré vodivosti dvojmocného aniontu kyslíku. Typickým elektrolytem je  $ZrO_2$  stabilizovaný 8 mol %  $Y_2O_3$ . [2] [4].

**Elektrody** jsou vyrobeny z materiálu s ohledem na vysokou pracovní teplotu článku. Záporná elektroda – anoda je vyrobena z niklu a oxidu zirkoničitého  $ZrO_2$  stabilizovaného oxidem yttritým  $Y_2O_3$  (někdy s přísadou chromu). Jedná se o látky, které brání spékání částic niklu. Katoda se vyrábí ze slitiny lanthanu a oxidu manganového  $MnO_3$  s přidáním menšího množství stroncia. Slitina vykazuje vlastnosti polovodiče typu p. [2] [4].

Pevný charakter všech komponent článku neklade žádná omezení na uspořádání, a proto lze článek koncipovat v různých geometrických tvarech. Od samého počátku byly články vyvíjeny v dvou odlišných koncepcích - deskové a tubulární. [4].

Hlavní výhody palivových článků typu SOFC: [2] [4] [9].

- Vysoký výkon a účinnost.
- Vysoká životnost (i 35 000 hodin).
- Nepotřebují drahé katolyzátory. Průběh reakce je podporován vysokou provozní teplotou.
- Možnost vnitřního reformování paliva, a z toho vyplývající zjednodušení celého systému.
- Produkovaná tepelná energie lze dále využít v kogeneračních jednotkách, a tím zvýšit celkovou účinnost systému.
- Pevný elektrolyt neklade omezení na konstrukci a nevyvolává korozi.

Hlavní nevýhody palivových článků typu SOFC: [3] [4].

- Vysoká teplota limituje použití v automobilech a pro osobní aplikace.
- Článek je náchylný na teplotní výkyvy.
- Nutnost chlazení, která vede k snížení celkové účinnosti systému.



## 7 PALIVO

Zatímco oksyličovadlem palivového článku je z důvodu dostupnosti a nulových nákladů volen vzdušný kyslík (s výjimkou AFC, kde to nedovoluje samotné funkční řešení článku), paleta možných paliv pro palivový článek je mnohem širší.

Paliva pro články můžeme rozdělit na dvě základní skupiny:

- přímé Palivo se přímo účastní reakcí na anodě.
- nepřímé Palivo se musí reformovat.

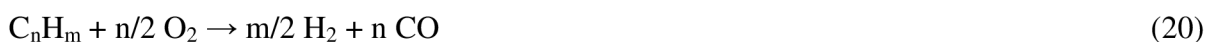
Přímým palivem pro všechny typy článků je vodík. Přímým palivem je také methanol článku DMFC, oxid uhelnatý u článků MCFC a methan a oxid uhelnatý u článku SOFC.

Nepřímým palivem jsou všechna ostatní paliva obsahující vodík, která se reformním procesem přeměňují na vodík a oxidy uhlíku. Nepřímým palivem pro palivové články mohou být například zemní plyn, methan, methanol a vyšší alkoholy, čpavek, propan, benzin, nafta a jiné.

### 7.1 REFORMACE PALIVA

Reformace paliva je v podstatě výroba vodíku z výchozích látek obsahující vodík. Výchozí látkou může být například methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) nebo vyšší uhlovodíky ( $\text{C}_n\text{H}_m$ ), které jsou hlavní součástí benzínových a naftových paliv. Reformaci lze uskutečnit v podstatě dvěma způsoby: [3].

- parciální oxidací



- parní reformací



Pro plynulý průběh reakcí je nutný přívod tepla a odpovídající katalyzátory. Pro reformaci uhlovodíku je potřebná teplota kolem 800 °C, pro methanol je teplota okolo 250 °C. Teplo zajišťuje katalytický hořák.

Průběh parciální oxidace je exotermický na rozdíl od parní reformace, která je endotermická. Výhodné je, přivádíme-li k probíhající exotermické parciální oxidaci dodatečně vodu. Poté bude probíhat i endotermická parní reformace, a výsledná smíšená reakce má vyrovnané tepelné bilance (autotermní reformace).[3].

Různé reformační reakce dodávají rozdílné množství vodíku. U parní reformace methanolu je to asi 75 % vodíku a u parciální oxidace asi 40 % vodíku. Vedle toho obsahuje plyn po



reformování ještě další látky. Jednak se jedná o vedlejší produkty reformních reakcí jako je oxid uhličitý a oxid uhelnatý. Dále pak přebytek vody a dusík z přiváděného vzduchu.[3].

## 7.2 ČIŠTĚNÍ PALIVA

V závislosti na použitém palivu je třeba dát pozor na škodlivé příměsi (síra, chloridy, amoniak), které je nutné odstranit ještě před samotným reformingem paliva.[4].

Není-li jako palivo použit čistý vodík, je nutné po jeho reformaci zařadit zařízení pro čištění vzniklého plynu. Zejména je nutné odstranit oxid uhelnatý, který nesmí překročit koncentraci asi 20 ppm (0,002 %). (Po reformaci uhlovodíků je obsah CO asi 20 objemových procent a asi 1 až 2 objemová procenta CO při použití methanolu.) Samotné čištění probíhá v zařízení konvertoru při teplotě nad 200 °C, za přispění vhodných katalyzátorů. Poté probíhá chemická reakce:[3]



Pro jemné dočištění plynu se používá systém tzv. selektivní oxidace (Preferential Oxidation, PROX) při níž je oxid uhelnatý CO oxidován kyslíkem ze vzduchu na oxid uhličitý podle rovnice:

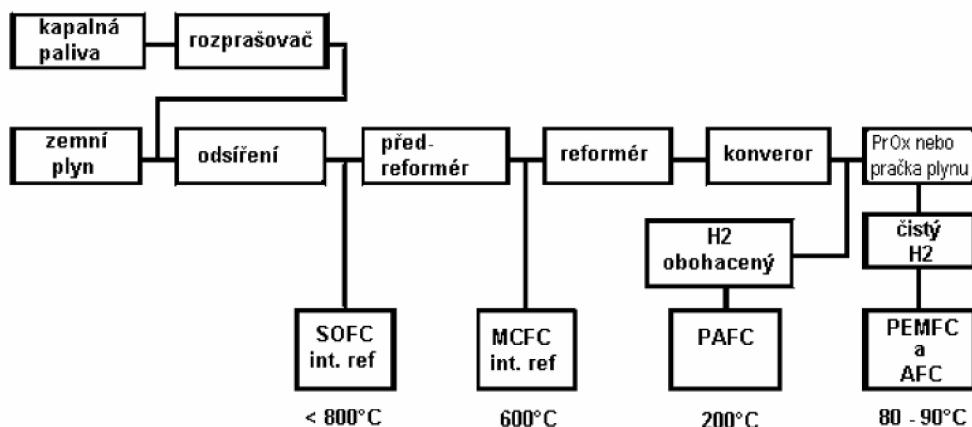


Další možností jemného čištění je metanizace. Tj. přeměna oxidu uhelnatého CO a vodíku na oxid uhličitý CO<sub>2</sub> a metan CH<sub>4</sub>. Reakce probíhá za zvýšené teploty (100÷200 °C) a přispění katalyzátorů rhodia nebo ruthenia. Průběh je podle rovnice:[3]



Další průběh jemného dočištění je založen na použití membrány, která propouští pouze vodík. Ta je vyrobena většinou ze slitin paladia a stříbra. Její provedení je ve formě tenké fólie tloušťky asi 20 mikronů. Nevýhodou je vysoká cena a malá životnost. [3].

U vysokoteplotních článků nejsou nároky na úpravu plynu skoro žádné. Navíc zde probíhá proces vnitřní reformace. Zařízení reformátoru je tím pádem jednodušší, nebo odpadá úplně (SOFC). Nároky na reformování a čištění paliva rostou s klesající teplotou článků.



*Obr. 16* Závislost koncepce reformingu a čištění paliva na typu palivového článku[4]

## 7.3 VÝROBA PALIV PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY

### 7.3.1 BENZÍN A NAFTA

Benzín a nafta se získávají z ropy jako ropné frakce, které se oddělují od ropy frakční destilací. Benzín se získává z ropné frakce při teplotách mezi 20 až 200 °C. Benzín je převážně složen z alkanů a cyklohexanů. Další alkyly vznikají dodatečně krakováním neboli štěpením vyšších uhlovodíkových frakcí ropy. Všechny benzíny obsahují větší nebo menší obsah síry, ten závisí na obsahu síry v ropě a stupni odsíření.

### 7.3.2 METHANOL

Methanol je nejjednodušší alkohol CH<sub>3</sub>OH. Za normálních podmínek je kapalný a bez zápachu. Získává se několika technologickými postupy. Nejčastější postup získávání je methanolová syntéza (methanol je často označován jako zkapalněný syntetický plyn). Methanol je získáván v rafinériích převážně ze zbytků ropy nebo zemního plynu. Proces samotné výroby probíhá podle rovnic:[3].



Také uhlí může sloužit jako výchozí látka při výrobě methanolu. Výroba je však dvojnásobně dražší a při výrobě vzniká více oxidu uhličitého.

Methanol je možné získat také z biomasy a zdrojů bioplynu stejným způsobem jako ze zemního plynu

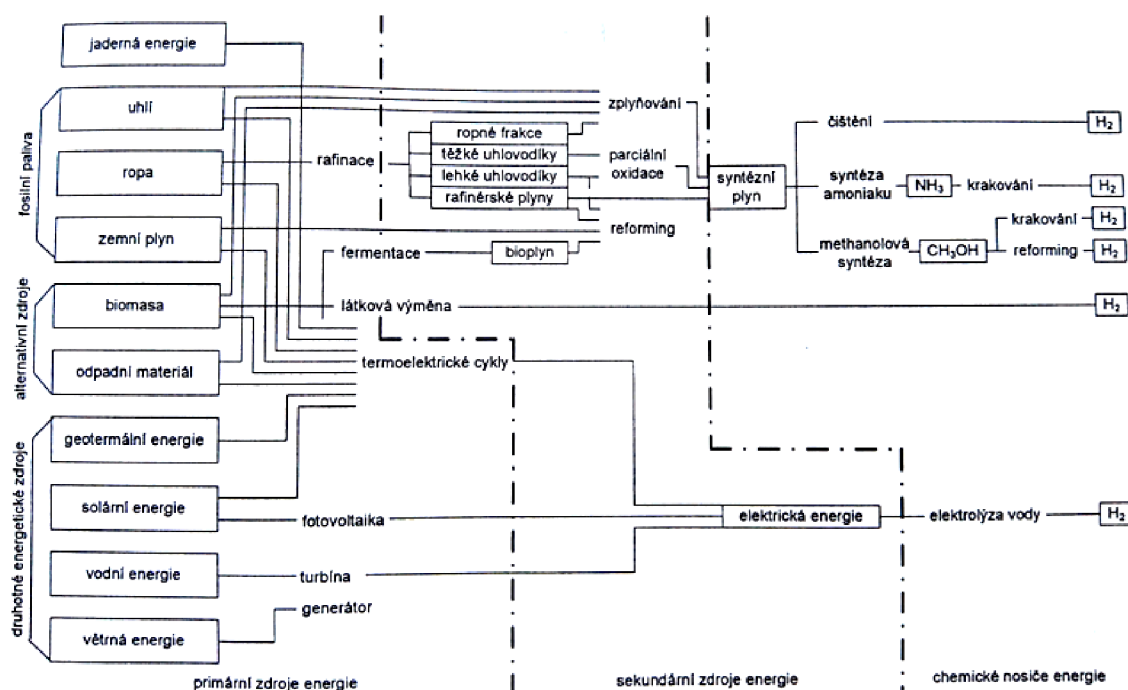
### 7.3.3 VODÍK

Vodík je třetím nejrozšířenějším prvkem na Zemi. Za normálních podmínek jde o bezbarvý plyn bez chuti a bez zápachu. Vodík sám o sobě není energetický zdroj, ale pouze nosič





energie. V přírodě se nevyskytuje volný, proto musí být vyráběn z dostupných zdrojů. Způsoby průmyslové výroby uvádí schéma (Obr. 17)



Obr. 17 Schéma průmyslové výroby vodíku [9]

Nejrozšířenějším způsobem výroby je parní reforming zemního plynu. Tímto procesem se vyrábí více než 90 % získávaného vodíku. Důvodem je vysoká efektivita procesu a nízké provozní a výrobní náklady. Surovinou pro parní reforming jsou lehčí uhlovodíky, nejčastěji zemní plyn. Dalším procesem výroby je parciální oxidace ropných frakcí. Tato varianta je však nákladnější. Vodík je také možné vyrábět dalšími způsoby například: [9].

- z uhlí nebo koksu redukcí vody uhlíkem;
- elektrolýzou vody;
- zplynění nebo termochemická konverze z biomasy;
- solárně termická výroba (např. pomocí zinku).

## 7.4 SKLADOVÁNÍ A DISTRIBUCE PALIV PRO PALIVOVÉ ČLÁNKY

Použití benzínu nebo nafty jako paliva pro palivové články by vyřešilo spoustu problémů týkajících se výstavby a provozování čerpací sítě. Skladování a distribuce těchto paliv je časem ověřené a zvládnuté na velmi vysoké úrovni. Stejně tak skladování a distribuce zemního plynu, kde akorát chybí vybudovat rozsáhlejší síť čerpacích stanic.

Pro velkoplošné zásobování methanolem je možné se připojit na stávající infrastrukturu. Výdejní stojany mohou být jednoduše upraveny. Byla by nutná jen modifikace některých materiálů čerpadel a těsnění, protože methanol napadá umělé hmoty. Dále by byla nutná výměna nádrží, které v současné době nejsou vyrobeny z antikoročních materiálů. [3].

Úplně jiná situace ale nastává u čistého vodíku.





### 7.4.1 DISTRIBUCE VODÍKU

Úspěšné zavádění vodíkových automobilů na trh je podmíněno vybudováním infrastruktury čerpacích stanic. Budování takové sítě je ale na úplném začátku. V České republice je jediná vodíková čerpací stanice provozována v Neratovicích. O krok dál jsou s budováním sítě čerpacích stanic v Německu. Tam je zatím 15 čerpacích stanic, které splňují nejvyšší standardy pro čerpání do vodíkových elektromobilů s tlakovou nádrží 700 bar (celkově je jich mnohem víc). Do roku 2023 se jejich počet má rozrůst o dalších 400 (do 4 let o 100). Budování sítě čerpacích stanic podporuje taky stát Kalifornie v USA. Tam se má do konce roku 2015 jejich počet rozrůst na 68. Je zřejmé, že v porovnání s 10 000 benzínovými čerpacími stanicemi, které jsou v tomto státě, je to jen nepatrný zlomek toho, co je nutné vybudovat. Plány pro budování vodíkové infrastruktury existují také například ve Velké Británii, Francii, Norsku [11][12].



*Obr. 18 Německá čerpací stanice na vodík [11]*

Doposud nebylo nutné přepravovat a uskladňovat velké množství vodíku. Z důvodu očekávaného nástupu vodíkových technologií je ale tato problematika stále více zmiňována a zdaleka se nejedná o uzavřené téma. Vodík může být uskladňován a distribuován v několika formách. Nejznámější jsou :

- stlačený vodík;
- zkapalněný vodík;
- vázaný ve formě hydridů.

### 7.4.2 SKLADOVÁNÍ VODÍKU

#### STLAČENÝ VODÍK

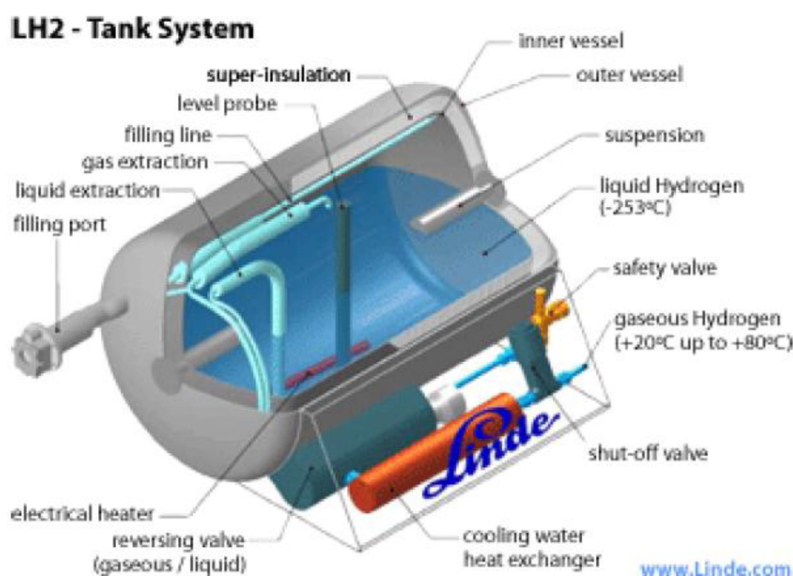
Pro statické aplikace se na skladování vodíků používají nízkouhlíkaté nebo legované ocelové bezešvé láhve. Ty se vyrábí v objemech od několika litrů až do přibližně 50 l. V automobilech a dalších mobilních aplikacích se používají kompozitní tlakové láhve. Jejich vnitřní stěna je opatřena vrstvou kovu nebo speciálního polymeru, která zabraňuje úniku plynu přes kompozitní strukturu. Tyto se vyrábí v objemech od desítek litrů až přibližně do 300 l a jejich provozní tlak bývá 350 bar (pro nejnovější aplikace 450 až 700 bar). Nevýhodou stlačeného vodíku je jeho velký objem. [13].



## ZKAPALNĚNÝ VODÍK

Vodík má velice nízkou teplotu varu ( $-253\text{ °C}$  za normálního tlaku), a proto je jeho skladování v kapalně podobě velmi energeticky a technologicky náročné (energie potřebná pro stlačení dosahuje přibližně 40 % energie v palivu). Zkapalněný vodík zaujímá ale 4,5x menší objem než plynný při teplotě  $0\text{ °C}$  a tlaku 250 bar. Zejména proto je této technologii věnována pozornost v automobilovém průmyslu, kde je kladen důraz na dojezd, a prostor pro nádrž na vodík je omezený.

Pro uskladnění se používají vícevrstvé nádoby s velmi dobrými izolačními vlastnostmi s maximálním přetlakem 5 bar. Vlivem nedokonalosti izolace dochází k přestupu tepla a postupnému odpařování vodíku v nádrži. Vlivem toho tlak v nádrži roste. Aby nedošlo k destrukci nádrže, musí být opatřena přetlakovým mechanismem, který v případě nutnosti upustí část vodíku. Pro běžně používané nádrže dosahují ztráty až 3 % z obsahu za jeden den. Tohle bezpečnostní upouštění je důvodem proč vodíková auta nesmí parkovat v podzemních garážích. [13].



**Obr. 19** Systém aktivního chlazení Linde CoolLH2 [6]

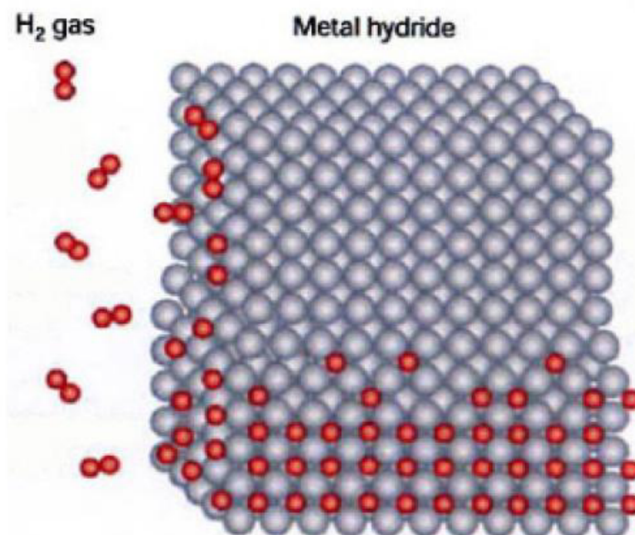
Alespoň částečným řešením tohoto problému je použití nádrže společnosti Linde a.s.. Jejich nádrž se systémem aktivního chlazení „CoolLH2“ (**Obr. 19**) umožňuje odstavení vozidla údajně až na 12 dní aniž by unikla jediná molekula vodíku. Technologické řešení spočívá v systému dvoukomorové nádrže. Kolem vnitřní nádrže cirkuluje kapalný vzduch o teplotě  $-200\text{ °C}$ . Ke zkapalnění vzduchu dojde jeho kontaktem s vodíkem, který proudí do motoru. Vnější komora je obalena izolací a mezi komorami je vakuum. [6].

## VODÍK ULOŽENÝ DO HYDRIDŮ KOVŮ

Skladování vodíku v hydridech kovů je založeno na absorpci vodíku do materiálů na bázi kovů. Vhodné jsou lehké kovy například lithium, sodík, hořčík, hliník, vápník. Ukládání vodíku v hydridech probíhá za vysokých teplot a tlaků. Za normálních podmínek jsou hydridy stabilní. Absorpce vodíku do hydridů je exotermní naopak uvolňování je endotermní. Což není výhodné, protože musíme dodávat teplo pro čerpání vodíku. => Nutné do palivového



systému zařadit zařízení pro ohřev. Pro použití v automobilech je nutné, aby čerpací teplota bylo co nejnižší (do 200 °C). Najít vhodné sloučeniny pro uchování vodíku se snaží spousta výzkumných pracovišť a automobilek.



*Obr. 20 Schéma uložení vodíku v hydridu kovu [6]*

## 7.5 SROVNÁNÍ VODÍKOVÝCH PALIV S BENZÍNEM A PROPANEM

*Tab. 3 Srovnání vodíkových paliv s benzínem [13]*

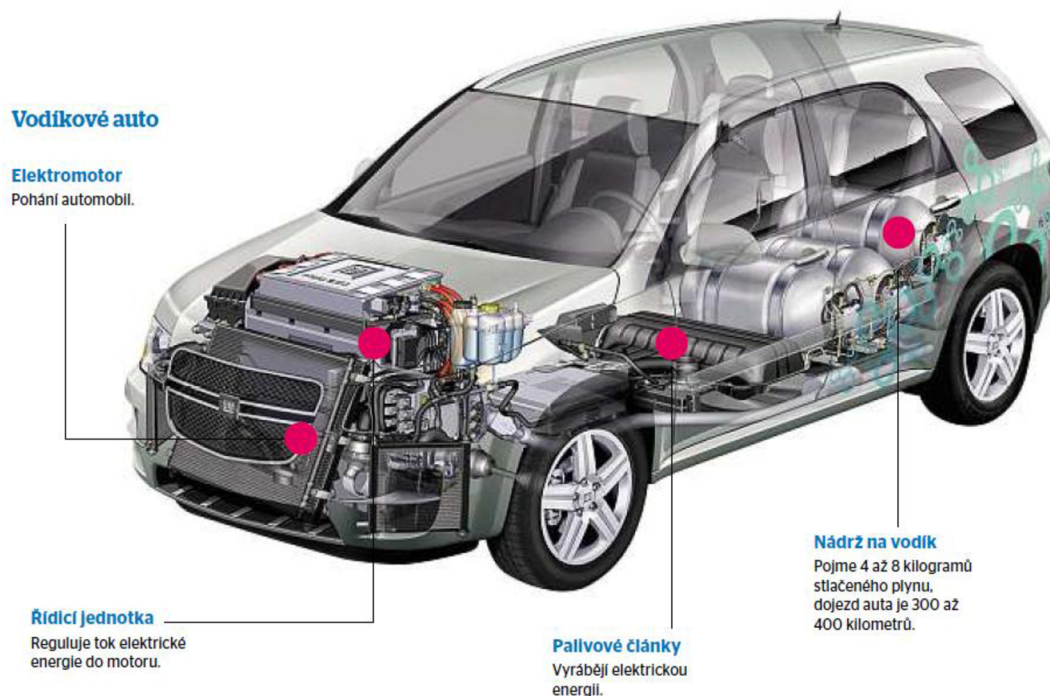
Palivo (20 °C) druh/skupenství	Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]	Měrný Objem [l/kg]	M.O. vzt. k benzínu	Výhřevnost [MJ/kg]	Hustota Energie [MJ/l]	H.E. vzt. k benzínu
Vodík 1 bar	0,084	11939	8354,7	119	0,01	0,0003
Vodík 250 bar	17	58,8	41,15	119	2,024	0,065
Vodík 350 bar	22,2	45,2	31,6	119	2,64	0,085
Vodík 700 bar	39	25,9	18,14	119	4,6	0,15
Vodík kapalný (- 253°C)	71,08	14,1	9,85	119	8,46	0,27
Propan kapalný	498	2	1,4	46,3	23,08	0,74
Benzín kapalný	700	1,43	1	44,5	31,15	1

Z tabulky je zřejmé, že vodík má největší výhřevnost ze všech uváděných paliv. Pro aplikace je však důležitějším měřítkem hustota energie. Ta vyjadřuje množství energie na daný objem paliva. Je přímo úměrná výhřevnosti a hustotě paliva. Kapalný vodík má ve srovnání s benzínem zhruba desetinovou měrnou hustotu a čtvrtinovou hustotu energie.



## 8 AUTOMOBIL S PALIVOVÝMI ČLÁNKY

V kapitole se budu věnovat pouze automobilu s palivovými články typu PEFC.



*Obr. 21 Průhled automobilem s palivovými články [9]*

Každý automobil s palivovými články musí obsahovat několik dílčích podsystémů, které tvoří pohonnou jednotku vozu. Jsou to:

- řídicí systém;
- palivový systém;
- systém přípravy vzduchu;
- systém oběhu vody;
- systém výroby a úpravy elektrické energie;
- systém pohonu.

### 8.1 ŘÍDICÍ SYSTÉM

Řídicí systém je propojovací člen celého systému. Synchronizuje činnost celého systému vzhledem k aktuálním požadavkům řidiče na výstupní výkon. Řídicí systém využívá údaje ze soustavy senzorů, které jsou podle potřeby umístěné na jednotlivé dílčí podsystémy. Na základě těchto údajů, pomocí předem definovaných algoritmů, nastaví optimální chod celého systému. Reakce systému na změnu přitom musí být dostatečně rychlá.





## 8.2 PALIVOVÝ SYSTÉM

Palivový systém se skládá z několika dílčích celků:

- nádrž na palivo;
- rozvod paliva;
- systém úpravy a čištění paliva;
- systém zpětného vedení paliva;
- systém vlhčení membrány.

**Palivová nádrž** je volena podle použitého paliva. V dnešní době se nejčastěji používá čistý plynný vodík a tomu odpovídající plynové láhve, které jsou konstruovány na tlak až 700 bar. Pokud je použitým palivem methanol, jsou nároky na nádrž o hodně menší. Nádrž se konstrukčně neliší od stávajících na benzín nebo naftu. Musí být ale provedeny z materiálů, které odolají agresivnímu charakteru methanolu. Více o nádržích v kapitole 7.3.

**Systém úpravy a čištění paliva** je nutné připojit do palivového systému, není-li palivem čistý vodík. Je-li palivem methanol, je nutné připojit zařízení na reformaci paliva a čištění paliva. Pokud je jako palivo použit zemní plyn, jsou nároky na zařízení reformátoru a čištění paliva ještě o hodně větší. Podrobně se tomuto tématu věnuje kapitola 7.1 a 7.2.

**Systém zpětného vedení paliva** je systém, který vrací nespotřebovaný vlhký vodík zpět do oběhu pomocí kompresoru. U článků s reformátorem je nespotřebovaný vodík společně s dalšími příměsemi (methanol, methan) použit k výrobě tepla pro reformér. To je výhodné z důvodu emisí plynů, které poté obsahují jen oxid uhličitý, dusík a vodní páru.

**Systém vlhčení membrány** je předřazen před palivový článek a musí zajistit dostatečné nasycení polymerové membrány vodou. Systém je spojen se systémem oběhu vody, který bude zmíněn posléze.

## 8.3 SYSTÉM PŘÍPRAVY VZDUCHU

Systém přípravy vzduchu se obvykle skládá pouze ze dvou částí. Odlučovače prachu a kompresoru. Kompresor musí zajistit dostatečný tlak vzduchu v palivovém článku. Ten není konstantní, ale liší se v závislosti na aktuálním stavu a činnosti palivového článku.

## 8.4 SYSTÉM OBĚHU VODY

Voda vzniká v palivovém článku jako produkt reakce (5). Ta může být kapalná nebo jako vodní pára. K zachycení vody se před výfuk musí zařadit odlučovač s kondenzátorem. Pokud je jako palivo použit vodík, je voda z článku použita znovu jen pro vlhčení polymerových membrán. Pokud je ale použité palivo jiné, je voda použita ještě na reformní a čisticí reakce (21;22;23).

Vedle tohoto vodního oběhu existuje ještě jeden, a to chladicí okruh celého systému.

## 8.5 SYSTÉM VÝROBY A ÚPRAVY ELEKTRICKÉ ENERGIE

Systém výroby a úpravy elektrické energie, neboli systém palivových článků PEFC a následná úprava výstupního proudu. Více o konstrukci a činnosti PEFC v kap. 3.



Svazek článků dodává stejnosměrný proud. Tento ale musí být pro své další použití upraven. Výkon závisí na počtu jednotlivých článků a na okamžité intenzitě proudu. Největší část výkonu je využita pro pohon vozidla. Výstupní charakteristika (napětí, frekvence) musí být upravena podle použitého elektromotoru (stejnosměrná, střídavá úprava). Další část výkonu se spotřebuje na činnost kompresoru a dalších podpůrných systémů provozu článku. V neposlední řadě také musí článek zabezpečovat dodávku proudu pro palubní a další elektrické systémy vozu (klimatizace, osvětlení atd.). O aktuální rozdělení výkonu se stará řídicí systém.

## 8.6 SYSTÉM POHONU

Systém pohonu se skládá z jednoho popřípadě více elektromotorů, které díky svým výhodným výkonovým charakteristikám nepotřebují vícestupňové převodové ústrojí. (Existují ale i varianty s vícestupňovou převodovkou.) Elektromotor může být proveden v několika variantách:

- stejnosměrný motor s cizím buzením;
- střídavý asynchronní motor;
- transversální motor;
- řízený reluktační motor;
- stejnosměrný motor bez kartáčů.

Každý z motorů musí splňovat vysoké nároky na:

- vysokou životnost;
- bezúdržbový provoz;
- vysokou účinnost při malé hmotnosti;
- dostatečný výkon ve velkém rozsahu otáček;
- kompaktní stavbu;
- krátkodobou přetížitelnost;
- nízkou hladinu hluku;
- výhodnou cenu.



## 9 PROJEKTY AUTOMOBILŮ S PALIVOVÝMI ČLÁNKY

### 9.1 DAIMLER – CHRYSLER

První automobil poháněný palivovými články typu PEFC představil Daimler v roce 1994. Vůz byl pojmenován „NECAR1“ (New Electric Car). Systém článků a pomocných zařízení ale zaplnil celé auto. První auto posloužilo k získání znalostí a optimalizaci architektury systémů ve vozech NECAR 2 a 3. V roce 1999 byl představen NECAR 4. To byl již plně obsaditelný vůz s dojezdem okolo 450 km a maximální rychlostí 145 km/h. V roce 2000 následoval NECAR 5 u kterého se podařilo nainstalovat komplet reformační techniky do podlahy vozu. Po dlouhém úsilí začala v roce 2009 výroba omezeného počtu mercedesů B třídy s pohonem palivovými články. Tyto jsou ve vlastnictví zákazníků především v Německu a USA. Vozy jsou v provozu až do současnosti a shromažďují dlouhodobé informace pro další vývojové generace vozů. [15].



*Obr. 22 NECAR 1 (nahore) a dva následující modely NECAR 2 (dole vlevo) a NECAR 3 (dole vpravo) [3]*

V roce 2011 Daimler začal projekt Mercedes Benz F-Cell World drive. V rámci tohoto projektu byly 3 vozy F-Cell B-Class testovány na 4 kontinentech ve 14 zemích. Tento test měl dokázat trvanlivost systému při dlouhodobém provozování a schopnost vyrovnat se s drastickými změnami klimatu. Během cesty každý z vozů ujel 30 000 km do 125 dnů. Cestovní vzdálenost dosáhla jeden den dokonce přes 1000 km. Tahle cesta působivě ukázala připravenost technologií pro každodenní použití. [15].

V roce 2013 podepsala automobilka Daimler-Chrysler s automobilkami Ford a Nissan dohodu o společném vývoji systémů palivových článků a zásobníků paliva. To by mělo vést k urychlení dostupnosti technologií, snížení nákladů spojených s výrobou a zvýšení množství těchto nových technologií ve výrobě. V této spolupráci partneři plánují zahájit masovou produkci vodíkových aut od roku 2017. [15].





*Obr. 23 Mercedes-Benz F-Cell B-Class [16]*

## 9.2 HONDA

Automobilka Honda se věnuje vývoji a použití palivových článků už dlouhou dobu. Výsledkem její práce je první sériově vyráběný automobil s palivovými články, Honda Clarity FCX. Ten byl představen roku 2007 na autosalonu v Los Angeles. Vůz je založen na konceptu FCX, který byl vystavován už několik let před uvedením Clarity. Sériový model má oproti konceptu několik zlepšení. Zejména se jedná o Hondou vyvinutý palivový článek „V-Flow“, který se podstatně zmenšil a zvětšil svůj výkon. Nyní je schopen vyprodukovat až 100 kW výkonu. Vozidlo je také vybaveno lithium-iontovou baterií, kterou používá k uskladnění přebytečné energie, nebo rekuperované energie z brždění. Jako palivo je použit stlačený vodík, který je uskladněn v nádrži o kapacitě 171 litrů. Maximální rychlost dosahuje hodnoty 160 km/h. FCX Clarity si ale nemůžete koupit. Automobilka Honda ji nabízí k pronájmu za 600 USD za měsíc a to pouze ve státě Kalifornie v USA a v Japonsku. [17].



*Obr. 24 Honda FCX Clarity [17]*



### 9.3 TOYOTA

Automobilka Toyota plánuje sériovou výrobu automobilů s palivovými články na rok 2015. Konkrétně by se mělo jednat o model postavený podle konceptu FCV. Vozidlo má mít dojezd nejméně 500km a půjde natankovat za 3 minuty. To je přibližně stejně jako u automobilu spalujícího benzín. Výkon pohonné soustavy, založený na palivových člancích FC Stack vlastní výroby, má být nejméně 100 kW. Vůz bude mít nádrž na stlačený vodík o tlaku 700 bar. Toyota tvrdí, že vůz s plnou nádrží dokáže zásobovat elektrickou energií dům průměrné japonské rodiny více jak týden. [18].



*Obr. 25 Toyota FCV [18]*

### 9.4 GENERAL MOTORS/OPEL

Automobilka General Motors společně s firmou Opel založila v roce 1997 výzkumné centrum FCA (Fuel Cell Activities). Od té doby inženýři vyvinuli celou řadu fungujících konceptů s palivovými články. Za zmínku stojí koncept HydroGen 1 postavený na podvozku Opel Zafira, který byl představen roku 2000. Ten měl pohonnou soustavu složenou s 200 jednotlivých článků produkujících výkon 80 kW. Maximální rychlost vozu byla 140 km/h a zrychlení 0-100 km/h za 16 sekund. Palivem byl tekutý vodík uskladněný ve speciální nádrži při teplotě -253 °C. [14].

V roce 2006 byl veřejnosti představen Chevrolet Equinox Fuel Cell. To je už zcela provozuschopný automobil s dojezdem okolo 500 km a s 8 kg nádrží na stlačený vodík. Roku 2007 byl spuštěn program „Project Driveway“. V rámci tohoto projektu flotila 119 vozů brázdí silnice v USA a Německu. Ty už najezdily několik milionů kilometrů a nasbíraly důležité poznatky pro další generaci vozů. Sériovou výrobu General Motors plánuje na rok 2015. [19].



*Obr. 26 Chevrolet Equinox [19]*

## 9.5 FORD

Automobilka Ford dlouhodobě spolupracuje s firmou Ballard Power Systems (BPS) vyrábějící palivové články. Spolupráce dala vzniknout například Fordu Focus FCV (Fuel Cell Vehicle). Ten disponuje soustavou palivových článků o výkonu 67 kW. Palivová nádrž na stlačený vodík, uchovávaný pod tlakem 350 bar, umožňuje automobilu dojezd 300 km. Maximální rychlost vozu je 130 km/h. Automobil je vybaven také baterií typu Ni-MH která je v případě nutnosti schopna systému dodat 18 kW navíc. Roku 2007 prototyp jménem Ford Fusion 999 ustanovil rychlostní rekord automobilů s palivovými články. Na solném jezeře v Bonneville se Fusion 999 rozjel až na rychlost 333,612 km/h. Vůz disponuje elektromotorem s výkonem 566 kW, který napájí palivové články zmiňované společnosti BPS. [20].



*Obr. 27 Ford Fusion 999 [20]*



## 9.6 NISSAN

Automobilka Nissan se zabývá vývojem palivových článků už od roku 1996. V roce 1999 byly provedeny první testovací jízdy s vozem R'NESSA FCV. Jako palivo byl u vozu použit methanol. V roce 2002 automobilka představila první model vozu Nissan X-trail FCV. Model z roku 2005 disponuje soustavou palivových článků s výkonem 90 kW a maximální rychlostí 150 km/h. Dojezd tohoto vozu se pohybuje okolo 500 km. Zatím poslední model byl představen roku 2012. Jedná se o koncept TeRRA. U něho nastalo výrazné zlepšení v ceně článků, které stojí šestinu toho co v roce 2005. Cenu zredukovalo zejména snížení obsahu drahých kovů použitých na elektrodách. [21].



*Obr. 28 Nissan TeRRA*

## 9.7 MAZDA

Automobilka Mazda začala s vývojem vodíkových pohonů již na začátku 90. let. V roce 1997 byl dokončen vývoj nového palivového článku a představen vůz Mazda Demio FC-EV (Fuel Cell Electric Vehicle). Postupné zdokonalování systémů a taky spolupráce s firmami jako Ford, Daimler-Chrysler a Ballard vedlo v roce 2001 k dalšímu konceptu. Automobil nese název Mazda Premacy FC-EV a je postaven na podvozku sériového vozu Premacy. Model je plně obsaditelný a má výkon 65 kW. Použitým palivem je methanol, který se následně reformuje. Mnohem známější projekty Mazdy využívají vodík jako palivo do spalovacích motorů. [14].

## 9.8 HYUNDAI

Automobilka Hyundai se věnuje technologiím palivových článků již více než 14 let. Za tu dobu už do vývoje investovala několik stovek milionů €. První generace vozů FCEV vznikla na základě vozu Santa Fe v roce 2000. Vývojový program pokračoval dále vozy Hyundai Tucson/Sportage v roce 2004. Automobilka ale nezůstala jenom u konceptů. Roku 2013 oficiálně zahájila sériovou výrobu modelu ix35 Fuel Cell. Vůz má parametry srovnatelné s verzí se zážehovým motorem. Zrychlí z 0 na 100 km/h za 12,5 sekundy a maximální rychlost dosahuje hodnoty 160 km/h. Na jedno naplnění vodíkem může dojet až 594 km. Vodík je uskladněn v nádrži s 5,6 kg plynného vodíku o tlaku 700 bar. Maximální výkon svazku palivových článků je 100 kW Prototypy tohoto vozu ujely v rámci testování více než





3,2 mil. km na silnicích v Evropě, Koreji a USA. Hyundai plánuje do roku 2015 prodat 1000 kusů tohoto typu vozu. [22].



*Obr. 29 Hyundai ix35 Fuel Cell [22]*

Na letošním Ženevském autosalónu automobilka představila další koncept s názvem HED 9 Intrado.



*Obr. 30 Hyundai HED 9 Intrado [23]*



## 10 SOUČASNOST A BUDOUCNOST VODÍKOVÝCH TECHNOLOGIÍ

Světová energetika a doprava se stále více zaměřuje na obnovitelné zdroje. Některé státy mění svoji energetickou politiku. Pro rozvoj vodíkových technologií se stává zásadní spolupráce průmyslu, výzkumu a veřejných institucí. Příkladem nám může být Německo. Jejich nově ohlášená politická opatření, zejména nedávno zahájený projekt „Národní inovační program - vodík a palivové články“ zaměřený na podporu využití mobilních a stacionárních palivových článků. Ambiciózní program podpoří v příštím desetiletí spolková vláda a německé průmyslové podniky stejným dílem finanční částkou jedné miliardy euro. Vývoj vodíkových technologií jde v Německu rychle kupředu.

V Česku není na výzkum a vývoj vodíkových technologií uvolňováno mnoho finančních prostředků. Ale i s těmito skromnými prostředky dosahují naši vědci a vysokoškolské týmy pozoruhodných výsledků. Testuje se například elektrolytická výroba vodíku pomocí fotovoltaiky (testování ukládání elektrické energie získané ze solárních panelů do vodíku), nebo vysokoteplotní výroba vodíku ve spojitosti s budoucími jadernými reaktory nové generace. I v Česku se lze setkat s dopravním prostředkem na vodík – TriHyBusem. Autobus s palivovými články jezdící v Neratovicích (jediná čerpací stanice vodíku u nás) vyvinulo konsorcium pod vedením výzkumníků ÚJV (Ústav jaderného výzkumu) v Řeži. Svůj název nese podle svého trojitého hybridního pohonu: palivových článků, baterií a výkonných kondenzátorů zvaných ultrakapacity. Na VŠCHT (Vysoká škola chemicko technologická) v Praze otevřeli nový studijní obor – Vodíkové a membránové technologie. Česká vodíková technologická platforma uspořádala v dubnu v Praze konferenci o novinkách z oblasti vývoje a aplikací vodíkových technologií. Na Hydrogen Days 2014 se sjelo na 80 vědců, výzkumníků, zástupců průmyslu a veřejných institucí z celé Evropy. Na této konferenci zástupci automobilky Daimler, výrobci vozů Mercedes-Benz, představili svůj velký plán, uvést do provozu do konce příštího roku na padesát nejmodernějších vodíkových čerpacích stanic. Je to důležitý krok od modelů vodíkových automobilů představovaných na autosalónech a zapůjčovaných odborné a širší veřejnosti k jejich sériové výrobě. [24]



Obr. 31 TriHyBus [26]

Bude zajímavé sledovat soubor mezi americkou automobilkou Tesla Motors, která po celých USA i v Evropě buduje síť rychlodobíjecích stanic Supercharger pro elektromobily



(majitelé vozů Tesla mohou dobít zdarma) a automobilovými koncerny jako Daimler, Toyota, Honda a Hyundai, které budou na trhu prosazovat vodíková auta. První auta značky Toyota a Honda budou stát v přepočtu kolem dvou milionů korun [25]. Tato cena je srovnatelná s elektromobilem Tesla Model S.

Cenová dostupnost je zatím největším limitem vodíkových technologií (palivový článek pro automobil zhruba 1,2 mil. Kč). Pokud mají palivové články úspěch a vytlačit z trhu spalovací motory, bude muset být jejich cena o hodně nižší.

## 10.1 KATALYZÁTORY

Největší podíl z ceny palivových článků (35-45%) připadá na membránové elektrody. Ty pokrývá poměrně silná vrstva platiny (resp. platiny a ruthenia). Pokud by se ekologické vozy masově rozšířily, světové zásoby platiny by zřejmě nestačily. Dostupnost je limitována a koncentruje se na JAR a Rusko. [27].

U katalyzátoru je aktivní jen povrch, proto je výhodné, aby byly částice co nejmenší. Elektrody dřívějších palivových článků byly pokryté velmi jemným platinovým práškem (4-8 mg/cm<sup>2</sup>). Dalším průlomem bylo vyvinutí katalyzátorů na bázi nanočástic platiny rozptýlených na uhlíkových částicích s velkým povrchem (Pt/C). To snížilo spotřebu platiny na 0,4-0,1 mg/cm<sup>2</sup>. Další alternativní cestou je vývoj katalyzátorů bez vzácných kovů. V tomto případě je cena podstatně nižší. Nejslibnější katalyzátory tohoto typu obsahují železo koordinované dusíkovými ligandy v uhlíkové matici (Fe/N/C). Pro praktické použití jsou tyto typy katalyzátorů stále ještě nevhodné, i když aktivita některých se už přibližuje katalyzátorům typu Pt/C. [27][12].

Obvykle se katalyzátory připravují chemickou cestou ve formě prášků se zrnky nanometrických rozměrů. Zcela nové typy katalyzátorů lze připravit i fyzikálními metodami. Jednou z takových metod je magnetronové naprašování. Princip této metody je založen na naprašování katalytického materiálu pomocí plazmového výboje. Ten navíc způsobuje, že část naprašovaných částic je ve vysoce reaktivním ionizovaném stavu. Takto lze vytvořit vysoce porézní nanostruktury. Právě touto metodou se zabývá 8 výzkumných týmů z 5 zemí v čele s profesorem Vladimírem Matolínem z MFF UK (Matematicko-fyzikální fakulta Univerzity Karlovy). Jako katalytický materiál je v tomto případě zvolen oxid ceričitý dopovaný ionty platiny. Obsah platiny je ale tak nízký, že se v podstatě blíží nule (jen několik atomárních procent). Výsledky testů jsou zatím slibné. Vrstva CeO<sub>2</sub> dopovaná ionty Pt má několikanásobný výkon vztažený na 1g vzácného kovu v porovnání s referenčním práškovým katalyzátorem. Projekt podporovaný Evropskou unií má rozpočet v přepočtu zhruba 100 mil. Kč a v současnosti probíhají dlouhodobé testy. Možná právě tento český nápad umožní výrazné zlevnění celé technologie. Způsob, jakým se katalyzátor připravuje ve formě tenké vrstvy, navíc umožňuje miniaturizaci celé technologie a její umístění třeba i na mikroskopický čip. [10][27].





## 11 VLASTNÍ ZHODNOCENÍ

Pro použití v automobilu je v dnešní době vhodný jen jediný druh palivového článku. Je to článek typu PEFC. Jeho výhody spočívají hlavně v nízké teplotě provozu, spolehlivosti a vysoké životnosti. U tohoto článku je ale podle mého názoru nejvhodnější použít jako palivo čistý vodík. Methanol, zemní plyn, popřípadě jiná kapalná nebo plynná paliva mají sice vyšší energetickou hustotu, ale jejich reformování a následné čištění od oxidu uhelnatého a dalších příměsí je energeticky velmi náročné a neúčinné. Zařízení na reformování také komplikuje celý palivový systém. To se musí logicky promítnout na objemu systému a hmotnosti vozu. Zavádění palivových článků do provozu ale ztěžuje jejich vysoká cena (dnes zhruba 1,2 milionu korun na jeden automobil[9]). Spotřeba drahých kovů na elektrodách by se ale do budoucna měla rapidně omezit, a to by se mělo příznivě promítnout na jejich ceně. Také plánovaná masová produkce by mohla cenu jednotlivých komponentů snížit. Hodně mě zajímá výsledek testů Vladimíra Matolína a jeho týmu. Jejich palivový článek vybavený anodou s katalyzátorem oxidu ceru opatřeným pouze minimálním množstvím platiny vypadá opravdu slibně.

Vysokoteplotní palivové články by se mohly uplatnit pouze v nákladní a autobusové dopravě, kde je vyžadován dlouhodobý provoz. Vysoká účinnost těchto článků by mohla vykompenzovat energetickou ztrátu způsobenou ohřevem článků na pracovní teplotu.

Ze systémů výroby vodíku mě zaujala varianta elektrolýzy vody při přetížení energetické sítě. V dnešní době je budováno mnoho fotovoltaických elektráren a větrných parků. Jejich okamžitý výkon je závislý na počasí, a tím pádem zcela nevyzpytatelný. Může se stát, že v jednu chvíli hodně zasvítí slunce a zafouká vítr, a celá síť by mohla přetížením zkolabovat. Tento důvod je taky hodně zmiňován v souvislosti s pozastavením zapojování dalších fotovoltaických elektráren do sítě v naší republice. Tento problém by mohly vyřešit systémy na elektrolýzu vody, které by se v případě přetížení okamžitě zapojily do provozu a ukládaly by přebytečnou energii ve formě vodíku. Ten by se posléze mohl využít jako palivo do automobilů.

Automobil musí mít dostatek čistého vodíku pro ujetí alespoň 400÷500 km. Zde se nabízí tři možnosti jeho uchování. Kompozitní láhve naplněné plynným vodíkem jsou podle mne zatím tou nejlepší cestou. Nádrž na plynný vodík má sice velký objem a vysokou hmotnost, ale oproti nádržím s kapalným vodíkem má několik podstatných výhod:

- Stlačení plynného vodíku je méně energeticky náročné.
- Nepotřebují systém chlazení.
- Nedochozí k úniku vodíku při delším stání vozu.

Třetí varianta skladování vodíku v hydridech kovů je podle mě otázkou daleké budoucnosti, a to hlavně z důvodu absence vhodného materiálu, který by byl cenově dostupný.

Čistý vodík je podle mého názoru palivem budoucnosti. V dnešní době by ale bylo výhodnější použít jako palivo methanol popřípadě vyšší alkoholy. Proto by se měl vývoj zabývat také přímomethanolovými palivovými články DMFC, které by pomohly překlenout dobu vývoje vhodných skladovacích technologií a budování čerpací infrastruktury vodíku.



## ZÁVĚR

Znečištění ovzduší představuje v České republice velmi vážný problém. Extrémním případem jsou i smogové situace v některých velkých městech jako je například Praha, Ostrava. Významným zdrojem znečištění je mimo jiné automobilová doprava. Česká republika podle EEA (Evropská agentura pro životní prostředí) patří v množství exhalací v osobní dopravě mezi nejhorší země. V následujících letech by ovšem mohlo přijít zlepšení v podobě nástupu alternativních paliv a pohonů, mezi nimi i vodíku a automobilů s palivovými články, kterým se tato práce věnuje. Cílem této práce bylo vytvořit ucelený přehled možností využití palivových článků k pohonu automobilu. Rozpracovány jsou jednotlivé typy palivových článků, jejich výhody, nevýhody a možnosti aplikace v automobilech. Dalším zpracovaným tématem je problematika paliv pro palivové články, hlavně s důrazem na vodík. Problematice výroby, distribuce a skladování vodíku se v dnešní době věnuje mnoho výzkumných pracovišť po celém světě, a zdaleka se nejedná o uzavřené téma. Důvodem problémů jsou extrémní vlastnosti vodíku, jako je jeho malá hustota ( $0,08895 \text{ kg/m}^3$  při  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  a normálního tlaku) a nízká teplota varu ( $-253 \text{ }^\circ\text{C}$  za normálního tlaku). Pro skladování existuje celá řada konstrukčních řešení, ale ani jedno se nejeví jako ideální a ustálené. Téma Automobil s palivovými články se věnuje rozboru systému pohonu. Jeho základ je v podstatě shodný pro automobily s palivovými články všech automobilek. V současné době se pracuje spíše na snížení ceny a objemové kompaktnosti celého systému. V práci jsou uvedeny též některé konkrétní projekty a nastíněn další vývoj v prosazování vodíkových technologií na trh. Podle některých zdrojů je vodíková budoucnost už na dosah ruky. Podle mého názoru tomu tak je pouze ve státech, které se vodíkovým technologiím aktivně věnují a budují důležitou infrastrukturu. Zdrženlivost České republiky se dá odůvodnit jedině vysokým rizikem spojeným s velkými investicemi, které se nemusí vrátit. Provoz automobilu na vodík je v současné době stále dražší než provoz běžného automobilu, proto je jeho konkurenceschopnost zatím omezena.



## POUŽITÉ INFORMAČNÍ ZDROJE

- [1] RAUSCHER, Jaroslav. *Spalovací motory : Studijní opory*. Brno : [s.n.], 2005. 235 s.
- [2] VLK, František. *Alternativní pohony motorových vozidel*. 1. vyd. Brno: František Vlk, 2004, 234 s. ISBN 80-239-1602-5
- [3] KAMEŠ, Josef. *Alternativní pohon automobilů*. 1. vyd. Praha: BEN – technická literatura, 2004, 231 s. ISBN 80-7300-127-6
- [4] PORŠ, Zdeněk. *Palivové články*. ÚVJ Řež, 2002, 77 .s
- [5] HLOUŠEK, Michal. *Uplatnění vodíkového palivového článku*. Nová Paka, 2012. Dostupný z WWW: < <http://www1.fs.cvut.cz/stretech/2012/sbornik/73.pdf> >
- [6] NOVOSÁD, Jan. *Alternativní pohon automobilů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 93 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Zdeněk Kaplan, CSc.
- [7] *Inventors-about* [online]. 2014 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <[http://inventors.about.com/od/fstartinventions/a/Fuel\\_Cells.htm](http://inventors.about.com/od/fstartinventions/a/Fuel_Cells.htm)>
- [8] *Philippe-boursin-perso* [online]. 2014 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://philippe.boursin.perso.sfr.fr/velec/1954.htm>>
- [9] Kolektiv autorů. *Workshop Hydrogen Technologies, Fuel Cells and Application HT-FCA 2008*. Ostrava: VŠB Technická univerzita Ostrava, 2008. 55 s. ISBN 978-80-248-1753-8
- [10] HNÍKOVÁ, Eva. *Levná vodíková auta? Díky českému nápadu je pokrok na obzoru*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-15]. Dostupný z WWW: <<http://byznys.ihned.cz/c1-61707450-ekonom-levna-vodikova-auta-diky-ceskemu-napadu-je-pokrok-na-obzoru>>
- [11] *10letý akční plán pro H2 Mobility – němečtí giganti se dohodli*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-15]. Dostupný z WWW: <<http://www.hytep.cz/cz/clanky/kategorie-clanku/novinky/548-10lety-akcni-plan-pro-h2-mobility-nemecti-giganti-se-dohodli>>
- [12] KOMANICKÝ Vladimír. *Automobil na vodíkový pohon: realita a vyhlídky do budoucnosti*. Československý časopis pro fyziku, 2013, roč. 63, č. 2, s. 81-86. ISSN: 0009-0700
- [13] DLOUHÝ, Petr, JANÍK, Luděk. *Skladování vodíku I*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-15]. Dostupný z WWW: < <http://www.hytep.cz/cz/vodik/informace-o-vodiku/transport-a-skladovani-vodiku/495-skladovani-vodiku-i> >
- [14] ŘÍHA, Stanislav. *Palivové články v osobní dopravě*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 59 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Lubor Zháňal.
- [15] HANER, Eva., TALKE, Anja. *The history of the Fuel Cell drive technology at Daimler AG*. [přednáška]. Praha: Hotel DAP, 4. Dubna 2014 [pdf]



- [16] *Mercedes-Benz Reportedly Developing Two Fuel Cell Models*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://evworld.com/news.cfm?newsid=27934>>
- [17] *Honda FCX Clarity: na vodík už můžete jezdit i vy*. [online]. 2007 [cit. 2014-05-17]. Dostupný z WWW: <[http://auto.idnes.cz/honda-fcx-clarity-na-vodik-uz-muzete-jezdit-i-vy-f51-ak\\_aktual.aspx?c=A071120\\_175522\\_ak\\_aktual\\_fdv](http://auto.idnes.cz/honda-fcx-clarity-na-vodik-uz-muzete-jezdit-i-vy-f51-ak_aktual.aspx?c=A071120_175522_ak_aktual_fdv)>
- [18] VOSKO, Martin. *Toyota chce v roce 2015 uvést na trh koncept FCV na vodík*. [online]. 2013 [cit. 2014-05-18]. Dostupný z WWW: <<http://auto.sme.sk/c/6997119/toyota-chce-v-roku-2015-uviest-na-trh-koncept-fcv-na-vodik.html>>
- [19] *Palivové články žijí*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.business-car.cz/clanek/palivove-clanky-ziji-opel-slibuje-jejich-nasazeni-na-rok-2015>>
- [20] DVOŘÁK, František. *Vodíková střela: Ford fusion jede 333 km/h*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <[http://auto.idnes.cz/vodikova-strela-ford-fusion-jede-333-km-h-dyw-/automoto.aspx?c=A070822\\_133821\\_automoto\\_fdv](http://auto.idnes.cz/vodikova-strela-ford-fusion-jede-333-km-h-dyw-/automoto.aspx?c=A070822_133821_automoto_fdv)>
- [21] *Nissan TeRRA – vzbudí opět zájem o palivové články?*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-22]. Dostupný z WWW: <<http://ifaster.tiscali.cz/nissann-terra-vzbudi-opet-zajem-o-palivove-clanky/>>
- [22] *První Hyundai na palivové články vyjel z továrny*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-23]. Dostupný z WWW: <<http://ifaster.tiscali.cz/prvni-hyundai-na-palivove-clanky-vyjel-z-tovarny/>>
- [23] HYAN, Tomáš. *Hyundai HED-9 Intrado – Na vodík*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-23]. Dostupný z WWW: [online]. 2014 [cit. 2014-05-23]. Dostupný z WWW: <<http://ifaster.tiscali.cz/prvni-hyundai-na-palivove-clanky-vyjel-z-tovarny>>
- [24] *Špičky ve výzkumu vodíku se sjely do České republiky*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-23]. Dostupný z WWW: <<http://www.hybrid.cz/spicky-ve-vyzkumu-vodiku-se-sjely-do-ceske-republiky>>
- [25] *První auta na vodík budou stát kolem 2 milionů korun*. [online]. 2014 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.hybrid.cz/prvni-auta-na-vodik-budou-stat-kolem-2-milionu-korun>>
- [26] VEVERKA, Lukáš. *TriHyBus: První český vodíkový autobus bude jezdit v Neratovicích*. [online]. 2009 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://www.auto.cz/trihybus-vodik-neratovice-autobus-4436>>
- [27] MATOLÍN, Vladimír, FIALA, Roman. *Nové katalyzátory pro palivové články*. [online]. 2013 [cit. 2014-05-20]. Dostupný z WWW: <<http://casopis.vesmir.cz/clanek/nove-katalyzatory-pro-palivove-clanky>>
- [28] ŠUTA, Miroslav, PATRIK, Miroslav. *Aby se ve městě dalo dýchat – Příklady efektivních opatření ke zlepšení kvality ovzduší*. [online]. 2010 [cit. 2014-05-22].



Dostupný z WWW:  
<[http://www.veronica.cz/klima/zaverecny\\_seminar/2011\\_Patrik\\_ovzdusi\\_doprava.pdf](http://www.veronica.cz/klima/zaverecny_seminar/2011_Patrik_ovzdusi_doprava.pdf)>



## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1</b> Schéma palivového článku [5]	11
<b>Obr. 2</b> Sir William Robert Grove (1811-1896)[4]	12
<b>Obr. 3</b> Palivový článek sira W. R. Grovea [4]	12
<b>Obr. 4</b> Alkalický palivový článek Fr. T Bacona	13
<b>Obr. 5</b> Traktor poháněný palivovými články od H. K. Ihrida [7]	13
<b>Obr. 6</b> Třífázové rozhraní na elektrodě [4]	16
<b>Obr. 7</b> Základní koncepce AFC [4]	17
<b>Obr. 8</b> Základní koncepce PEFC [4]	19
<b>Obr. 9</b> Jádro palivového článku PEFC [4]	20
<b>Obr. 10</b> Svazek palivových článků [5]	21
<b>Obr. 11</b> Základní koncepce DMFC [6]	22
<b>Obr. 12</b> Základní koncepce PAFC [14]	24
<b>Obr. 13</b> Základní koncepce MCFC [14]	26
<b>Obr. 14</b> Konstrukční uspořádání článku MCFC [4]	27
<b>Obr. 15</b> Základní koncepce SOFC [14]	29
<b>Obr. 16</b> Závislost koncepce reformingu a čištění paliva na typu palivového článku[4]	33
<b>Obr. 17</b> Schéma průmyslové výroby vodíku [9]	34
<b>Obr. 18</b> Německá čerpací stanice na vodík [11]	35
<b>Obr. 19</b> Systém aktivního chlazení Linde CoolH2 [6]	36
<b>Obr. 20</b> Schéma uložení vodíku v hydridu kovu [6]	37
<b>Obr. 21</b> Průhled automobilem s palivovými články [9]	37
<b>Obr. 22</b> NECAR 1 (nahore) a dva následující modely NECAR 2 (dole vlevo) a NECAR 3 (dole vpravo) [3]	38
<b>Obr. 23</b> Mercedes-Benz F-Cell B-Class[16]	41
<b>Obr. 24</b> Honda FCX Clarity [17]	42
<b>Obr. 25</b> Toyota FCV [18]	43



---

<b>Obr. 26</b> Chevrolet Equinox [19]	44
<b>Obr. 27</b> Ford Fusion 999 [20]	44
<b>Obr. 28</b> Nissan TeRRA	45
<b>Obr. 29</b> Hyundai ix35 Fuel Cell [22]	46
<b>Obr. 30</b> Hyundai HED 9 Intrado [23]	46
<b>Obr. 31</b> TriHyBus [26]	47





## SEZNAM TABULEK

<b>Tab. 1</b> Přehled elektrochemických reakcí [4]	14
<b>Tab. 2</b> Základní charakteristiky jednotlivých druhů článků [4] [9]	15
<b>Tab. 3</b> Srovnání vodíkových paliv s benzínem [13]	37