



Palivové články s keramickou maticí

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

David Hofman

Vedoucí práce:

prof. Ing. Karel Fraňa, Ph.D.
Katedra energetických zařízení





Zadání bakalářské práce

Palivové články s keramickou maticí

Jméno a příjmení: **David Hofman**
Osobní číslo: S19000349
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávací katedra: Katedra energetických zařízení
Akademický rok: **2019/2020**

Zásady pro vypracování:

Bakalářská práce bude obsahovat tyto části:

1. Představení problematiky palivových článků s keramickou maticí.
2. Základní princip fungování, konstrukce článků a jejich zapojení do baterií, vnitřní reforming a předreforming paliv.
3. Výpočet účinnosti a popis možných termomechanických problémů, praktické uplatnění a způsoby výroby palivových článků.
4. Výpočty budou prováděny s pomocí Matlabu se zaměřením výpočtů na použití článků např. v osobních automobilech.
5. Porovnání technologií a ekonomické zhodnocení, možnosti dalšího výzkumu.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy: 45
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická
Jazyk práce: Čeština



Seznam odborné literatury:

1. DICKS, Andrew a David RAND. Fuel Cell Systems Explained [online]. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2018. DOI: 10.1002/9781118706992. ISBN 9781118613528.
2. O´HAYRE, Ryan et al. Fuel Cell Fundamentals [online]. 3rd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2016. DOI:10.1002/9781119191766. ISBN 9781119191766.
3. SHAO, Zongping a Moses TADÉ. Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2016. Green Chemistry and Sustainable Technology. DOI: 10.1007/978-3-662-52936-2. ISBN 978-3-662-52934-8.
4. PORŠ, Zdeněk. Palivové články [online]. Ústav Jaderného Výzkumu Řež, 2002. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>

Vedoucí práce: prof. Ing. Karel Fraňa, Ph.D.
Katedra energetických zařízení

Datum zadání práce: 1. listopadu 2019
Předpokládaný termín odevzdání: 30. dubna 2021

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

doc. Ing. Petra Dančová, Ph.D.
vedoucí katedry

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

4. ledna 2021

David Hofman

Poděkování

V první řadě bych chtěl poděkovat mému vedoucímu práce prof. Ing. Karlu Fraňovi, Ph.D. za odborné vedení, rady, připomínky a pomoc při psaní mé bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat mojí rodině a přátelům, kteří mě podporovali v mých studiích.

Anotace

Bakalářská práce je zaměřena na palivové články s pevnými oxidy. Jejím cílem je představit tento druh palivového článku a potvrdit, že se jedná o potenciální budoucí pohonnou jednotku v dopravě, díky vysoké účinnosti přeměny energie paliva. V práci je vypočítána účinnost samotného palivového článku a účinnost v hybridním systému spolu s turbínou.

Klíčová slova

Palivový článek, pevné oxidy, výpočet účinnosti, protonová vodivost, turbína

Annotation

The bachelor thesis is focused on the solid oxide fuel cell. The aim is to present this type of fuel cell and to confirm that it is a potential future power unit in transportation due to the high efficiency of fuel energy conversion. The efficiency of the fuel cell itself and the efficiency in the hybrid system together with the turbine is calculated in this work.

Keywords

Fuel cell, solid oxide, efficiency calculation, proton conductivity, turbine

Obsah

SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ	9
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A INDEXŮ	11
1 ÚVOD	13
1.1 ÚVOD DO PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	15
1.2 PRINCIP FUNGOVÁNÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	17
1.2.1 <i>Popis elektrochemické reakce</i>	17
1.2.2 <i>Popis třífázového rozhraní</i>	18
1.2.3 <i>Základní parametry palivového článku a jejich dimenzování</i>	19
1.3 ROZDĚLENÍ PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	21
2 PALIVOVÉ ČLÁNKY S KERAMICKÝM ELEKTROLYTEM	24
2.1 KONSTRUKČNÍ ČÁSTI, JEJICH SLOŽENÍ A PRINCIP ČINNOSTI	25
2.1.1 <i>Kladené požadavky na konstrukční díly</i>	25
2.1.2 <i>Elektrolyt</i>	26
2.1.3 <i>Katoda</i>	27
2.1.4 <i>Anoda</i>	28
2.1.5 <i>Mezičlánek</i>	29
2.1.6 <i>Těsnění</i>	30
2.2 KONSTRUKCE BATERÍ	30
3 PALIVA DO PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ	30
3.1 CHARAKTERISTIKA A NÁROKY NA PALIVA DO ČLÁNKŮ	32
3.2 BIOPALIVA	32
3.3 ZÁKLADY ZPRACOVÁNÍ PALIV	33
3.3.1 <i>Odsiřování</i>	33
3.3.2 <i>Reforming</i>	34
4 VYUŽITÍ SOFC V MOBILNÍCH APLIKACÍCH	35
4.1 POŽADAVKY NA POHONNÉ JEDNOTKY V DOPRAVNÍCH PROSTŘEDÍCH.....	36
5 TERMOMECHANICKÉ PROBLÉMY	38
6 NÁVRH HYBRIDNÍHO SYSTÉMU S SOFC A PLYNOVOU TURBÍNOU	39
6.1 VSTUPNÍ PARAMETRY	45
6.2 MODEL PALIVOVÉHO ČLÁNKU SOFC-H ₂ +	53
6.2.1 <i>Výpočet účinnosti palivového článku</i>	54
6.2.2 <i>Aktivační ztráty napětí</i>	58

6.2.3	<i>Koncentrační ztráty napětí</i>	60
6.2.4	<i>Ohmické ztráty napětí</i>	61
6.2.5	<i>Postup vytvoření modelu a výsledky</i>	63
6.3	MODEL REFORMINGU	67
6.4	MODEL MIKROTURBÍNY A TEPELNÉHO OBĚHU	72
6.4.1	<i>Tepelný oběh</i>	72
6.4.2	<i>Model ostatních zařízení v systému</i>	73
6.5	VÝPOČET CELKOVÉ ÚČINNOSTI SYSTÉMU	77
7	MĚŘENÍ NA PEMFC	78
8	ZÁVĚR	81
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	85
	SEZNAM PŘÍLOH	87

SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK A GRAFŮ

Obrázek 1 Schematické porovnání palivových článků, tepelných strojů a akumulátorů a) Možné průběhy přeměny chemické energie na elektrickou energii b) Porovnání akumulátorů a palivových článků (1).....	15
Obrázek 2 Jednoduchý palivový článek s kapalným elektrolytem (1).....	18
Obrázek 3 Vliv parametrů palivového článku na napětí (4)	20
Obrázek 4 Porovnání základních druhů palivových článků a.) Vysokoteplotní palivové články b.) Nízkoteplotní palivové články (1)	22
Obrázek 5 Planární konfigurace SOFC s jednotlivými komponenty (5)	25
Obrázek 6 Schématické znázornění reakce na katodě H^+ SOFC za použití a) katody o smíšené iontové a elektronové vodivosti (O^{2-}/e^-) a b) katody o smíšené iontové, protonové a elektronové vodivosti ($O^{2-}/H^+/e^-$) (6)	28
Obrázek 7 Hybridní systém s SOFC- H^+ a s mikro plynovou turbínou.....	44
Obrázek 8 Rovinný SOFC- H^+ rozdělený do pěti podsystémů (20)	54
Obrázek 9 Schéma dolní části oběhu v softwaru DWSIM.....	64
Obrázek 10 Model isotermického Gibbsova reaktoru v softwaru DWSIM.....	69
Obrázek 11 Zapojení PEM palivového článku s elektrolyzérem, odporovým zatížením, voltmetrem a ampérmetrem	79
Tabulka 1 Parametry automobilu NEXO (8)	37
Tabulka 2 Seznam použitých parametrů použitých pro modelování palivového článku a tepelného oběhu.....	45
Tabulka 3 Konstanty shometovy rovnice pro jednotlivé sloučeniny	52
Tabulka 4 Rezistivita mezičlánku z VDM Crofer 22 APU.....	61
Tabulka 5 Rezistivita elektrolytu z materiálu BZCY	63
Graf 1 Globální spotřeba primární energie, měřeno v terawatechhodin za rok (24)	14
Graf 2 Vývoj spotřeby energie v dopravě podle druhu paliva v EU (7)	31
Graf 3 Konečná spotřeba energie podle druhu dopravy v EU (7).....	36
Graf 4 U-i charakteristický graf palivového článku o vybraném chemickém složení pracujícího s vlhkou směsí vodíku jako palivem při různých teplotách (400°C-700°C) (6)	41
Graf 5 Zobrazení charakteristické křivky palivového článku s jednotlivými napěťovými ztrátami (15).....	58
Graf 6 Závislost napětí a plošného výkonu SOFC- H^+ na proudové hustotě při daných parametrech a etanolu jako palivu.....	65
Graf 7 Vliv jednotlivých přepětí na napětí SOFC- H^+ za různých proudových zatíženích a při daných parametrech a etanolu jako palivu	65

Graf 8 Závislost složení reformované směsi etanolu a vody na teplotě při zvolených parametrech	70
Graf 9 Závislost složení reformované směsi glycerinu a vody na teplotě při zvolených parametrech	70
Graf 10 Teplo, které je potřeba dodat do reformátoru, aby reakce byla isothermická při různých teplotách reformátoru pro etanol a glycerin	71
Graf 11 Naměřený charakteristický graf PEM palivového článku firmy Heliocentris.....	79
Graf 12 Naměřená celková účinnost a Faradayova účinnost na PEMFC firmy Heliocentris..	81

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK, SYMBOLŮ A INDEXŮ

Použité zkratky:

Zkratka	Anglický název	Český název
SOFC	Solid oxide fuel cell	Palivový článek z pevných oxidů
SOFC-H ⁺	Proton conducting SOFC	Protonově vodivý SOFC
SOFC-O ²⁻	Oxygen ion-conducting SOFC	Iontově vodivý SOFC
LT-SOFC	Low-temperature SOFC	Nízkoteplotní SOFC
PEMFC (PEM)	Polymer electrolyte membrane fuel cell	Palivový článek s polymerní membránou
AFC	Alkaline fuel cell	Palivový článek s alkalickým elektrolytem
PAFC	Phosphoric acid fuel cell	Palivový článek s kyselinou fosforečnou
MCFC	Molten carbonate fuel cell	Palivové články s uhličitanovou taveninou
LCOE	Levelized Cost of Energy	Sdružená cena energie
TFB	Triple phase boundary	Troj-fázové rozhraní
SR	Steam reforming	Parní reformování
POX	Partial oxidation	Částečná oxidace
ATR	Autothermal reforming	Autotermální reformování
WGS	Water-gas shift	Posun voda-plyn
HDS	Hydrodesulfurization	Hydrodesulfurace
NG	Natural gas	Zemní plyn
CNG	Compressed natural gas	Stlačený zemní plyn
LPG	Liquefied petroleum gas	Zkapalněný zemní plyn

Použité symboly:

T	Teplota	s	Molární entropie
p	Tlak	G	Gibbsova volná energie
\dot{n}	Molární tok	g	Molární Gibbsova volná energie
F _{S/C}	Poměr páry k uhlíku v palivu	q _v	Molární spalné teplo
λ	Součinitel přebytku vzduchu	qn	Molární výhřevnost
φ	Relativní vlhkost vzduchu	l _v	Molární skupenské teplo vody
x	Molární zlomek	P	Výkon
F	Faradayova konstanta	Pp	Příkon
R	molární plynová konstanta	\dot{Q}	Tepelný tok
n _e	Počet elektronů uvolněných v reakci	U	Napětí
U _f	Stupeň využití paliva	I	Proud

S	Plocha článku	i	Hustota proudu
a	Počet článků / Aktivita látky	i_0	Výměnná hustota proudu
b	Počet baterií zapojených paralelně	α	Koeficient přenosu náboje
η_{VR}	Vratný poměr	E	Elektrodový potenciál
D	Difusní koeficient	η_A	Aktivační ztráty napětí
η	Účinnost	η_R	Ohmické ztráty napětí
Δ	Změna	η_C	Koncentrační ztráty napětí
p_p	Parciální tlak	ρ	Rezistivita
\check{p}_p	Maximální parciální tlak	R	Elektrický odpor
H	Entalpie	Q_v	Průtok
h	Molární entalpie	c	Molární tepelná kapacita
S	Entropie		

Použité indexy:

Ok	Okolí	Vm	Výměník
0	Standartní	Knd	Kondenzátor
Atm	Atmosferický	Hoř	Hořák
Pal	Palivo	VD	Vratné dmychadlo
Eth	Etanol	Sys	Systém
Gly	Glycerin	W	Strana spalin
H2O	Voda	C	Strana palivové směsi
SV	Suchý vzduch	TFB	Troj-fázové rozhraní
SOFC	Palivový článek	Gen	Generátor
Ref	Reformátor	Inv	Měnič napětí
A	Anoda	Mech	Mechanická
K	Katoda	eff	Efektivní
E	Elektrolyt	Ad	Adiabatická
Ele	Elektroda	max	Maximální
Int	Mezičlánek	min	Minimální
Kom	Kompresor	T	Teplá
T	Turbína	S	Studená
Č	Čerpadlo	IN	Vstup
Vp	Výparník		

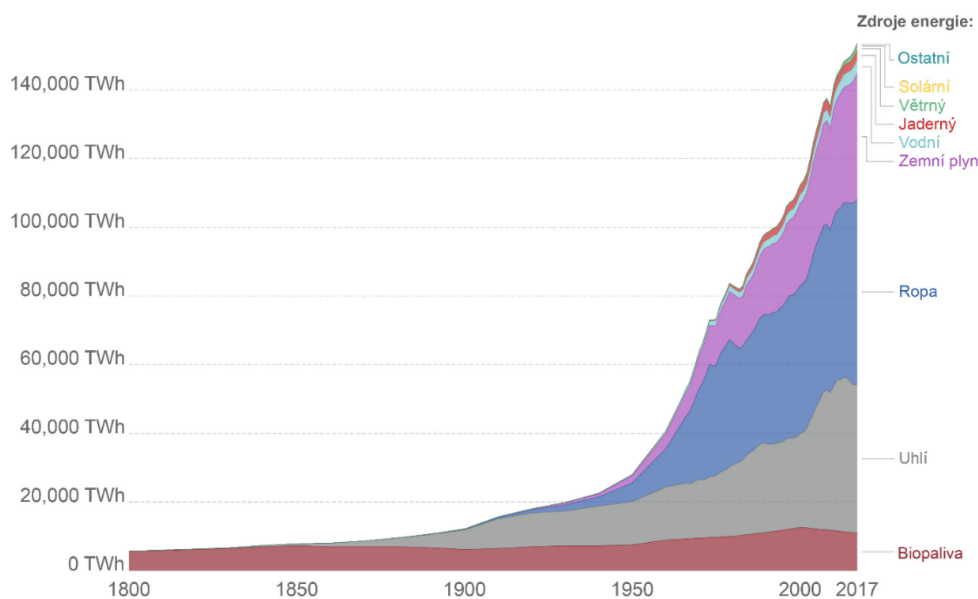
1 ÚVOD

Emise škodlivin, ochrana životního prostředí a globální oteplování se stávají stále více důležitými tématy, která mění náš životní styl a zároveň proměňují i techniku po celém světě. To se projevuje tím, že jsou na jedné straně vytvářeny přísnější regulace a na straně druhé vzrůstající snahou najít vhodnější cesty k získávání energie. I přes tato opatření má ale stále největší podíl na světové produkci energií spalování fosilních paliv. (Viz. Graf 1) Při jejich spalování vzniká mnoho látek ohrožujících životní prostředí a lidské zdraví. Zároveň vzniklé spaliny napomáhají skleníkovému efektu, jenž má za následek globální oteplování. Mezi tři nejběžnější zdroje energie ve světě patří dodnes uhlí, ropa a zemní plyn (1). Všechna tato paliva jsou uhlíková, a tak vzniká při jejich oxidaci skleníkový plyn oxid uhličitý. Pokračování tímto směrem může způsobit dlouhodobé klimatické změny, které budou mít vážný dopad na přírodní ekosystém. Je tedy téměř nutností, omezit vytváření oxidu uhličitého a přejít na nízkouhlíkovou ekonomiku. Jednou z možností je přejít na bezuhlíkové obnovitelné zdroje energie či jadernou energetiku, další z možností je využití technologie zachycování a ukládání oxidu uhličitého. Poslední možností, jak omezit tvorbu oxidu uhličitého, je používání nízkouhlíkatých paliv a zvyšování efektivnosti zařízení. Právě tímto směrem chci vést tuto bakalářskou práci.

Není náhodou, že se dnes všude využívá elektrická energie. Je to nejjednodušejí a nejefektivněji přeměnitelná forma energie. Ovšem je z největší části získávána velmi neefektivně, za pomoci tepelných strojů, kde je ideální účinnost omezena Carnotovým cyklem. Skutečné oběhy jsou ovšem tomuto cyklu velmi vzdálené, a tak se reálná účinnost pohybuje v rozmezí 30 – 50%. Zbytek energie je pouze tepelná energie, která často odchází nevyužitá. Další možností je přímá přeměna mechanické energie například u větrných či vodních elektráren, které dosahují velké účinnosti. Jejich využití je ale bohužel omezeno geografickými podmínkami. Poslední možností jsou fotovoltaické panely, které přeměňují přímo energii fotonů na elektrickou energii, jejich běžná účinnost je okolo 20% a díky jejich nestálosti zatěžují síť.

Jednou z možností, jak efektivně využít chemickou energii z paliv, jsou palivové články, které přímo přeměňují chemickou energii paliva na elektrickou, a to s velkou účinností, běžně i s účinností 65%. Nejsou omezeny jako tepelné oběhy a palivo přeměňují za nepatrného vzniku emisí CO, NO_x, nespálených uhlovodíků a prachových částic. Představují proto nadějnou cestu ke zlepšení životního prostředí a našeho zdraví.

V této bakalářské práci bych se chtěl zabývat jednou z forem palivových článků. Jedná se o palivové články s pevným keramickým elektrolytem (SOFC), jenž pracují za vyšších teplot než většina ostatních palivových článků a díky tomu je možné využít i lehce dostupných a jednodušeji skladovatelných paliv oproti běžně používanému vodíku. Zároveň mají větší účinnost a jsou méně náchylné na mechanické otřesy. V těchto článcích lze použít běžná fosilní paliva, ale stále větší pozornost upoutávají paliva získávaná z biomasy, jako ethanol, bioplyn či glycerol. Jedná se totiž o obnovitelná a udržitelná paliva. Paliva z biomasy mohou být získávána ze zemědělských produktů a odpadů a jsou tak teoreticky CO₂ neutrální.



Graf 1 Globální spotřeba primární energie, měřeno v terawatechodin za rok (24)

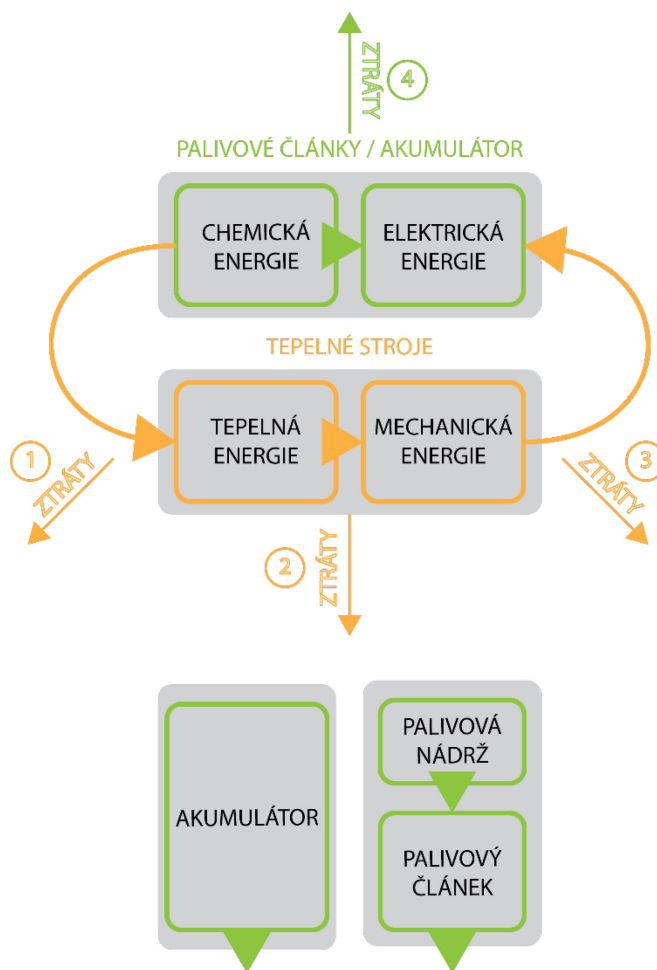
Hlavním cílem této práce je ukázat tento druh palivových článků jako možnou budoucí náhradu dnešních spalovacích motorů, a to především kvůli nižším provozním nákladům, vyšší účinnosti a spolehlivosti. Toto tvrzení bude podpořeno pomocí návrhu a výpočtu účinnosti systému s palivovým článkem zaměřeným na použití v dopravě. Dalším cílem je představit palivové články jako takové, poukázat na princip jejich fungování a na jejich konstrukci a nastínit další zlepšení k přiblížení jejich praktického nasazení.

1.1 Úvod do palivových článků

Palivové články jsou zařízení schopné převádět chemickou energii paliva přímo na elektrickou energii. Vytváří elektrickou energii neustále, dokud je dodáváno palivo a oxidant. Od spalovacích motorů a jiných tepelných strojů se liší tím, že mění druhy energie přímo bez dalších meziprocesů (chemická energie paliva – tepelná energie – mechanická energie – elektrická energie). Jsou podobné i akumulátorům, od kterých se ovšem odlišují tím, že vytvářejí elektrickou energii stále. V podstatě je to technologie, která přebírá klady z akumulátorů i z tepelných strojů.

Výhoda palivových článků oproti tepelným strojům spočívá především v účinnosti přeměny energie. U tepelných strojů je maximální účinnost přeměny tepelné energie na mechanickou (viz.: Obrázek 1 Pozice b) omezena Carnotovým cyklem, kde

účinnost závisí na maximální a minimální teplotě. Tento cyklus je i tak velmi idealizovaný a od skutečných cyklů velmi odlišný. Při spalování fosilních paliv (viz.: Obrázek 1 Pozice a) dochází také ke vzniku škodlivých látek. Za vysokých teplot plamene (nad 1100°C) vznikají oxidy dusíku, jako produkt nedokonalého spalování může vznikat oxid uhelnatý a další škodlivé látky. Pro přeměnu mechanické energie, na elektrickou energii je třeba použít velmi komplexního pohybujícího se mechanického systému, u kterého je třeba provádění častějších servisních intervalů. Jednou z výhod některých tepelných strojů je jejich specifický výkon, který je například u spalovacích turbín i několikanásobně větší. Ovšem u pístových motorů může být specifický a měrný výkon podobný palivovým článkům.



Obrázek 1 Schematické porovnání palivových článků, tepelných strojů a akumulátorů a) Možné průběhy přeměny chemické energie na elektrickou energii b) Porovnání akumulátorů a palivových článků (1)

Výhoda palivových článků ve srovnání s bateriemi je především nezávislost mezi výkonem a kapacitou. Výkon je dán u palivových článků jejich rozměry a kapacita je dána objemem palivové nádrže. U baterií jsou tyto dvě veličiny na sobě závislé. Palivové články mají běžně větší hustotu energie a jejich nádrž může být rychle doplněna. Také pracovní napětí u palivových článků zůstává konstantní v čase do té doby, dokud je dodáváno palivo. Na rozdíl od akumulátorů, které jsou nejčastěji jako uzavřený termodynamický systém a jejichž napětí klesá s úrovní vybití. (2)

Historie palivových článků začala v roce 1838, kdy Sir William Grove vytvořil první palivový článek. Až v roce 1932 vyvinul Dr. Francis Bacon první zařízení s palivovým článkem. Největší zájem o palivové články nastal až po šedesátých letech minulého století, poté co NASA použila palivové články jako zdroj elektřiny pro vesmírné moduly Gemini a Apollo. (3)

Přesto, že princip palivových článků je delší dobu již znám, tak zatím nenašly velké uplatnění. Důvodů, které brání jejich širokému využití, je spousta. Jednou z velkých nevýhod je současná vysoká cena palivových článků. Dalšími technickými problémy palivových článků je jejich pomalá reakční rychlost vedoucí k nízkým napětím a proudu, či skutečnost, že vodík není snadno dostupné, levné a lehce přepravitelné a skladovatelné palivo.

Palivové články nabízí i tak mnoho výhod, které z nich dělají velmi atraktivní zdroje v různých aplikacích.

- Účinnost přeměny energie – Palivové články jsou obecně účinnější než tepelné stroje. Jejich výhodou je také to, že jejich účinnost nezáleží na velikosti systému. Malý systém může být tak stejně účinný jako velký.
- Jednoduchost – Systém s palivovým článkem zahrnuje pouze málo pohyblivých částí. To může vést k vyšší spolehlivosti a k delším servisním intervalům.
- Nízké emise – Pokud je palivem pouze vodík, je čistá voda produktem reakce. V důsledku toho se ve své podstatě jedná o zdroj s nulovými emisemi. To je zvláště atraktivní v obydlených oblastech jako pohon dopravních prostředků, tak i jako lokální zdroj elektrické energie. Je třeba ale poznamenat, že v současnosti při výrobě vodíku vznikají téměř vždy emise oxidu uhličitého.
- Tichý provoz – Palivové články jsou velmi tiché i při zahrnutí dalších zařízení k zpracování paliva. Tichý provoz je velmi důležitý v aplikacích pro přenosné generování elektrické energie a pro lokální zdroje využívající kogeneraci tepla.

Skutečnost, že vodík je preferovaným palivem u palivových článků, je zároveň i jednou z hlavních nevýhod palivových článků. Na druhou stranu se předpokládá, že jakmile dojdou fosilní paliva, vodík se stane hlavním palivem a zdrojem energie po celém světě. Mohl by být vyráběn kupříkladu elektrolýzou z elektřiny získané z velkých fotovoltaických parků. Ovšem do té doby, než dojdou fosilní paliva a vznikne tato vodíková ekonomika, bude mít pravděpodobně vodíková energie pouze malý dopad, jelikož se dnes vodík vyrábí neefektivně převážně parním reformováním zemního plynu.

1.2 Princip fungování palivových článků

Palivový článek je elektrochemický článek, který přeměňuje chemickou energii uloženou v palivu přímo v elektrickou energii. Existuje mnoho druhů palivových článků, ale všechny se skládají z anody a katody, které jsou vzájemně oddělené elektrolytem, který nebrání proudění iontů, ovšem zabraňuje proudění elektronů.

1.2.1 Popis elektrochemické reakce

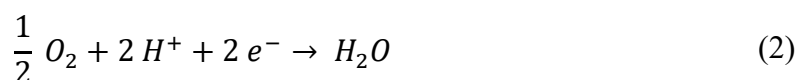
K porozumění jak reakce mezi vodíkem a kyslíkem vytváří elektrický proud, a kde jsou uvolněny elektrony, je třeba se podívat na reakce, které probíhají na jednotlivých elektrodách. Tato reakce se trochu liší podle druhu palivových článku. Zde bude popsána ta nejzákladnější reakce s protonově vodivým elektrolytem.

Na stranu anody palivového článku je přiveden vodík, který je zoxidován a uvolňuje elektrony za vzniku kladně nabitých iontů H^+ .

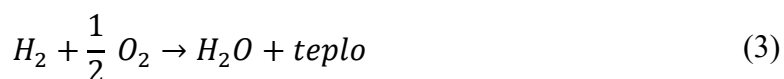


Tato reakce také uvolňuje energii ve formě tepla.

Na straně katody, kyslík reaguje s elektrony, které prošly od anody skrz elektrický obvod až ke katodě spolu s ionty H^+ z elektrolytu, za vzniku vody.



Celková reakce je poté:

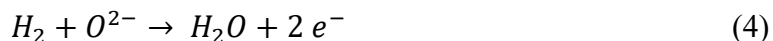


Aby obě reakce mohly plynule pokračovat je nutné, aby elektrony z negativní elektrody prošly skrz elektrický obvod ke kladné elektrodě a aby ionty H^+ prošly skrz elektrolyt. Některé

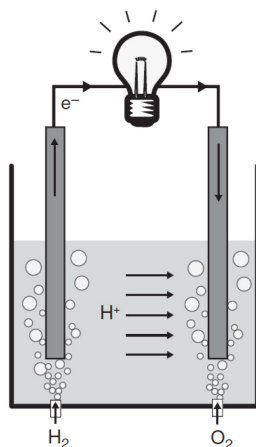
polymery či keramické materiály mají schopnost vést kladně nabité ionty (protony), podle tohoto druhu vedení se nazývají dnes nejběžněji používané palivové články PEM.

Další možností jsou elektrolyty, které namísto H^+ vedou O^{2-} . Celková reakce je stejná, rozdíl je v reakcích na elektrodách (Viz. rovnice (4) a (5)).

Oxidační reakce na anodě:



Redukční reakce na katodě:



Obrázek 2 Jednoduchý palivový článek s kapalným elektrolytem (1)

Na obrázku 2 je znázorněn jednoduchý palivový článek skládající se ze dvou platinových elektrod ponořených do kyseliny sírové. Plynný vodík přichází na stranu anody, kde se rozděluje na ionty vodíku H^+ . Tyto protony procházejí skrz elektrolyt, ale jelikož elektrony skrz elektrolyt nemohou projít, vydají se skrz vodivý drát napojený na platinové elektrody. Když elektrony dojdou na druhou elektrodu, spojí se znovu s protony a kyslíkem za tvorby vody.

1.2.2 Popis třífázového rozhraní

Trojfázové rozhraní se u palivových článků skládá z rozhraní mezi plynem, elektrodou a elektrolytem. K elektrochemickým reakcím, které probíhají na palivových člancích a pomocí kterých vzniká elektřina, dochází téměř výlučně v bezprostřední blízkosti TFB, a proto je velmi důležité, aby toto rozhraní bylo co možná největší. Tím se navýší výkon palivového článku.

Toto trojfázové rozhraní je názorně vidět v polo-reakci na anodě protonově vodivého palivového článku (Viz. rovnice (1)). Zatímco se plynný vodík může vyskytovat pouze v pórech elektrody (první fáze), tak kladně nabitý iont vodíku se může vyskytovat pouze v elektrolytu (druhá fáze) a elektron se může vyskytovat pouze v elektrodě (třetí fáze).

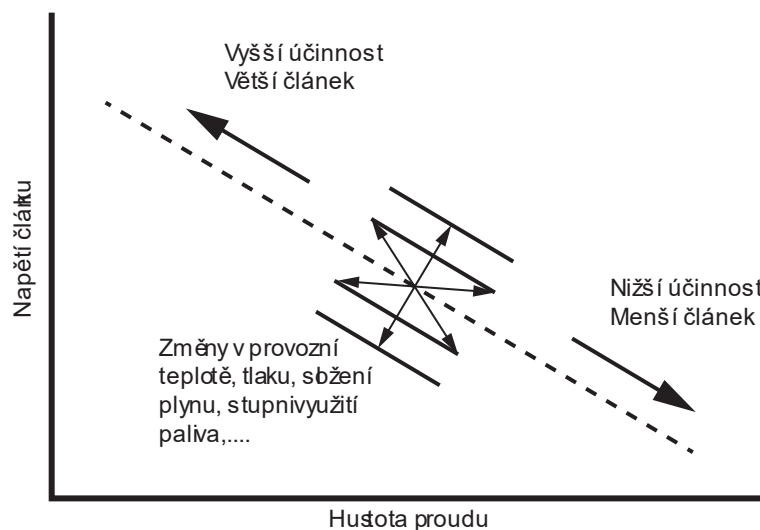
1.2.3 Základní parametry palivového článku a jejich dimenzování

Pro srovnání výkonu systémů palivových článků s jinými generátory elektrické energie je třeba vzít v úvahu některé hlavní provozní parametry. Pro elektrody a elektrolyt je klíčovým parametrem proud na jednotku plochy, nazývaný proudová hustota. Většinou je tento parametr vyjádřen mA/cm^2 . Proudová hustota by měla být uvedena spolu s provozním napětím. Vzájemná závislost napětí na proudové hustotě je často popsána U-i diagramem. Při vzájemném vynásobení obou veličin vzniká výkon na jednotku plochy v mW/cm^2 , neboli hustota výkonu. Je třeba upozornit na fakt, že dvojnásobným zvětšením plochy článku se často nezdvójnasobí celkový výkon článku. Tento fakt je dán různými důvody. Obecně je to dáno nerovnoměrným dodáváním reaktantů na celou plochu elektrod a následným odstraňováním produktů z ní.

Specifický výkon (kW/kg) a měrný výkon (kW/l) jsou klíčové parametry pro srovnání elektrických generátorů a zvláště jsou tyto parametry důležité u dopravních prostředků. V automobilovém průmyslu jsou primárními problémy cena za kW a specifický výkon. Hlavním soupeřem v tomto segmentu jsou spalovací motory s cenou za kW okolo 10 USD/kW a specifickým výkonem okolo 1 kW/l. Důležitým parametrem jsou náklady na pořízení systému palivových článků. Pro jejich snadné srovnávání jsou obvykle uvedeny v USD na kW. Takový zdroj energie by měl vydržet minimálně 4000 h, tj. přibližně 1 h v provozu každý den po dobu více než 10 let. Pro stacionární zařízení kombinované výroby tepla a elektřiny jsou kapitálové náklady stále důležité, ale obecně je přijímána mnohem vyšší cena 1 000 USD za kW. Vyšší náklady jsou způsobeny potřebnou zvláštní rovnováhou zařízení a skutečností, že systém musí mít podstatně delší životnost minimálně 40 000 h. U stacionárních systémů na výrobu energie se jako měřítko výkonu často používá parametru sdružené ceny energie (LCOE - Levelized Cost of Energy). LCOE je cena, za kterou se vyrábí elektřina z konkrétního zdroje po celou dobu životnosti projektu. Jedná se o ekonomické posouzení nákladů na generující systém a zahrnuje všechny náklady po celou dobu jeho životnosti, jmenovitě pořizovací náklady, provoz a údržba a náklady na palivo. LCOE umožňuje porovnávat náklady na systémy palivových článků s jinými formami výroby energie.

Životnost palivového článku je poměrně obtížné určit. Parametry jako je střední doba mezi poruchami, nelze u palivových článků zcela použít, jelikož výkon palivového článku se vždy postupně zhoršuje a výkon s časem rovnoměrně klesá z důvodu stárnutí elektrod a elektrolytu. Uváděným parametrem je tak degradace palivového článku často udávána jako pokles napětí na článku za určité období (mV na 1000h). Většinou se bere jako překonání životnosti článku, když již nemůže dodávat jmenovitý výkon. Například když 30kW článek není již schopen dodávat 30kW. Zde je třeba poznamenat že nový palivový článek je schopen dodávat větší výkon než specifikovaný jmenovitý výkon.

Výkon palivového článku závisí na mnoha provozních parametrech palivového článku, které ovlivňují ideální potenciál článku a velikost napěťových ztrát. Na obrázku 3 jsou znázorněny vlivy jednotlivých změn provozních parametrů na napětí článků, zároveň naznačuje, že při provozu za nižších zatížení, je třeba použít většího článku pro dosažení stejného výkonu jako při vyšších zatížení, ovšem lze dosáhnout vyšší účinnosti.



Obrázek 3 Vliv parametrů palivového článku na napětí (4)

Změny provozních parametrů mohou mít jak pozitivní, tak i negativní dopad na výkon jak palivového článku, tak i na další zařízení v systému. Obvykle jsou nutné hledat kompromisy v těchto parametrech tak, aby byly splněny požadavky pro dané využití, jako požadovaný výkon a hmotnost systému, při dosažení nízkých nákladů a přijatelné životnosti.

Například provozování palivového článku při vysokých proudových zatížení je možné docílit menších rozměrů článku, nižší hmotnosti a snížení pořizovacích nákladů, ale výsledkem bude nižší účinnost a tím vyšší provozní náklady. Tento provoz je tak vhodný především v dopravě. V praxi se obvykle nastavují provozní parametry článku na levé straně charakteristické křivky

palivového článku v bodě, který přináší kompromis mezi nízkými provozními náklady a nízkými pořizovacími náklady. Tímto směrem se dál ubírá výpočtová část této práce, v které je článek provozován s takovými parametry, aby dosahoval vysoké hodnoty hustoty výkonu při vysoké účinnosti a zároveň jeho specifická hmotnost byla srovnatelná s pohonnými jednotkami, které jsou používány v dopravě.

1.3 Rozdělení palivových článků

Existuje velká řada palivových článků, ale všechny fungují velmi podobně. Hlavním rozdílem je materiál elektrolytu a podle něj se palivové články nejběžněji rozdělují do těchto skupin:

- Palivový článek s alkalickým elektrolytem (AFC)

Tento druh palivových článků využívá vodný hydroxid draselný jako elektrolyt. V porovnání s PAFC, kde se přenáší H^+ z anody na katodu, tak v AFC palivovém článku se přenáší OH^- z katody na anodu. Voda se spotřebovává na katodě, zatímco se dvakrát tak rychle vytváří na anodě. Jestliže není voda odebrána ze systému, může dojít ke zředění elektrolytu a snížení výkonu. AFC může běžně pracovat okolo teplot $60^{\circ}C$ až $250^{\circ}C$. Tyto články potřebují čistý vodík a čistý kyslík jako palivo, jelikož nesnesou ani hodnoty oxidu uhličitého v atmosféře. Výhodou tohoto druhu palivových článků je nižší katodové aktivační přepětí oproti PAFC, možnost využití katalyzátorů bez vzácných kovů a nízké náklady na materiály a to především velmi nízká cena elektrolytu KOH. Nevýhodou tohoto článku je pak nutnost využití čistého H_2 a O_2 . Zároveň je třeba zajistit odběr vody z anody, aby nedocházelo k ředění elektrolytu, i tak je ovšem potřeba občasné doplnit KOH elektrolyt. Tento druh palivového článku byl použit ve vesmírné misi Apollo. Tato jednotka bez poruch běžela 10000 hodin při výkonu okolo 1,5 kW a váze jednotky okolo 110 kg. (2)

- Palivový článek s polymerní membránou (PEMFC)

Polymerní membrána vodivá pro ionty vodíku (protonu), slouží jako elektrolyt. Tato pevná, tenká membrána musí být zvlhčována pro dosažení dobré vodivosti. Pracovní teplota článku je díky tomu omezena do $90^{\circ}C$. Kvůli nízkým teplotám je nutné použít platinové katalyzátory.

Článek se vyznačuje největší proudovou hustotou ze všech palivových článků. Také dosahuje nejlepších časů na uvedení do provozu a odstavení. Z těchto důvodů je vhodný pro mobilní aplikace a převážná většina automobilek s programem zaměřeným na palivové články se věnuje výhradně těmto článkům.

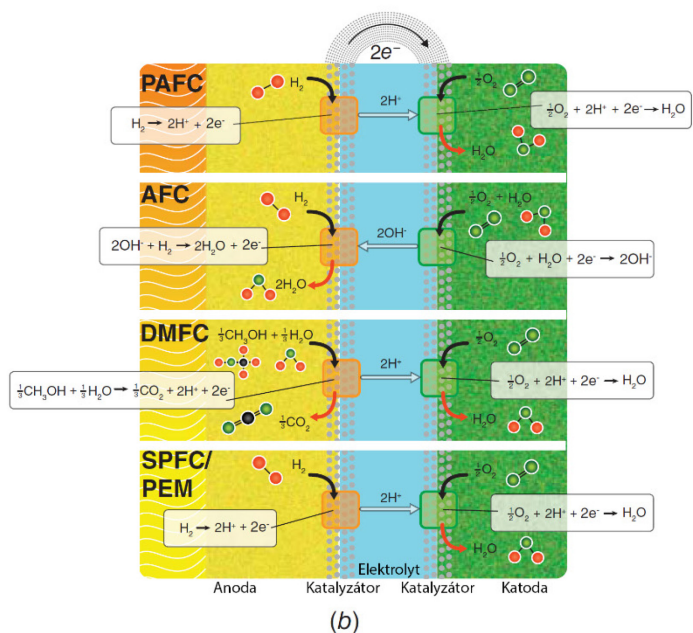
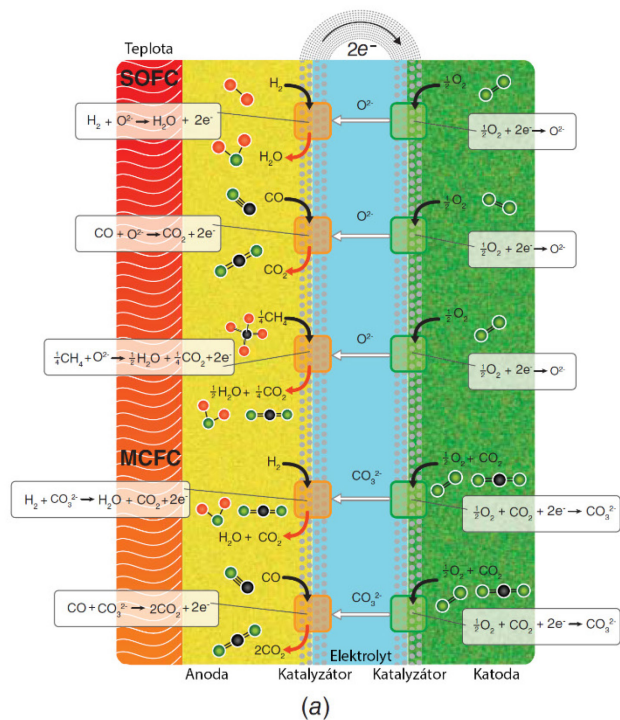
Ovšem nevýhodou tohoto článku je vysoká intolerance na CO a S, dále pak vysoká cena membrán a platinových katalytických povrchů. Je třeba také zařídit nasycení membrány vodou.

- Palivový článek s kyselinou fosforečnou (PAFC)

V článku je tekutým elektrolytem kyselina fosforečná (H_3PO_4), která je uchována v SiC matrici mezi dvěma poplatinovanými grafitovými elektrodami. Z anody přechází iont vodíku na stranu katody a váže se na kyslík za vzniku vody (H_2O). Teplota provozu musí být nad $42^\circ C$, kdy tuhne čistá kyselina fosforečná. Běžně provozní teploty dosahují okolo $200^\circ C$. Anoda je ovšem stále náchylná na otravu oxidem uhelnatým a sírou, což je třeba hlídat zvláště při provozování na reformované palivo. Vykazuje menší náchylnost než PEMFC díky vyšším teplotám.

Jedná se o jednu z komerčně využívaných technologií palivových článků. Článek je velmi spolehlivý a trvanlivý. Elektrolyt je relativně levný. Mezi nevýhody patří použití vzácného kovu jako katalyzátoru, což zvyšuje pořizovací náklady, dále náchylnost na oxid uhelnatý a síru a korozivní účinky elektrolytu.

- Palivové články s uhličitánovou taveninou (MCFC)



Obrázek 4 Porovnání základních druhů palivových článků a.) Vysokoteplotní palivové články b.) Nízkoteplotní palivové články (1)

Použitým elektrolytem u MCFC je tavenina alkalických uhličitů (Li_2CO_3 a K_2CO_3) zafixovaných v matici LiAlO_2 . Iont CO_3^{2-} prochází ze strany katody skrz elektrolyt a na straně anody reaguje s palivem.

Na anodě vzniká oxid uhličitý a na katodě se spotřebovává oxid uhličitý. Z toho důvodu musí systém vyprodukovaný CO_2 vytáhnout z anody a recirkulovat na stranu katody.

Elektrody jsou běžně založeny na niklu a není třeba používat drahých kovů jako katalyzátorů. Díky vyšší pracovní teplotě, která je třeba k zajištění vodivosti elektrolytu, je možné použít více druhů paliv. Článek může pracovat jak s čistým vodíkem, tak s jednoduchými uhlovodíky (metan, zemní plyn) a alkoholy.

Kvůli napětí, které vzniká při zamrznání/tání při začátku a konci cyklu, je tento článek vhodný především u stacionárních aplikací.

Dosahuje typicky účinnosti okolo 50% a při kombinovaném provozu (teplo/elektřina) dosahuje účinnosti až 90%. (2)

- Palivový článek z pevných oxidů (SOFC)

Základem SOFC je použití pevné keramické matrice jako elektrolytu. Nejběžněji je používán materiál YSZ, který vede ionty kyslíku. I když většina palivových článků s keramickou maticí umožňují průchod iontů kyslíku (O^{2-}), existují i druhy s protonovou vodivostí (H^+). Anoda a katoda jsou z rozdílného materiálu. Důvod pro využití rozdílných elektrod je silně redukční vysokoteplotní prostředí na straně anody, zatímco strana katody musí odolávat silně oxidujícím vysokoteplotnímu prostředí.

SOFC obvykle pracují mezi teplotami 600°C až 1000°C . Takto vysoké provozní teploty přináší jak řadu výhod, tak i nevýhod. Mezi nevýhody patří například problémy s okolním zařízením palivového článku, s těsněním a propojením jednotlivých článků. Vysoká teplota zvyšuje požadavky na materiál, vznikají mechanické problémy, problémy se spolehlivostí a se sjednocením tepelné roztažnosti. Mezi výhody lze pak zařadit flexibilitu paliva, vysokou účinnost a možnost využití odpadního tepla. Elektrická účinnost se obvykle pohybuje mezi 50-60% a v kombinovaném provozu při využití tepla lze dosáhnout účinnosti až 90%.

Vývoj palivových článků s keramickým elektrolytem směřuje především k návrhům palivových článků pracujících za nižších teplot ($400 - 700^\circ\text{C}$). Za těchto teplot dochází k odstranění většiny nevýhod spojených s vysokoteplotním provozem při zachování většiny výhod. Je možné používat levnější a spolehlivější těsnění, robustnější a levnější kovové

komponenty namísto keramických a zároveň tyto články si zachovávají vysokou účinnost a flexibilitu paliva.

Mezi výhody SOFC vůči ostatním palivovým článkům patří flexibilita ve využití paliva, použití katalyzátoru bez drahých kovů, pevný elektrolyt a vysoká hustota výkonu. Mezi nevýhody lze pak zařadit problémy vznikající provozem za vysokých teplot, problémy s těsněním a poměrně vysoká cena jednotlivých komponentů. (2)

Zatímco většina palivových článků funguje nejlépe na plynný vodík, tak články pracující za vyšších teplot mohou pracovat i s uhlovodíky či s oxidem uhelnatým, a to díky vnitřnímu reformingu či přímé elektro-oxidaci. Cílem této práce je navrhnout technické řešení, které by mohlo spolehlivě nahradit neekologické a neekonomické spalovací motory. Jedním z největších problémů palivových článků na vodík, je právě cena vodíku a špatná infrastruktura plnicích stanic. Proto tato práce se zabývá jenom SOFC. Dalším důvodem, proč právě SOFC a ne například MCFC, je nevhodnost kapalného elektrolytu v mobilních aplikacích. Pevný elektrolyt podstatně zvyšuje odolnost článku vůči vibracím. Dále jsou SOFC vhodnější pro nestabilní provoz a mají rychlejší náběh. SOFC dosahují vysoké účinnosti a proudové hustoty a používají elektrody bez vzácných kovů.

2 PALIVOVÉ ČLÁNKY S KERAMICKÝM ELEKTROLYTEM

Tato kapitola je zaměřená na technologii palivových článků s keramickým tuhým elektrolytem, na pracovní princip, komponenty a konfigurace.

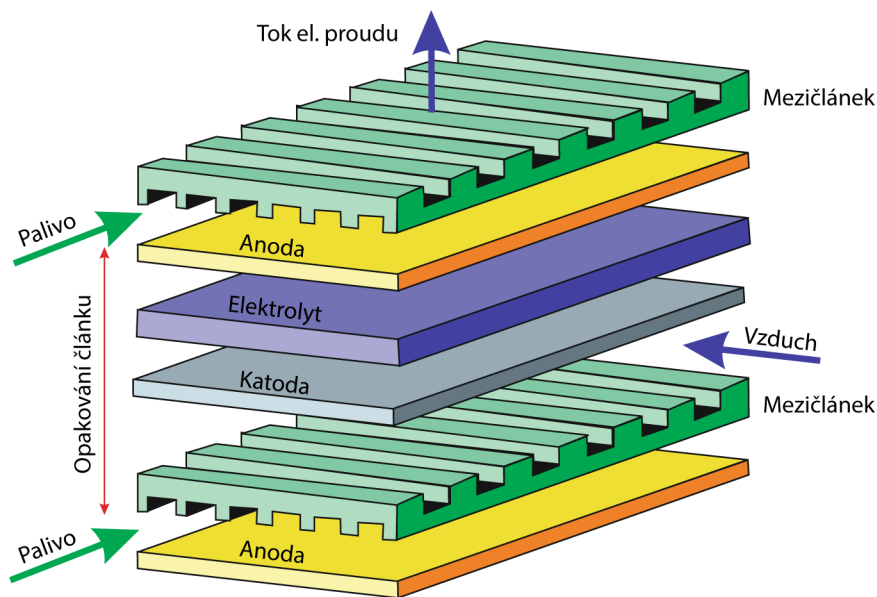
Palivové články s tuhými oxidy pracují běžně za vyšších teplot (800-1000°C), pro dosažení dostatečné vodivosti iontů kyslíku skrz keramický elektrolyt. Nejpoužívanější materiál pro elektrolyt je yttria stabilizovaný zirkon (YSZ), který dosahuje dobré vodivosti až za vysokých teplot. (2)

Za použití elektrolytu s iontovou vodivostí (O^{2-}) vzniká voda na straně anody za uvolnění elektronů. Tyto elektrony prochází přes elektrický okruh ke katodě, kde rozkládají kyslík za vzniku iontu. Tyto základní reakce jsou popsány pomocí těchto rovnic (Anoda: (4), Katoda: (5)).

Využitím elektrolytu s protonovou vodivostí (H^+) na rozdíl od elektrolytu s (O^{2-}) vodivostí, vzniká voda na straně katody.

2.1 Konstrukční části, jejich složení a princip činnosti

SOFC se vyskytují nejběžněji ve dvou konstrukcích, první druhem je planární konfigurace a druhým druhem je tubulární konfigurace. Tubulární konfigurace SOFC byla úspěšně využita společností Siemens Westinghouse. Planární konstrukce se ovšem těší vyšší pozornosti díky dosahování vysokých výkonových hustot a snadnější výrobě. Tato práce se zabývá pouze planární konfigurací ovšem je třeba poukázat i na výhody tubulárních SOFC, jako provoz bez použití těsnění či nižší termální gradienty.



Obrázek 5 Planární konfigurace SOFC s jednotlivými komponenty (5)

2.1.1 Kladené požadavky na konstrukční díly

Na celou soustavu palivových článků jsou kladené požadavky pro dosažení touženého elektrochemického výkonu společně při zachování mechanické celistvosti a odolnosti, pro dosažení dlouhodobě spolehlivého a bezporuchového provozu.

Mezi takové požadavky patří: (5)

- Minimální Ohmické ztráty

Ke snížení ohmických ztrát musí být součástí, jimiž prochází proud, co nejkratší a musí dosahovat velmi dobré elektrické vodivosti i za vysokých teplot.

- Dobré elektrochemické kontakty

Mezi jednotlivými součástmi, jimiž prochází proud, je třeba zvyšovat kontaktní plochu a je třeba regulovat proud procházející skrz baterii.

- Rovnoměrné rozmístění tepla

Je žádané rovnoměrné rozmístění tepla s odpovídajícím chlazením celého systému.

- Minimální polarizační ztráty

Tyto ztráty často představují většinu ztrát napětí v obvodu, z toho důvodu jsou kladeny nároky na návrh ke snížení jakýchkoliv polarizačních ztrát, úniku plynu, zkratování a smíchávání plynů

- Rovnoměrné rozmístění plynů

Nutné, aby plyn efektivně dosáhl místa reakce a zároveň po zreagování místo opustil.

- Mechanická a konstrukční celistvost

Baterie musí být robustní, aby obstála termální zatížení, tlak plynů a vnější otřesy.

2.1.2 Elektrolyt

Pevný elektrolyt je uložen mezi porézní anodou a katodou. Na anodě probíhá oxidace, při které se uvolňují elektrony, které se pohybují skrz elektrický obvod směrem ke katodě a pomáhají tak redukčnímu procesu. Elektrolyty používané v SOFC, jak již bylo dříve zmíněno, mohou být buď O^{2-} vodivé nebo H^+ vodivé. I když se výzkum zabýval dlouhou dobu především elektrolyty vedoucí ionty kyslíku, začíná se nyní zaměřovat i na elektrolyty s protonovou vodivostí, a to především pro jejich vhodné vodivé vlastnosti za nižších provozních teplot. Význam elektrolytu je tedy poskytnout vedení pro ionty O^{2-}/H^+ mezi elektrodami k dokončení elektrochemické reakce článku a zároveň oddělit elektrody pomocí nulové elektronové vodivosti. SOFC pracují ve velmi drsných podmínkách jako vysoké teploty a silně redukční a oxidační prostředí. Proto je třeba, aby elektrolyt splňoval tyto podmínky (5):

- Elektrolyt musí být stabilní v redukční a oxidační atmosféře.
- Elektrolyt musí být hustý, těsný a nesmí být porézní, aby plyny nemohly pronikat z jedné strany elektrolytu na druhou.
- Materiál elektrolytu musí mít vysokou iontovou vodivost a žádnou elektronickou vodivost.

- Elektrolyt musí vykazovat vynikající chemickou a mechanickou kompatibilitu s okolními materiály, aby se snížily škodlivé účinky jakékoli povrchové reakce.
- Pro dosažení maximální proudové hustoty by měl mít velký povrch.
- Měl by být odolný vůči tepelným šokům, což znamená především odpovídající koeficient tepelné roztažnosti s přilehlými součástmi při provozní teplotě článku.
- Proces výroby by měl být ekonomický.

V posledních letech se jeví snižování provozní teploty palivových článků s keramickou maticí jako nutnost k jejich budoucímu využití. Z tohoto důvodu se v posledních letech objevil větší zájem o elektrolyty s protonovou vodivostí, které se jeví jako vhodná alternativa k O^{2-} elektrolytům. Díky své nižší aktivační energii, mohou dosahovat vysoké vodivosti i při relativně nízkých teplotách.

Ve výpočtové části práce je tak použit elektrolyt z baryum zirkoničitanu dopovaného yttriem (BZCY - $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-\delta}$), který se používá díky své vynikající chemické stabilitě a vysoké iontové vodivosti.

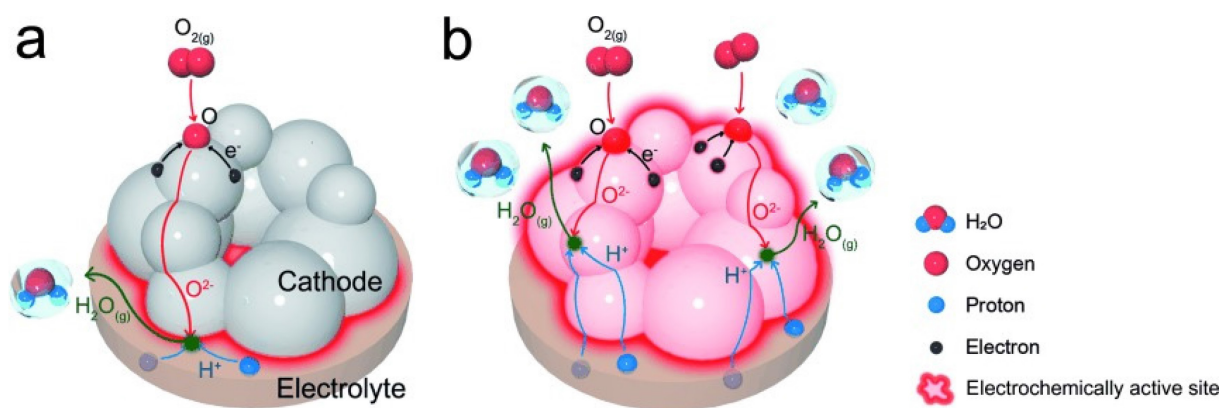
2.1.3 Katoda

V počátcích vývoje SOFC byla používána platina jako materiál katody, ale z důvodu její vysoké ceny se začaly hledat nové ekonomické materiály na vytvoření stabilní katody. Katoda je elektroda na straně vzduchu a jsou na ni kladeny tyto nároky (5):

- Odpovídající koeficient tepelné roztažnosti s materiálem elektrolytem a mezičlánkem
- Vysoká elektronická vodivost v silně oxidujícím prostředí
- Vysoká pórovitost umožňující difuzi plynného kyslíku na rozhraní katoda/elektrolyt
- Vysoká katalytická aktivita pro redukci kyslíku
- Smíšená vodivost rozšiřující TFB mezi katodou, reaktantem a elektrolytem

Redukce kyslíku probíhá na troj-fázovém rozhraní (TFB), kde přichází plynná fáze do styku s elektrolytem a elektrodou. Jestliže něco brání plynu, elektronům a iontům v dostavení se na místo reakce, tato reakce pak nemůže probíhat dále. Polarizační ztráty na katodě se mohou zvýšit při snížení provozní teploty SOFC. Největší podíl na polarizační ztrátě elektrody má tvorba a transport iontů kyslíku uvnitř porézní elektrody.

Jedním ze základních požadavků na vysoce výkonný katodový materiál u SOFC- H^+ je vysoká vodivost elektronů, oxidových iontů a protonů s vysokou chemickou stabilitou. Na obrázku 6 je znázorněn rozdíl mezi katodou se smíšenou iontovou a elektronovou vodivostí a mezi smíšenou iontovou, elektronovou a protonovou vodivostí. Z obrázku lze jednoduše vyčíst, že plocha, na které může probíhat reakce je u druhé varianty několikanásobně vyšší, díky tomu lze dosáhnout vyšších výkonových hustot a lepších parametrů palivového článku.



Obrázek 6 Schématické znázornění reakce na katodě H^+ SOFC za použití a) katody o smíšené iontové a elektronové vodivosti (O^{2-}/e^-) a b) katody o smíšené iontové, protonové a elektronové vodivosti ($O^{2-}/H^+/e^-$) (6)

Ve výpočtové části práce je použita katoda o chemickém složení $BaFe_{0.5}Sn_{0.2}Bi_{0.3}O_{3-\delta}$ (BFSBiO_{0.3}) s trojnou vodivostí. Tento materiál katody byl použit díky vynikajícímu výkonu palivového článku a dobré dlouhodobé stabilitě, což bylo prokázáno v této studii (7), která ukazuje na rekordní výkony katody o tomto složení. Jedná se tak o katodu bez použití kobaltu, která byla vytvořena díky dopování BFS materiálu bismutem.

2.1.4 Anoda

Na anodě dochází k elektrochemické oxidaci paliva jako vodík či zemní plyn.

Vhodná anoda musí splňovat tyto kritéria (5):

- Vysoká elektronická vodivost
- Vysoká pórovitost pro dopravu reaktantů k troj-fázovému rozhraní
- Vysoké katalytické schopnosti k zvýšení kinetiky oxidace paliva
- Odpovídající koeficient tepelné roztažnosti a chemická kompatibilita s přilehlými materiály

Materiál anody ve výpočtové části je zvolen $\text{NiO-BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (NiO-BZCY)

2.1.5 Mezičlánek

Mezičlánek (Interconnect) poskytuje elektrické spojení mezi dvěma sousedními články a zároveň zajišťuje separaci plynů uvnitř článku. Spolu s udržováním strukturální integrity palivového článku odděluje dutinu anody od dutiny katody. Při výrobě mezičláneků se obvykle používají dva druhy materiálu, a to buď keramické nebo kovové materiály. Keramické materiály mají vyšší chemickou odolnost, ovšem ve srovnání s kovy mají nižší pevnost, nižší vodivost a vyšší cenu. Obvykle se proto používají při vyšších teplotách a kovy se pak používají při nižších provozních teplotách. Na materiál mezičláneků jsou kladeny tyto přísné požadavky (5):

- Jelikož mezičlánek je z jedné části vystaven silně redukčnímu prostředí a z druhé části silně oxidujícímu prostředí, je nutné, aby mezičlánek byl chemicky kompatibilní s dalšími složkami palivového článku a aby vykazoval v obou druzích prostředí strukturální integritu při provozní teplotě. Dojde-li k strukturálním a rozměrovým změnám v mezičlátku, může dojít k jeho praskání a tvorbě pórů kvůli vzniku mechanického napětí.
- Dokonalá nepropustnost pro kyslík a vodík, aby se zabránilo přímého smíchání těchto reaktantů.
- Vysoká tepelná vodivost a mechanická pevnost
- Nízká iontová vodivost a vysoká elektrická vodivost.
- Snadná a ekonomická výroba
- Odolnost vůči oxidaci, sulfidaci a nauhličování
- U planární SOFC, kde mezičlánek slouží jako strukturální podpora, je velmi důležitá odolnost vůči tečení a mechanická pevnost.

V praktické části této práce bylo použito kovového mezičlátku z důvodu nižších výrobních nákladů, lepší tepelné a elektrické vodivosti a vyšší mechanické odolnosti.

Materiál mezičlátku je feritická nerezová ocel Crofer 22APU.

2.1.6 Těsnění

Mezi různými druhy geometrií SOFC se těší planární konstrukce největší pozornosti, a to především díky své vysoké objemové hustotě a jednoduché výrobě. Planární palivové články ovšem vyžadují těsnění. Během výroby baterie palivových článků nebo při provozu mohou vzniknout netěsnosti, které mohou vést ke snížení výkonu SOFC, snížení stupně využití paliva a snížení účinnosti. Tato ztráty mohou dále přispívat ke vzniku teplotních gradientů a ke spalování uvnitř článku, což má za následek urychlenou degradaci článku. Proto jsou nutná těsnění.

V provozu jsou těsnění vystavena vysokým teplotám a zároveň oxidačnímu a redukčnímu prostředí. Výběr vhodného těsnění je proto velmi zásadní pro zaručení spolehlivosti palivového článku a závisí většinou na druhu aplikace (stacionární nebo přenosná) a geometrii palivového článku. Zatímco u stacionárních aplikací pracuje těsnění dlouhou dobu při stabilních podmínkách, tak u mobilních aplikací podléhá těsnění tepelnému cyklování, mechanickému zatížení a tepelným šokům.

Používané druhy těsnění se dělí do těchto kategorií (5):

- Stlačitelná těsnění (slídová a kovová těsnění)
- Tvářitelná těsnění (pájená a foliová těsnění)
- Pevná těsnění (skleněná a keramická těsnění)

2.2 Konstrukce baterií

Palivový článek sám o sobě poskytuje velmi nízké napětí a nízký výkon. Proto se téměř vždy řadí několik palivových článků do série, čímž se navýší hodnoty napětí a také zvýší celkový výkon.

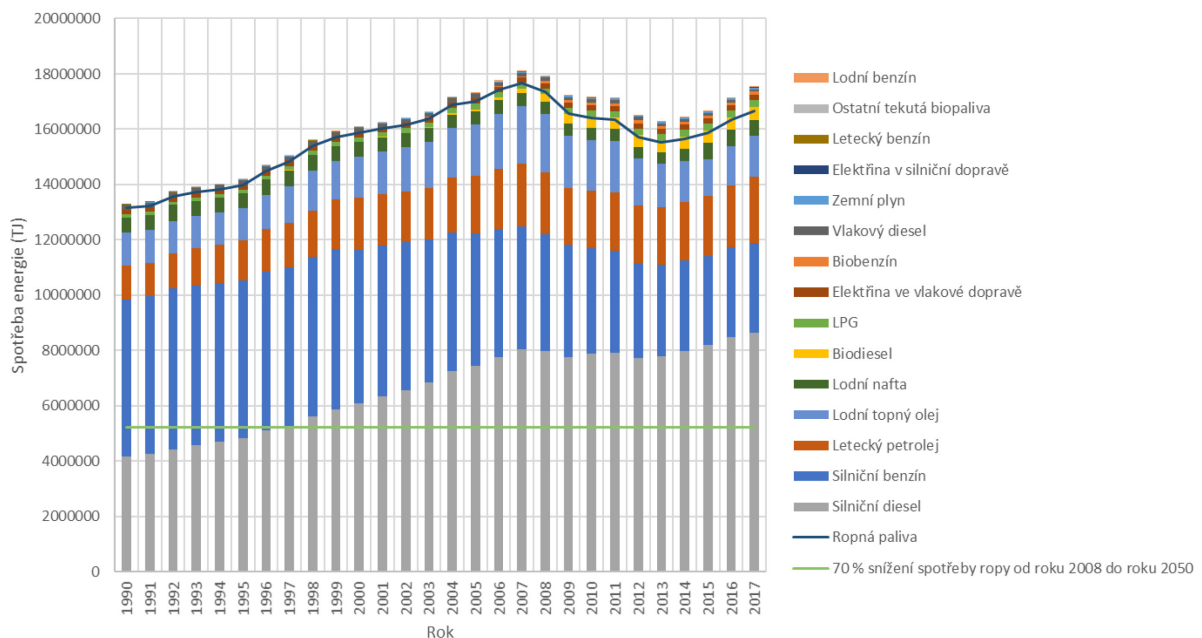
3 PALIVA DO PALIVOVÝCH ČLÁNKŮ

Tato část práce se zabývá popisem paliv, která jsou vhodná pro využití u hlavních druhů palivových článků, a především pro SOFC. Většinou je slyšet o palivových člancích v souvislosti s vodíkem, jako palivem. Již méně je slyšet, že existují palivové články, v kterých lze využít i běžně používaná uhlovodíková paliva. Vodík je sice palivo naprosto čisté, nezátěžující okolní prostředí. Při jeho reakci s kyslíkem se vytváří pouze voda a žádné další nežádoucí látky. Ovšem není to palivo vhodné pro všechny aplikace a zároveň se jedná i o

celkem drahé palivo. I přesto, že vodík je nejhodnější se vyskytující prvek ve vesmíru, tak na zemi se vyskytuje vázaný ve sloučeninách. S kyslíkem utváří vodu a s uhlíkem fosilní paliva. K jeho extrakci je tak zapotřebí další chemické, tepelné či elektrické energie.

Vodík velmi jednoduše reaguje na anodě palivového článku a jediným chemickým produktem je voda, která vzniká na straně katody u palivových článků s protonovou vodivostí. Díky tomu se stal vodík upřednostňovaným palivem u vozidel s palivovými články. PEMFC palivové články se tak staly centrem pozornosti a zastínily další druhy palivových článků.

Další možností je využití fosilních paliv, z kterých se získá vodík. Mezi tyto paliva patří například zemní plyn, diesel, benzín nebo i pevná paliva jako uhlí. Možným zdrojem vodíku jsou i biopaliva. Uhlíkatá paliva musí téměř vždy projít chemickým procesem sloužícím k získání vodíku. V této práci je tedy věnována pozornost pouze uhlíkatým palivům, z kterých je vodík uvolňován reformováním. Zreformovaná paliva obsahují oxid uhelnatý, který při použití platinových katalyzátorů způsobuje jejich otravu, tím se tak jejich použití omezuje na pár druhů palivových článků, která odolávají reformátům z uhlíkatých paliv. Články s keramickým elektrolytem (SOFC) pracují vždy za zvýšených teplot, a tak se teplo v nich vytvořené může dále využít pro reformování paliva, zároveň jim nevadí oxid uhelnatý a jiné sloučeniny uhlíku. Jediné, na co mohou být náchylné, je usazování pevného uhlíku (sazí) na povrchu elektrod a tím snížení jejich výkonu.



Graf 2 Vývoj spotřeby energie v dopravě podle druhu paliva v EU (8)

3.1 Charakteristika a nároky na paliva do článků

Palivové články musí být schopné pracovat s běžnými palivy, aby se mohly uplatnit v široké škále využití. V dopravě je nejběžněji používané palivo diesel (Viz. Graf 2), následují benzín a letecký petrolej. Tyto paliva jsou neobnovitelná, vysokouhlíková a pro přírodní prostředí velmi nepřívětivá. Důvodem jejich využití je především cena. Zajímavější je použití paliv rostlinného původu. Ovšem i zde lze spekulovat o jejich ekologičnosti. Bionafta se v evropských podmínkách vyrábí nejčastěji z řepkového oleje. Ovšem převážná většina biopaliv se vyrábí z palmového oleje z Indonésie a Malajsie nebo ze sójových bobů z Jižní Ameriky. Je otázkou, jestli by náhrada fosilních paliv biopalivy nebyla pro okolní prostředí více devastující. Z důvodu pěstování těchto plodin již dnes dochází ke kácení deštných pralesů, a to jsou jen nepatrnou částí spotřebovávaných paliv v dopravě (viz. Graf 2)

Tato práce se dál ve výpočtové části práce bude zabývat pouze dvěma kapalnými palivy etanolem a glycerinem. Ovšem předpokládá se, že článek bude schopný pracovat i s dalšími uhlíkovými palivy. Dalšími vhodnými kandidáty je například zkapalněný propan-butan (LPG) či zemní plyn (NG/CNG). Při použití nafty, petroleje a benzínu je třeba dbát velký důraz na přeměnu paliva na příznivější formy, jako jsou CO a H₂. Z důvodu, že se jedná o vysokouhlíková paliva může více docházet ke vzniku uhlíku na reformátoru a jeho deaktivaci.

3.2 Biopaliva

Biopaliva jsou paliva získávána zpracováním biomasy. Biopaliva lze vyrábět z rostlin nebo z odpadu. Biopaliva jsou obvykle považována jako obnovitelný zdroj energie, za podmínky že biomasa použitá pro výrobu paliva může rychle dorůst.

Dva nejběžnější typy biopaliv jsou bioetanol a bionafta.

Biopaliva lze rozdělit do čtyř generací (9):

- První generace biopaliv zahrnuje paliva vytvořená z potravinářských plodin pěstovaných na orné půdě. Cukr, škrob nebo oleje z plodin se převádí na bionaftu nebo ethanol.
- Biopaliva druhé generace jsou biopaliva vyrobená ze surovin, která buď rostou na orné půdě, ale jsou vedlejším produktem hlavní plodiny, nebo se pěstují na neorné půdě či vznikají jako zemědělský odpad. Jedná se tak o nejedlou biomasu. Mezi tyto suroviny patří například sláma, trávy, tuhý komunální odpad nebo dřevní štěpka.

- Třetí generace biopaliv je vyráběna z řas. Řasy lze pěstovat v rybnících nebo nádržích. Paliva z řas mají vysoké výnosy, lze je pěstovat s minimálním dopadem na zdroje sladké vody, lze je vyrábět pomocí slané vody a i odpadních vod, mají vysoký bod vznícení a jsou biologicky odbouratelné a relativně neškodné v případě rozlití do životního prostředí. Výroba ovšem požaduje velké množství energie a hnojiv.
- Čtvrtá generace biopaliv zahrnuje biopaliva vytvořená ukládáním elektrické energie do energie chemické.

Biopaliva budou hrát v budoucnu důležitou roli při uspokojování energetické potřeby světa. Biopaliva první generace nemohou nahradit fosilní paliva kvůli konkurenci s potravinami. Třetí a čtvrtá generace biopaliv jsou ovšem slibnější volbou, protože nevytvářejí takovou konkurenci mezi potravinami a palivem.

3.3 Základy zpracování paliv

3.3.1 Odsiřování

Vždy je třeba dbát na to, zda není nutná předúprava paliva před jeho reakcí v reformátoru a palivovém článku. Palivové články mohou účinně vyrábět elektřinu za pomoci elektrochemické reakce ze syntézního plynu získaného reformováním a zplyňováním konvenčních plynných, kapalných i pevných paliv. Tato paliva však často obsahují prvky, které by mohly otrávit katalyzátor v reaktoru nebo v palivovém článku. U SOFC a reformátoru (SR a WGS) se jedná především o stopovou síru, která již při velmi nízkých koncentracích může deaktivovat katalyzátory používané při parním reformingu (SR) a WGS reakci. Anoda palivového článku s keramickou maticí je také velmi náchylná na síru a již velmi nízké hodnoty (<1 ppm) ji mohou trvale poškodit.

Síra se v palivech vyskytuje v různých formách. V zemním plynu se jedná především o sulfan (H₂S), který se přidává jako deodorant.

Za účelem snížení emisí z vozidel byly stanoveny regulace limitující množství síry v benzínu a dieselu. Standart Euro 5, který nabral platnosti v roce 2009, omezuje obsah síry v obou palivech na 10 ppm. (10) I tak se jedná pro některé druhy katalyzátorů o vysokou hodnotu, a proto je třeba pokračovat ve snižování obsahu síry v palivu.

V zásadě existují dva způsoby odsiřování paliv. Nejběžnějším průmyslovým přístupem je proces známý jako hydrodesulfurace (HDS). V reaktoru HDS se jakékoli organické sloučeniny

obsahující síru převádějí v katalyzátoru na bázi niklu a molybdenu nebo oxidu kobaltu a molybdenu na sulfan hydrogenolytickými reakcemi.

Vzniklý sulfan je následně absorbován vrstvou oxidu zinečnatého na sulfid zinečnatý.

3.3.2 Reforming

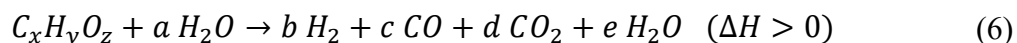
Palivové články musí být schopné pracovat s běžnými palivy, aby se mohly využít v široké škále praktických uplatnění. Palivové články využívají pro elektrochemickou reakci vodík a kyslík. Z toho důvodu je třeba palivo zpracovat tak, aby pokud možno obsahovalo co největší podíl vodíku. Reforming je chemický proces využívaný k přeměně uhlovodíkových paliv na syntézní plyn obsahující co největší koncentrace vodíku. Reforming je v praxi nejběžněji využíván k výrobě amoniaku či dalších chemikálií z reformovaného vodíku z methanu.

Palivo reaguje buď s kyslíkem nebo s vodou nebo s oběma okysličovadly za určité teploty, která je vždy nižší než teplota spalování. Produkty této reakce jsou především vodík a oxid uhelnatý. Většina reformních reakcí potřebuje katalyzátor k urychlení chtěné reakce.

Katalytický reforming lze rozdělit do třech kategorií podle druhu okysličovadla:

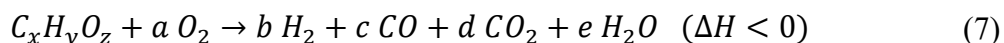
a) Parní reformování

SR je jedna z nejběžnějších metod z důvodu největších zisků vodíku. Tato reakce je endotermická, proto je třeba zajistit dodatečný přívod tepla. Teplo se může získávat například spalováním nezreagovaného paliva z palivového článku.



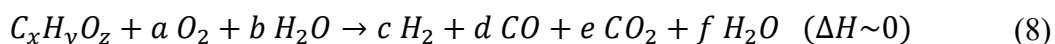
b) Částečná oxidace

POX vytváří menší podíl vodíku než SR. Reakce probíhá rychle a není třeba dodatečný přívod tepla, jelikož se jedná o exotermickou reakci. V případech, kdy je klíčovým prvkem rychlé zahřátí celého systému a jeho spuštění, může být optimální volbou POX, ovšem je třeba počítat s významným snížením elektrické účinnosti systému palivového článku.



c) Autotermální reformování

ATR je kombinací obou předchozích reakcí.



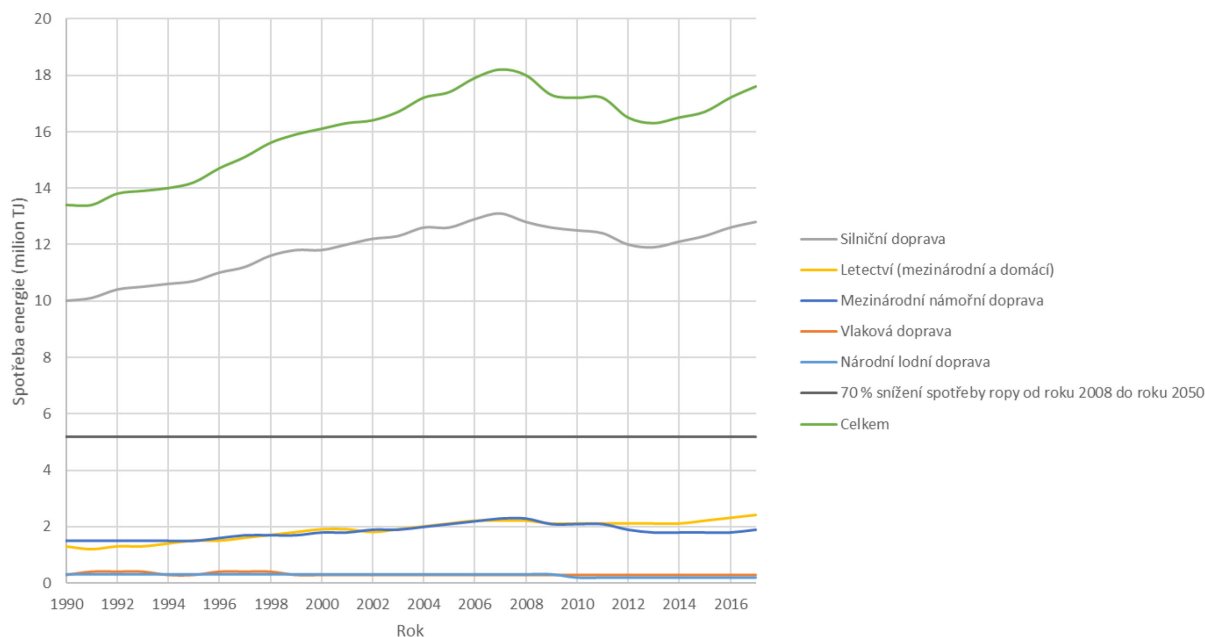
U palivových článků se nejčastěji používá parní reformování, jelikož zisk vodíku je hlavním parametrem k dosažení vysoké elektrické účinnosti. Pomalejší náběh celého systému je možné zrychlit použitím hořáku, kterým se celý systém přehřeje.

Vnitřní reformování

I když přímé reformování paliva na anodě SOFC nabízí nejjednodušší a nákladově nejefektivnější řešení konstrukce SOFC, zůstává stále velkou výzvou. K jeho uplatnění je třeba překonat významné problémy, jako citlivost niklové anody na tvorbu uhlíku a následné deaktivování, slinování částic niklové anody nebo s problémem vnitřních prnutí vzniklých díky strmým teplotním gradientům v celém článku způsobených silně endotermickou povahou reformní reakce.

4 VYUŽITÍ SOFC V MOBILNÍCH APLIKACÍCH

Palivové články s keramickou maticí jsou vhodným kandidátem na nahrazení dnešních pohonných jednotek. Spolu s elektromotory by mohly vytvořit velmi efektivní a ekologickou pohonnou jednotku, kterou by bylo možné využít jako pohon v letecké, vodní či vlakové dopravě a případně spolu s dalšími zařízeními i v silniční dopravě. V grafu 3 je znázorněno, jak se vyvíjelo rozdělení využití energie v dopravě v zemích EU. Největším konzumentem energie je právě silniční doprava. Pro využití palivových článků s keramickou maticí je právě tento segment nejnáročnější, a to kvůli mnoha důvodům. Palivové články nejraději pracují za konstantních podmínek a při dlouhotrvajícím nízkém zatížení. Zároveň jim nevyhovují vnější mechanické vlivy jako jsou vibrace. Další nevýhodou palivových článků pracujících za vyšších teplot je samotný jejich náběh. V dnešní době nikdo nebude čekat 15 minut před automobilem, než se zahřeje. Zvláště když v osobní automobilové přepravě je průměrný denní nájezd okolo 55 kilometrů, které jsou v průměru rozděleny do 2.5 jízd (11). Převážná většina cest je dnes na velmi krátké vzdálenosti a těžko budou v tomto segmentu konkurovat palivové články s keramickou maticí elektrickým autům s akumulátorem. Jak již bylo dříve vysvětleno v úvodu této práce, palivové články jsou akumulátorům podobné, zásadní rozdíl je jejich dimenzování. Jejich rozměr není dán jejich kapacitou, ale výkonem. Na rozdíl u akumulátorů je jejich rozměr dán jak kapacitou, tak i výkonem. Ideální je vytvoření hybridního systému, v kterém se nachází jak palivový článek, tak i akumulátor. Výsledná pohonná jednotka by poté mohla mít teoreticky neomezený dojezd, ale zároveň při každodenních krátkých jízdách nulové lokální emise.



Graf 3 Konečná spotřeba energie podle druhu dopravy v EU (8)

Palivový článek v automobilech přináší i další výhody. Není nemožné si představit systém palivového článku v automobilu, připojený v domácnostech i jako lokální decentralizovaný zdroj elektrické a tepelné energie pro domácnost, přesahující účinností i ekologičností dnešních tepelných elektráren.

Silniční doprava není jediným segmentem využití. Mnohem vhodnější je jejich využití ve vodní či vlakové dopravě. I v letecké dopravě by mohli v budoucnosti palivové články nahradit dnešní pohonné jednotky.

4.1 Požadavky na pohonné jednotky v dopravních prostředích

Jak již bylo v úvodu této části práce řečeno, požadavky na pohonnou jednotku jsou pro každý druh dopravních prostředků odlišné. Palivové články pracující za zvýšených teplot sice mohou být použity i jako nestacionární zdroje, ale je nutné splnit nějaké všeobecné předpoklady.

Mezi tyto předpoklady patří:

- Možnost rychlého náběhu celého systému do provozu, bez vzniku vnitřních pnutí v důsledku nerovnoměrného rozložení tepla.
- Vysoký specifický a měrný výkon, pro snížení hmotnosti celého dopravního prostředku a ušetření volného využitelného prostoru.

- Odolnost a trvanlivost při podstatném teplotním cyklování a při častém vypínání a zapínání celé jednotky.
- Mechanická odolnost vůči otřesům a vibracím.
- Jednoduchý přístup k zařízení pro provádění servisních úkonů.

V automobilové dopravě jsou již dnes omezeně využívány PEMFC. Asi nejmodernější pohonnou jednotku má automobil Nexo od firmy Hyundai s těmito parametry:

Počet článků	440
Výkon článku (kW)	95
Měrný výkon (kW/L)	3,1
Účinnost článku (%)	60
Studený start (°C)	-30
Tlak v nádrži (bar)	700
Obsah nádrže	6,33
NEFZ – Kombinovaná spotřeba (H ₂ kg/100km)	0,84
NEFZ - Maximální celkový dojezd (km)	756
Čas na doplnění nádrže (min)	5
Cena (€)	77 008

Tabulka 1 Parametry automobilu NEXO (12)

Z těchto uvedených parametrů lze odvodit, že se jedná o velmi atraktivní automobil. Při dnešních cenách vodíku (250 Kč/kg) vyjdou náklady na palivo podobně jako u automobilů s běžnými spalovacími motory. U konkurenčních elektromobilů vyjde ovšem cena na km několikanásobně levněji. Do budoucna se ale předpokládá snížení ceny vodíku a tím by se provozní náklady mohly přiblížit elektromobilům. Největším rozdílem oproti běžným automobilům je pořizovací cena. Bohužel je to zatím jedna z hlavních příčin, která brání používání vodíkových aut.

Palivové články s keramickým elektrolytem zatím nebyly ve větší míře použity v dopravních prostředcích. Je vhodnější je využít v prostředích s většími nároky na výkon než u automobilů a s trvalejším provozem, kde využití baterií není vhodné. Mezi tyto dopravní prostředky patří například lodě, vlaky, nákladní automobily, zemědělské stroje, letadla a vrtulníky či ponorky.

5 TERMOMECHANICKÉ PROBLÉMY

Palivové články s keramickým elektrolytem obvykle pracují za vysokých teplot (nad 800°C), což má za následek vznik mnoha praktických problémů díky teplotnímu zatížení materiálů. Mezi tyto problémy patří převážně:

- Odloučení elektrod z elektrolytu díky rozdílným teplotním roztažnostem materiálů. Za vyšších teplot dochází k vyššímu teplotnímu namáhání a tím hrozí větší riziko odloučení jednotlivých vrstev článku.
- Problémy s těsněním mezi články a kovovými bipolárními deskami a mezi články a kovovým nosným hardwarem
- Využití drahých kovových slitin pro výrobu bipolárních desek a nosného hardwaru

Snížení nákladů na výrobu palivového článku a zvýšení spolehlivosti SOFC lze docílit snížením teploty palivového článku. Palivové články s keramickou maticí, pracující za snížené teploty (LT-SOFC), prošly značným výzkumem a vývojem a jsou považovány za novou generaci SOFC. V současné době tato nová generace prochází komercializací. LT-SOFC mají mnoho potenciálních výhod a mohou být tak použitelné nejenom pro stacionární aplikace, ale i v dopravních prostředcích.

Provozování palivového článku za nízkých teplot přináší tyto výhody:

- Možnost využití levnějších kovových mezičlánků namísto keramických mezičlánků. Kovové mezičlánky nelze využít při vyšších teplotách, jelikož dochází k jejich silné korozi. Využití kovových mezičlánků nejenom že vede k snižování nákladu, ale dochází i k zvýšení spolehlivosti.
- Navýšení účinnosti termodynamické přeměny.
- Více možností a materiálů k utěsnění komponent článku.
- Lze využít levné austenitické oceli namísto drahých slitin pro stavební prvky baterií palivových článků.
- Vrstvy palivového článku jsou méně náchylné na rozdělení způsobené rozdílem v teplotní roztažnosti
- Zmenšení tepelných ztrát radiacním teplem u menších systémů. Jednodušší teplotní management.

Ovšem provozování článků za nižších teplot nepřináší pouze výhody. Snížení provozní teploty vyvolává další problémy:

- Vodivost elektrolytického materiálu rychle klesá s teplotou. Je proto nezbytné využít jiných materiálů s lepší iontovou vodivostí za nižších teplot.
- Je nutné použít elektrodových materiálů s větší aktivitou.
- Nikl často používaný jako součást anodového materiálu je o to náchylnější na otravu sírou.
- Otrava chromem keramického materiálu LSM používaného u katod se snižováním teplot zesiluje.

V posledních letech se tak začala vyvíjet nová generace palivových článků pracujících i pod teplotou 600°C, která je označována jako nízkoteplotní SOFC. Poskytuje vyhlídky na rychlejší spuštění zařízení a robustnější provoz ve srovnání s články pracujícími za vyšších teplot. Jelikož tento druh článků je vhodnější pro využití v dopravních prostředcích, bude se tato práce dále zabývat jen LT-SOFC.

6 NÁVRH HYBRIDNÍHO SYSTÉMU S SOFC A PLYNOVOU TURBÍNOU

Tato část bakalářské práce se zabývá návrhem efektivního technického řešení generující elektrickou energii, které by bylo možné vhodně uplatnit v dopravních prostředcích. Součástí návrhu je termodynamická analýza systému a výpočet jeho účinnosti. Celé řešení je vypočteno v open-source softwaru DWSIM. Původně bylo zamýšleno výpočet řešení v softwaru Matlab/Simulink, ovšem z důvodu nedostatku termodynamických dat a nemožnosti výpočtu složení směsi vystupující z reformátoru bylo využito softwaru DWSIM Verze 6.3 Update 7.

Palivové články nemohou pracovat sami o sobě a pro provoz potřebují okolo sebe další zařízení, která slouží například k dopravě směsí do článku či k dalšímu využití tepelné energie. Navrhovaný systém se skládá z palivového článku, mikro plynové turbíny, reformátoru, oxidačního katalytického hořáku, výměníků tepla a dalších dodatečných zařízení. Vybrán byl tento hybridní systém, jelikož v takovémto složení je možné dosáhnout nejvyšší účinnosti, ale zároveň i nejekologičtějšího provozu.

Samotný palivový článek bez reformátoru a plynové turbíny s hořákem může pracovat účinně za použití vodíku jako paliva a při provozu za nízkých teplot, ovšem za použití uhlovodíkových paliv tomu tak není. Před elektrochemickou reakcí generující elektrickou energii je třeba nejdříve z paliva získat vodík pomocí reformingu, který probíhá nejlépe za vyšších teplot. V palivovém článku zároveň není využito všechno palivo, část projde bez toho, aby na ploše elektrody zreagovalo. Pokud bychom toto nevyužité palivo pouze nechali odejít, přicházíme nejenom o velké množství energie, ale zároveň je to i neekologické. Proto je za výfukem z anody použito vratné dmychadlo, které část směsi vrací znovu před anodu a tím zvyšuje podíl využitého paliva a celkovou účinnost. Přesto nezanedbatelná část paliva projde systémem. Tuto část spolu se vzniklým teplem je třeba dále efektivně využít. V systému popsaném v této práci je palivo dále zoxidováno na katalytickém hořáku, čímž je navýšena tepelná energie výfukové směsi, která je dále využita k pohonu mikro plynové turbíny a ve výměnících tepla k rekuperaci tepelné energie.

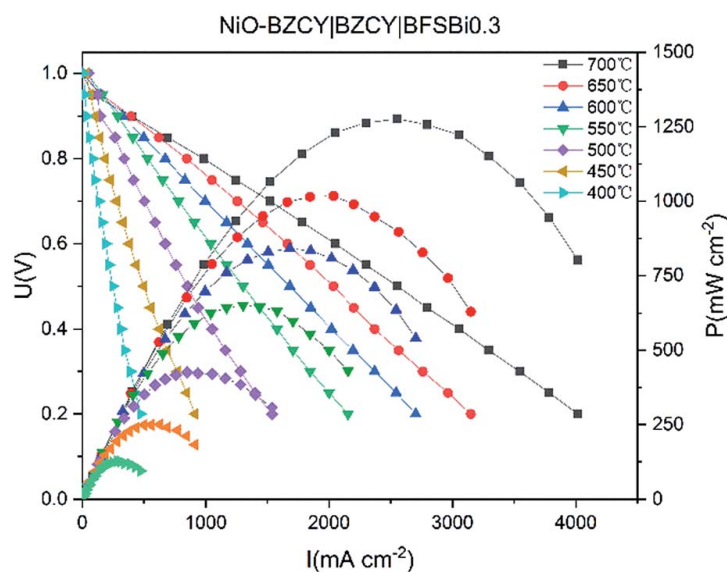
Mikroplynové turbíny se vyvinuly z turbodmychadel spalovacích motorů. Jejich výhodou jsou malé rozměry dány jejich velmi vysokými otáčkami. Běžně v sobě zahrnují jednostupňový radiální kompresor, spalovací komoru, jednostupňovou radiální plynovou turbínu a generátor. Vše je poté spojeno jednou hřídelí. Za použití rekuperačního výměníku tepla lze dosáhnout účinnosti okolo 30 % a při použití vzduchových ložisek jsou téměř bezúdržbové. V případě jejich využití v hybridním systému s palivovým článkem se tato stavba trochu změní. Pracovní médium nejde přímo z kompresoru na hořák a poté do turbíny, ale prochází nejdříve celým ústrojím palivového článku, kde již získá část tepelné energie a až poté se zoxiduje zbytek směsi v hořáku. Tato směs pak dále pokračuje skrz turbínu a další výměníky tepla. Mikroplynová turbína v této práci je tak více podobná moderním elektrickým turbodmychadlům než mikro plynovým turbínám.

Palivové články s keramickou maticí (SOFC) jsou alternativou k dočasným zdrojům elektrické energie. Díky přímé přeměně paliva a oxidantu na elektrickou energii bez spalování jsou palivové články možnou budoucí náhradou spalovacích motorů, plynových turbín a parních generátorů. Nabízí vyšší účinnost přeměny a zároveň jsou příznivější k okolnímu prostředí. Mezi mnoha druhy palivových článků, nabízí SOFC mnoho výhod. Není třeba použití vzácných kovů jako katalyzátorů k urychlení chemické reakce, mohou pracovat s uhlíkovými palivy, která lze reformovat přímo v palivovém článku a jsou tolerantní vůči CO, na rozdíl třeba od

PME článků. Zároveň vzniklé teplo a nepřeměněné palivo může být dále použito v plynové turbíně čímž se ještě navýší celková účinnost systému.

Vedle běžných SOFC-O²⁻ založených na vedení iontu kyslíku skrz elektrolyt existují také SOFC-H²⁺ s protonovou vodivostí. Jednou z jejích výhod je generování páry na straně katody, a tak nedochází ke zředění směsi na straně anody. To má za následek vyšší koncentraci vodíku na straně anody, díky čemuž může být zvýšen elektrodový potenciál vypočtený na základě Nernstovy rovnice.

Teoretická účinnost SOFC-H⁺ je vyšší než SOFC-O²⁻, přesto za běžných podmínek díky větším odporovým ztrátám tomu tak není. Jejich zásadní výhodou je ovšem možnost provozování za nižších teplot, což umožňuje použití levnějších materiálů a otvírá dveře širšímu využití. V této práci je počítáno s palivovým článkem s keramickou maticí a protonovou vodivostí. Materiál katody je BaFe_{0.5}Sn_{0.2}Bi_{0.3}O_{3-δ} (BFSBiO_{0.3}), materiál anody je NiO-BaZr_{0.36}Ce_{0.54}Y_{0.1}O_{2.95} (NiO-BZCY) a materiál elektrolytu je BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.2}O_{3-δ} (BZCY). (7) Toto materiálové složení elektrod a elektrolytu bylo vybráno z důvodu dosažení velmi vysokých výkonových hustot, při nízkých ztrátách napětí a bez přítomnosti kobaltu v elektrodách.



Graf 4 U-i charakteristický graf palivového článku o vybraném chemickém složení pracujícího s vlhkou směsí vodíku jako palivem při různých teplotách (400°C-700°C) (7)

Existuje mnoho druhů hybridních systémů s plynovou turbínou a palivovým článkem. Pro výběr vhodného systému byla stanovena tyto kritéria (13):

1) Přeměnit co největší část paliva pomocí elektrochemické reakce v palivovém článku na elektrickou energii, což vede ke snížení emisí a ke zvýšení účinnosti přeměny energie z paliva

2) Využít odpadní teplot z palivového článku a z výfuku turbíny na dalších místech v systému (reforming paliva, předehřátí reaktantů) takovým způsobem, aby byla navýšena celková účinnost

3) Využít vysoký tlak vytvořený plynovou turbínou tak, aby byl navýšen výkon a účinnost palivového článku

Díky vyššímu tlaku mezi kompresorem a turbínou je navýšen výkon palivového článku a zároveň jsou sníženy některé elektrochemické ztráty.

Hybridní systémy s plynovou turbínou se dělí podle vzájemné polohy turbíny a palivového článku a podle způsobu převodu tepla do turbíny na (13):

1) Vrchní cyklus (Topping cycle)

Jedná se o takový cyklus, kde turbína slouží k balancování zařízení. Palivový článek nahrazuje spalovací komoru a je primárním zdrojem elektrické energie. Plynová turbína poté využívá výfuk z palivového článku k další generaci energie.

2) Spodní cyklus (Bottoming cycle)

V tomto cyklu leží turbína před palivovým článkem, který využívá výfuk z turbíny jako zdroj vzduchu. Tento druh je vhodný především pro MCFC.

3) Přímý hybridní cyklus

U přímého hybridního cyklu je tok z horních částí systému přímo využit v dolních částech. Palivový článek se pak většinou nachází mezi kompresorem a turbínou.

4) Nepřímý hybridní cyklus

Nepřímý hybridní cyklus používá tepelných výměníků k oddělení komponentů turbíny a palivového článku. Tento druh cyklu má na rozdíl od přímého většinou nižší účinnost.

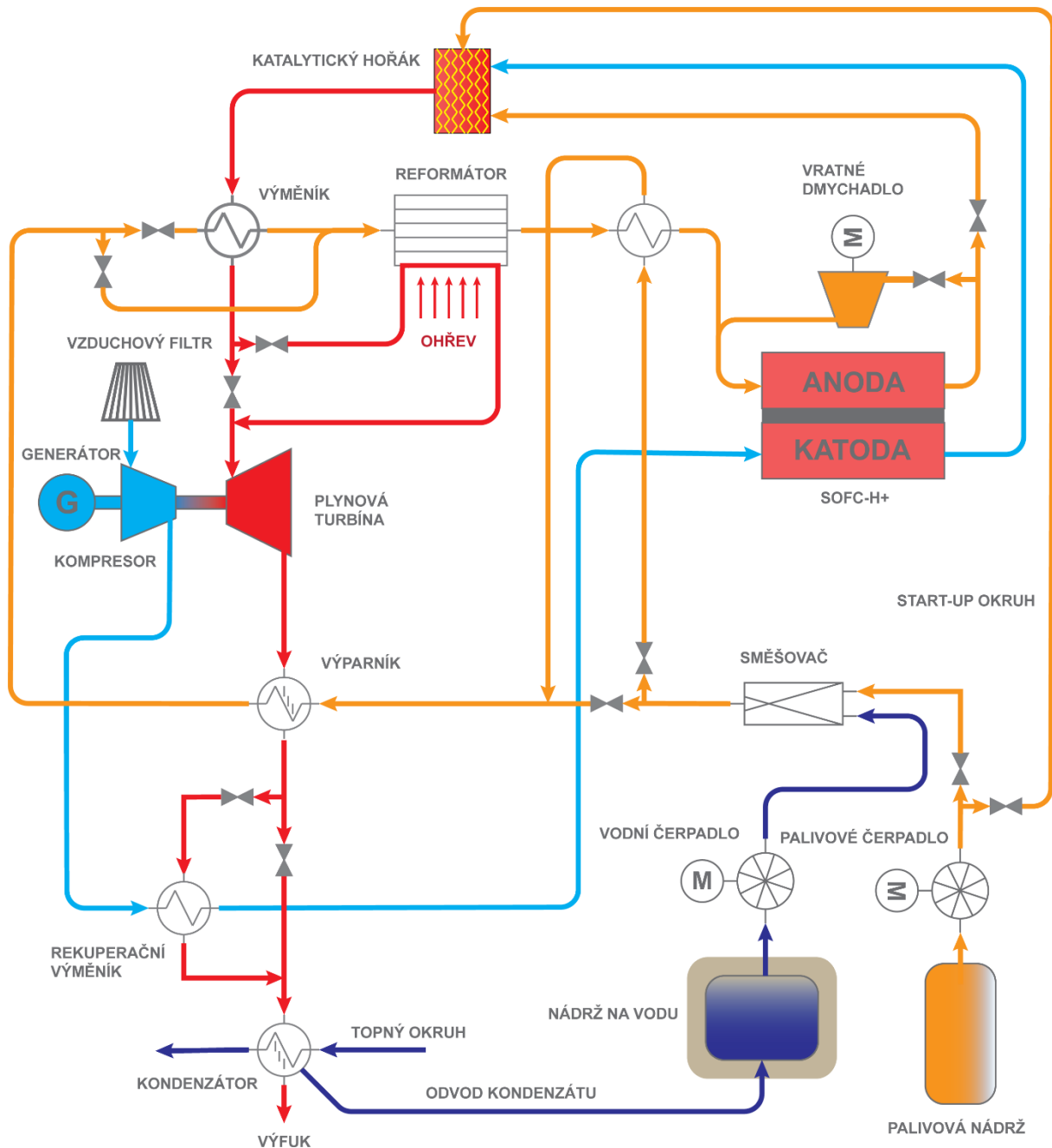
Hybridní systém vybraný v této práci je přímý vrchní cyklus, jelikož nejvíce vyhovuje zvoleným kritériím.

Na obrázku 7 je znázorněn navržený hybridní systém. Tmavě modrý okruh značí okruh vody. Voda je získávána kondenzací par z výfukových spalin a následně uchována v izolované nádrži na vodu. Za pomoci vodního čerpadla je poté hnána do směšovače, kde se smísí s palivem a vytváří tak spolu palivovou směs, která reaguje v reformátoru. Světle modrý okruh vyjadřuje okruh vzduchu. Vzduch je nasáván pomocí kompresoru poháněného plynovou turbínou.

Prochází nejdříve vzduchovým filtrem, následně vstupuje do kompresoru, kde se navýší tepelná i tlaková energie vzduchu, a poté pokračuje do rekuperačního výměníku. Prochází dále katodou palivového článku, kde podstupuje elektrochemickou reakci, vytvářející elektrickou energii, a zároveň odvádí vzniklé teplo. Následně vstupuje do katalytického hořáku, kde spolu s nezreagovanou palivovou směsí reaguje a vytváří spaliny, značené červenou barvou. Spaliny jsou hned v hořáku ochlazeny palivovým výměníkem tepla na takovou teplotu, aby nevznikaly oxidy dusíku. Zároveň část spalin je odvedena na ohřev reformátoru. Poté pokračují na turbínu, kde sníží svoji energii a pohánějí tak kompresor a generátor. Následně postupně předávají svoji zbylou tepelnou energii palivové směsi a vzduchu a na závěr je z nich zkondenzována část vody. Oranžovou barvou je značena palivová cesta. Palivo je uchováváno v palivové nádrži, z které je čerpáno pomocí palivového čerpadla do směšovače, kde se promísí spolu s vodou. Část této palivové směsi odbočuje k výměníku za reformátorem, kde ochlazuje směs vstupující do palivového článku na určenou teplotu. Poté se znovu spojuje s palivovou směsí. Palivová směs prochází následně výparníkem, kde se palivová směs zplyňuje. Tato vzniklá směs, jak již bylo popsáno, prochází dalším tepelným výměníkem, čímž se ohřívá na teplotu potřebnou pro chemickou reakci v reformátoru. Takto předpřipravená směs vstupuje na stranu anody palivového článku, kde postupuje elektrochemickou reakci, jelikož část směsi prochází bez využití, je za palivovým článkem vratné dmychadlo, které část vrací znovu před anodu. Zde mají velkou výhodu palivové články s protonovou vodivostí, jelikož voda tak vzniká na straně katody a nesnižuje parciální tlak vodíku ve vrácené směsi. Směs následně vstupuje do katalytického hořáku, kde zbytek nevyužitého paliva reaguje se vzduchem.

Důležitou součástí systému je Start-up okruh sloužící k předehřátí celého systému na provozní teplotu. Palivo se vůbec nedostává do neohřátého palivového článku a reformátoru, kde by hrozilo vznikání sazí, ale článek obchází a vede přímo do hořáku. Palivový článek se tak ohřívá pouze čistým ohřátým vzduchem z kompresoru a rekuperačního výměníku tepla. Důležité je také předehřát i reformátor, proto i část spalin prochází reformátorem. Vodní okruh je odstavený z oběhu. Vzduch je čerpán nejdříve za pomoci kompresoru poháněného generátorem (motorem) a při dosažení dostatečného prohřátí je poháněn turbínou, která zároveň pohání generátor. Tento náběhový cyklus je velmi neefektivní a zároveň i neekologický oproti běžnému provoznímu cyklu. Cílem je tedy tento cyklus co nejrychleji opustit a pokud možno spustit palivový článek co nejdříve.

Vypínací cyklus je podobný náběh, jedinou odlišností je odpojení přívodu paliva. Turbína je tak poháněna generátorem (motorem) a udržuje průtok vzduchu skrz celý systém a postupně chladí jak palivový článek, tak i celé ústrojí až do dosažení konečné teploty.



Obrázek 7 Hybridní systém s SOFC- H^+ a s mikro plynovou turbínou

Z diagramu je zřetelné, že palivový článek leží mezi kompresorem a turbínou a že jako zdroj vzduchu využívá vzduch z kompresoru.

V modelu se počítá s výskytem devíti chemických látek: paliva (etanol/glycerin), methanu CH₄, oxidu uhličitého CO₂, oxidu uhelnatého CO, vodíku H₂, vody H₂O, kyslíku O₂, dusíku N₂ a Argonu Ar.

6.1 Vstupní parametry

Před samotným výpočtem je třeba si charakterizovat a specifikovat některé části systému. V této kapitole budou uvedeny z důvodu názornosti pouze parametry jen pro jeden druh provozu a zatížení, ovšem model je schopný pracovat při různých druzích zatížení.

Tabulka 2 Seznam použitých parametrů použitých pro modelování palivového článku a tepelného oběhu

Název parametru	Označení	Hodnota	Jednotka
Vstup látek do systému			
Teplota okolí	T _{Ok}	293,15	K
Tlak okolí	p _{Atm}	101325	Pa
Molární tok paliva	\dot{n}_{Pal}	0,15	mol/s
Počet atomů uhlíku v palivu		2	
Počet atomů vodíku v palivu		6	
Počet atomů kyslíku v palivu		1	
Poměr páry k uhlíku v palivu	F _{S/C}	1.75/1.25	
Součinitel přebytku vzduchu pro etanol	λ_{Eth}	1.391	
Součinitel přebytku vzduchu pro glycerin	λ_{Gly}	1.435	
Relativní vlhkost vzduchu	φ	40	%
Molární zlomek suchý vzduch – dusík	x _{SV,N2}	0,781	
Molární zlomek suchý vzduch – kyslík	x _{SV,O2}	0,209	
Molární zlomek suchý vzduch – argon	x _{SV,Ar}	0,01	
Palivový článek			
Faradayova konstanta	F	96485.33	C/mol
Molární plynová konstanta	R	8.3145	J*K ⁻¹ *mol ⁻¹
Počet elektronů uvolněných v reakci	n _e	2	mol
Stupeň využití paliva	U _f	0.85	
Teplota palivového článku	T _{SOFC}	873.15	K
Tlak na anodě	p _A	396000	Pa
Tlak na katodě	p _K	396000	Pa

Tloušťka anody	τ_A	500 μm
Tloušťka elektrolytu	τ_E	12 μm
Tloušťka katody	τ_K	50 μm
Tloušťka mezičlánku	τ_{Int}	50 μm
Plocha článku	S	600 cm^2
Počet článků	a	360 ks
Počet baterií (zapojeny paralelně)	b	3 ks
Vratný poměr	η_{VR}	0,65
Efektivní difusní koeficient – anoda	$D_{A,\text{eff}}$	$8,98 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
Efektivní difusní koeficient – katoda	$D_{C,\text{eff}}$	$6,31 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Teplota reformátoru	T_{Ref}	973.15 K
Tepelný oběh		
Adiabatická účinnost kompresoru	$\eta_{\text{Ad,Kom}}$	80 %
Výstupní tlak kompresoru	p_{Kom}	400000 Pa
Adiabatická účinnost turbíny	$\eta_{\text{Ad,T}}$	85 %
Výstupní tlak z turbíny	p_T	105325 Pa
Výstupní tlak čerpadla	$p_{\text{č}}$	406000 Pa
Celková účinnost čerpadla	$\eta_{\text{č}}$	75 %
Tlakové ztráty výparník strana voda/palivo	$\Delta p_{\text{Vp,C}}$	4000 Pa
Tlakové ztráty výparník strana spalin	$\Delta p_{\text{Vp,W}}$	2000 Pa
Tlakové ztráty výměník strana voda/palivo	$\Delta p_{\text{Vm,C}}$	2000 Pa
Tlakové ztráty výměník strana spalin	$\Delta p_{\text{Vm,W}}$	2000 Pa
Tlakové ztráty kondenzátor	Δp_{Knd}	2000 Pa
Tlakové ztráty na hořáku	$\Delta p_{\text{Hoř}}$	1000 Pa
Tlakové ztráty na palivovém článku	Δp_{SOFC}	8000 Pa
Tlakové ztráty na reformátoru	Δp_{Ref}	4000 Pa
Tlakové ztráty ohřev reformátoru	$\Delta p_{\text{Ref,W}}$	4000 Pa
Výstupní teplota výměníku	T_{Vm}	1023,15 K
Vstupní teplota turbíny	T_T	1173,15 K
Mechanická účinnost turbíny	η_{Mech}	99.5 %
Účinnost generátoru	η_{Gen}	97 %
Účinnost měniče napětí	η_{Inv}	96.5 %

- **Volba rozměrů palivového článku**

Plocha jednoho palivového článku byla zvolena na hodnotě 600 cm^2 a počet článků 360 ks. Celková plocha všech palivových článků je tak 216000 cm^2 . Předpokládá se zapojení článků do tří baterií paralelně, což při napětí jednoho článku okolo 1 V dává hodnotu napětí jedné baterie přibližně 120 V. Za předpokladu maximální hodnoty výkonové hustoty okolo 1000 mW/cm^2 , tak maximální výkon palivového článku má hodnotu 216 kW, s tím že při 30 % zatížení by dosahoval palivový článek výkonu okolo 60 kW. Což je hodnota výkonu bez využití turbíny za palivovým článkem, což ještě navýší celkový výkon.

Hodnota maximálního výkonu 216kW odpovídá přibližně výkonu leteckého motoru Lycoming O-540 (14), používaném například v letadle Cessna 182 nebo vrtulníku Robinson R44. Tento výkon odpovídá také motoru MAN D2066 (15), využívaném v nákladním vozidle MAN TGS 18.320. Což značí, že dimenzování rozměrů této baterie palivových článků odpovídá využití v dopravních prostředcích.

Tloušťka jednotlivých elektrod byla zvolena tak, že nosná vrstva článku je anoda a aby tloušťka katody a elektrolytu byla co nejnižší, za účelem největšího omezení ztrát přepětím. Zároveň ovšem nesmí dojít k poruše těchto vrstev a musí zůstat kompaktní po celou dobu provozu zařízení. Hodnota tloušťky elektrolytu byla zvolena na základě vědeckého článku (7), který prokázal stabilní provoz za použití stejně tlustého elektrolytu.

- **Volba teploty palivového článku a reformátoru**

Teplota palivového článku byla zvolena na hodnotě $600 \text{ }^\circ\text{C}$ a teplota reformátoru byla zvolena na hodnotě 700°C . Teplota palivového článku odpovídá nižšímu tepelnému zatížení palivového článku při zachování vysoké účinnosti. Teplota reformátoru byla zvolena o $100 \text{ }^\circ\text{C}$ vyšší za účelem co největšího zisku vodíku z reformátoru. Vyšší provozní teplotu reformátoru by bylo vhodné navýšit především u etanolu, jelikož křivka poměru vodíku k ostatním reaktantům se vyrovnává až při teplotě 800°C (viz. Graf 8), u glycerinu se křivka vyrovnává již při teplotě 750°C , což je již velmi blízko zvolené teplotě. I když by se navýšením teploty reformátoru zvýšil zisk vodíku, tak teplota vyšší než 700°C by velmi zatěžovala materiály reformátoru.

- **Volba stupně využití paliva**

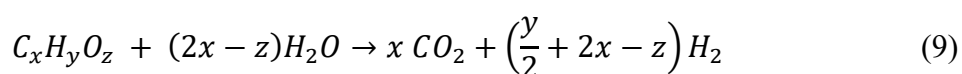
Hodnota stupně využití paliva byla zvolena 0.85. S touto hodnotou je většinou počítáno i v dalších pracích a přibližně odpovídá skutečnosti.

- **Volba vratného poměru**

Vratný poměr z anody byl zvolen na hodnotě 0.65, což znamená že 65 % výfuku z anody je zpět recyklováno před anodu. Tím je docíleno vyššího využití vodíku v palivovém článku. Tato hodnota byla zvolena za účelem co nejvyšší účinnosti při zachování vysokého molárního poměru vodíku vstupujícího na anodu.

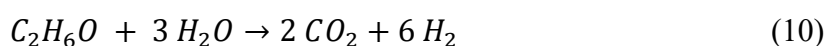
- **Volba hodnoty poměru páry k uhlíku v palivu**

Hodnota teoretického množství vody potřebné k zreagování paliva za vzniku oxidu uhličitého a vody se vypočítá ze stechiometrické rovnice. Stechiometrická rovnice této reakce je popsána touto rovnicí.

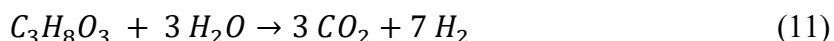


Tato rovnice popisuje ideální zreformování uhlovodíkového paliva.

Pro etanol:



Pro glycerin:



Na zreagování jednoho molu etanolu i glycerinu je třeba 3 molů vody.

Při stechiometrickém poměru nabírá $F_{S/C}$ hodnotu 1.5 pro etanol a 1 pro glycerin, tato hodnota byla vypočítána pomocí následujícího vzorce.

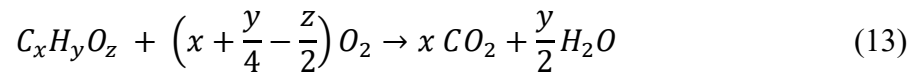
$$F_{S/C} = \frac{2x - z}{x} \text{ pro etanol} = 1.5, \text{ glycerin} = 1 \quad (12)$$

Hodnota $F_{S/C}$ byla zvolena 1.75 pro etanol a 1.25 pro glycerin, a to především za účelem zvýšení množství vygenerovaného vodíku, které se zvyšuje při použití větší hodnoty poměru páry k uhlíku v palivu, zároveň jelikož se nepředpokládá velké využití odpadního tepla, tak nevadí, že toto teplo bude využito na ohřev většího množství vodní páry.

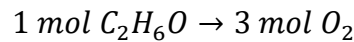
- **Volba molárního toku vzduchu**

Součinitele přebytku vzduchu označuje poměr skutečného množství vzduchu, který se účastní spalování paliva, k množství vzduchu teoretickému.

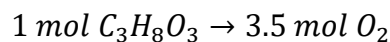
Teoretické množství vzduchu se vypočítá ze stechiometrické rovnice. Stechiometrická rovnice spalování uhlíkových paliv je popsána touto rovnicí.



Pro etanol:



Pro glycerin:



Je třeba brát v úvahu, že většinou jako okysličovadlo v reakci není používán čistý kyslík, ale vzduch. Proto je nutné vydělit látkové množství kyslíku molárním zlomkem kyslíku ve vzduchu.

Pro etanol:

$$1 \text{ mol } C_2H_6O \rightarrow \frac{3 \text{ mol } O_2}{x_{O_2}} = 14,536 \text{ mol Vzduchu}$$

Pro glycerin:

$$1 \text{ mol } C_3H_8O_3 \rightarrow \frac{3.5 \text{ mol } O_2}{x_{O_2}} = 16,959 \text{ mol Vzduchu}$$

Na základě definice součinitele přebytku vzduchu můžeme poté vypočítat požadovaný molární tok vzduchu.

$$\lambda = \textit{pro etanol} \frac{\dot{n}_{VZD}}{\dot{n}_{PAL} \times 14,536} / \textit{pro glycerin} \frac{\dot{n}_{VZD}}{\dot{n}_{PAL} \times 16,959} \quad (14)$$

$$\rightarrow \dot{n}_{VZD, Eth} = 1,391 \times 0,15 \times 14,536 = 3,03 \text{ mol/s}$$

$$\rightarrow \dot{n}_{VZD, Gly} = 1,435 \times 0,15 \times 14,959 = 3,65 \text{ mol/s}$$

Hodnota součinitele přebytku vzduchu byla zvolena tak, aby vzduch vystupující z kompresoru byl schopný uchládit palivový článek, což je v modelu v programu DWSIM vytvořeno pomocí kontrolního bloku tok vzduchu, který nastavuje tok vzduchu tak, aby po ohřátí vzduchu na bloku „Chlazení palivového článku“ byla na jeho výstupu stejná teplota, jako je zvolená teplota palivového článku. Hodnota součinitele vzduchu pak byla spočítána pomocí úpravy rovnice (26)

- **Volba parametrů tepelného oběhu**

Parametry tepelného oběhu byly zvoleny tak, aby přibližně odpovídaly skutečnosti. Za zmínku stojí říct, proč byla zvolena taková hodnota vstupní teploty turbíny či výstupního tlaku z kompresoru.

Vstupní teplota turbíny byla zvolena tak, aby bylo možné využít kovové materiály k její výrobě namísto keramických materiálů a aby byla zaručena spolehlivost turbíny. Předpokladem bylo využití superslitiny CMSX-10 (16), která lze bez problému využít pro výrobu turbíny pracující při teplotě 900°C.

Výstupní tlak kompresoru byl zvolen tak, aby bylo možno využít jednostupňového radiálního kompresoru využívaného v plynových mikroturbínách.

- **Výpočet složení vzduchu**

Relativní vlhkost se rovná absolutní vlhkost vzduchu lomená maximální možnou vlhkostí. Vlhkost obsažená ve vzduchu má za běžných podmínek velice nízký parciální tlak, lze proto k popisu jejich vlastností použít metodu ideálních plynů.

$$\varphi \cong \frac{\frac{p_{pH_2O}}{r T}}{\frac{\check{p}_{pH_2O}}{r T}} = \frac{p_{pH_2O}}{\check{p}_{pH_2O}}$$

, kde p_{pH_2O} se rovná parciálnímu tlaku páry a \check{p}_{pH_2O} se rovná maximálnímu parciálnímu tlaku páry

Parciální tlak par nasyceného vzduchu o teplotě 25°C: $\check{p}_{pH_2O} = 3169 \text{ Pa}$ (17)

$$p_{pH_2O} = \varphi \times \check{p}_{pH_2O} = 0,4 \times 3169 \cong 1268 \text{ Pa}$$

Tlak suchého vzduchu je poté

$$p_{SV} = p - p_p = 101325 - 1268 = 100\,057 \text{ Pa}$$

Výpočet parciálních tlaků složek směsi:

$$p_{pN_2} = x_{SVN_2} \times p_{SV} = 78\,144,5 \text{ Pa}$$

$$p_{pO_2} = x_{SVO_2} \times p_{SV} = 20\,911,9 \text{ Pa}$$

$$p_{pAr} = x_{SVAr} \times p_{SV} = 1\,000,6 \text{ Pa}$$

Výpočet molárních zlomků:

$$x_{N_2} = \frac{p_{pN_2}}{p} = 0,77123$$

$$x_{O_2} = \frac{p_{pO_2}}{p} = 0,20638$$

$$x_{H_2O} = \frac{p_{pH_2O}}{p} = 0,01251$$

$$x_{Ar} = \frac{p_{pAr}}{p} = 0,00988$$

- **Výpočet aktivit látek**

Výpočet aktivity látek počítá s ideálními látkami na palivovém článku. Aktivita ideálního plynu ve směsi lze spočítat pomocí této rovnice:

$$a_{\text{plynu}} = \frac{p_{\text{plynu}}}{p_{\text{Atm}}} \quad (15)$$

Pro jednotlivé složky zúčastňující se elektrochemické reakce na palivovém článku platí:

$$a_{H_2} = \frac{p_A \times x_{A,H_2}}{p_{\text{Atm}}} \quad (16)$$

$$a_{O_2} = \frac{p_K \times x_{O_2}}{p_{\text{Atm}}} \quad (17)$$

$$a_{H_2O} = \frac{p_K \times (\dot{n}_{A,H_2} \times U_f + \dot{n}_{VZD} \times x_{O_2})}{\left(\dot{n}_{VZD} + \frac{\dot{n}_{A,H_2} \times U_f}{2}\right) \times p_{\text{Atm}}} \quad (18)$$

Zatímco aktivita vodíku a kyslíku je počítána při vstupu látek do palivového článku, aktivita vody je počítána s parciálním tlakem vody na výstupu z palivového článku.

- **Výpočet termodynamických veličin**

Termodynamická data používaná ve výpočtu palivového článku nepocházejí z programu DWSIM, je tedy třeba je vypočítat zvlášť. Za tímto účelem byl využit výpočet poloideálního plynu, kdy termodynamické vlastnosti látek závisí pouze na teplotě a nejsou závislé na tlaku. Entalpii a entropii jednotlivých látek lze poté vypočítat pomocí shometovy rovnice.

$$h = A \times t + B \times \frac{t^2}{2} + C \times \frac{t^3}{3} + D \times \frac{t^4}{4} - E/t + F - H \text{ [kJ/mol]} \quad (18) \quad (19)$$

$$s = A \times \ln(t) + B \times t + C \times \frac{t^2}{2} + D \times \frac{t^3}{3} - \frac{E}{2 \times t^2} + G \text{ [J/mol} \cdot \text{K]} \quad (18) \quad (20)$$

, kde $t=T$ [K] / 1000

Jednotlivé hodnoty konstanty A-H jsou zobrazeny v následující tabulce:

Tabulka 3 Konstanty shometovy rovnice pro jednotlivé sloučeniny

	H₂O	H₂	O₂	CO	CO₂	CH₄
A	30.092	33.066	30.03235	25.56759	24.99735	-0.70303
B	6.833	-11.363	8.772972	6.09613	55.18696	108.4773
C	6.793	11.433	-3.98813	4.054656	-33.6914	-42.5216
D	-2.534	-2.773	0.788313	-2.6713	7.948387	5.862788
E	0.082	-0.159	-0.7416	0.131021	-0.13664	0.678565
F	-250.881	-9.981	-11.3247	-118.009	-403.608	-76.8438
G	223.397	172.708	236.1663	227.3665	228.2431	158.7163
H	-241.826	0.000	0	-110.527	-393.522	-74.8731
TEPLOTA (K)	500-1700	298-1000	700-2000	298-1300	298-1200	298-1300

Výhřevnost paliva

Molární spalné teplo etanolu $q_{v, Eth} = 1367.6$ kJ/mol (18)

Molární spalné teplo glycerinu $q_{v, Gly} = 1654.3$ kJ/mol (18)

Molární skupenské teplo varu vody $l_v = 43,85$ kJ/mol (19)

Pomocí rovnice (13) lze vypočítat, že při dokonalém spálení 1 molu etanolu vznikne $n=3$ mol vody a při spálení 1 molu glycerinu vznikne $n=4$ mol vody.

Výhřevnost paliva lze určit jako spalné teplo ethanolu po odečtení skupenského tepla varu vody.

$$q_n = q_v - n \times l_v \quad (21)$$

Pro etanol:

$$q_{n, Eth} = 1367,6 - 3 \times 43,85 = 1236,05 \text{ kJ/mol}$$

Pro glycerin:

$$q_{n, Gly} = 1654.3 - 4 \times 43,85 = 1478,9 \text{ kJ/mol}$$

6.2 Model palivového článku SOFC-H₂+

Pro vytvoření matematického modelu palivového článku pracujícího za nižších teplot bylo třeba model zjednodušit. Zjednodušený model by měl ovšem i tak věrohodně zastoupit reálný palivový článek.

V této práci je použit deskový protonově vodivý palivový článek z pevných oxidů. Jak již bylo vysvětleno v přechodí části této práce, voda vzniká na straně katody, na rozdíl od SOFC-O²⁻, kde skrz elektrolyt prochází iont kyslíku a voda vzniká na straně anody. U SOFC-H⁺ prochází skrz elektrolyt proton vodíku. Reakce spalování vodíku je tak rozdělena na dvě elektrochemické poloreakce (viz.: Rovnice (1) a (2)). Oddělením těchto reakcí vzniká tok elektronů, které jsou nuceny před ukončením reakce protéct přes vnější elektrický okruh. Toto rozdělení je možné jen díky elektrolytu, který brání toku elektronů, ale nezabraňuje toku iontů.

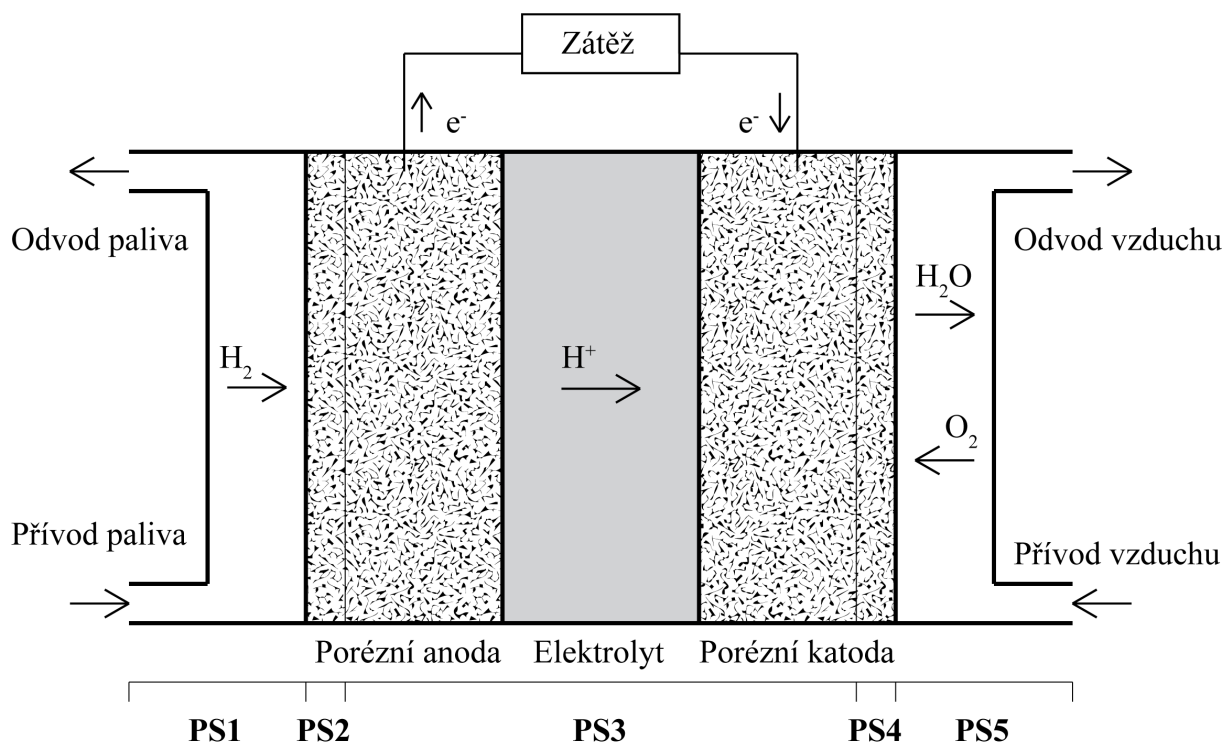
Na Obrázku 5 je znázorněn jednoduchý palivový článek skládající se ze dvou platinových elektrod ponořených do kyseliny sírové. Plynný vodík přichází na stranu anody, kde se rozděluje na kladně nabitě ionty vodíku H⁺. Tyto protony prochází skrz elektrolyt, ale elektrolyt zabraňuje průtoku elektronů, musí obejít elektrolyt pomocí elektrického okruhu kde vykonávají elektrickou práci.

V článku se odehrává několik pochodů jako přesun hmoty, převod tepla a elektrochemické reakce. K vytvoření správného modelu je nutné identifikovat fyzikální procesy odehrávající se v odlišných částech článku, podle toho je systém rozdělen do pěti podsystémů (20). (viz.: Obrázek 8)

1. Anodový přívodní kanál
2. Difúzní vrstva na straně anody
3. Pevné fáze zahrnující anodu, katodu a elektrolyt
4. Difúzní vrstva na straně katody
5. Katodový přívodní kanál.

Při výpočtu palivového článku bylo nutné využít těchto zjednodušení:

- Palivový článek je isothermický
- Výpočet při ustáleném stavu tzn.: složení paliva, složení vzduchu a teplota jsou homogenní po celém článku
- Všechny plyny jsou považovány za polo-ideální



Obrázek 8 Rovinný SOFC- H^+ rozdělený do pěti podsystémů (20)

6.2.1 Výpočet účinnosti palivového článku

Účinnost palivového článku lze brát jako poměr mezi standardním elektrodovým potenciálem a skutečným napětím na palivovém článku. Skutečné napětí, jak bude dále popsáno, je nižší než standardní elektrodový potenciál díky vratným změnám, způsobených rozdílem v teplotě, tlaku a v aktivitě reaktantů, a také kvůli nevratným odporovým ztrátám.

Pro ideální palivové články pracující v isotermickém prostředí, lze popsat maximální teoretickou účinnost touto rovnicí:

$$\eta_{max} = \frac{W_{max}}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} \quad (22)$$

Z této rovnice je vidět, že v ideálním případě je reakční entalpie téměř zcela přeměněna na elektrickou energii. Maximální účinnost palivového článku je obvykle okolo hodnoty 90 %, což je mnohem vyšší hodnota než u ideálního Carnotova cyklu tepelných strojů.

Jak je tomu i u tepelných strojů ideální účinnosti nelze nikdy dosáhnout.

Účinnost palivového článku v této práci je vypočítána pomocí této rovnice:

$$\eta_{SOFC} = \frac{P_{SOFC}}{P_{SOFC} + \dot{Q}_{SOFC}} \quad (23)$$

Při zvolených parametrech dosahuje palivový článek těchto výkonů a účinnosti:

Pro ethanol:

$$P_{SOFC,Eth} = 88272 \text{ W}$$

$$\eta_{SOFC,Eth} = 69,8 \%$$

Pro glycerin:

$$P_{SOFC,Gly} = 99242 \text{ W}$$

$$\eta_{SOFC,Gly} = 68,34\%$$

Díky rozdílům od standardního elektrodového potenciálu vzniká na palivovém článku vedle elektrické energie i tepelná. Množství vzniklého tepla lze vypočítat pomocí této rovnice:

$$\dot{Q}_{SOFC} = -\dot{n}_{H_2,A} \times U_f \times \Delta h(T) - I \times U \text{ [W]} \quad (24)$$

,kde

$$\Delta h(T) = h_{H_2O}(T) - h_{H_2}(T) - \frac{1}{2} h_{O_2}(T) \text{ [J/mol]} \quad (25)$$

Pro ethanol:

$$\dot{Q}_{SOFC,Eth} = 38191 \text{ W}$$

Pro glycerin:

$$\dot{Q}_{SOFC,Gly} = 45967 \text{ W}$$

Elektrický proud

Elektrický proud je uspořádaný pohyb elektronů ve vodiči.

Hodnotu elektrického proudu jednoho článku lze vypočítat touto rovnicí:

$$I_{SOFC} = \frac{x_{A,H_2} \times \dot{n}_A \times F \times n_e \times U_f}{a} \text{ [A]} \quad (26)$$

, kde x_{A,H_2} zastupuje molární zlomek vodíku v anodovém kanálu, \dot{n}_A znamená celkový molární tok směsi v anodovém kanálu

Často se používá hustotou el. proudu, k jejímu získání je třeba vydělit elektrický proud jednoho článku plochou elektrického článku.

$$i = \frac{I}{S} [A/cm_2] \quad (27)$$

Výpočet proudu celého bateriového systému palivového článku lze vypočítat vynásobením proudu jednoho článku počtem paralelně zapojených baterií. Viz následující rovnice:

$$I = I_{SOFC} \times b [A] \quad (28)$$

Elektrodotový potenciál

Standardní elektrodotový potenciál se vypočítá jako změna Gibbsovy volné energie za standardních podmínek ($P = 100\text{kPa}$, $T=298,15\text{K}$)

$$E_0 = -\frac{\Delta g_0}{nF} = 1,229 [V] \quad (29)$$

, kde

$$\Delta g_0 = \Delta h_0 - T \times \Delta s_0 [J/mol \cdot K] \quad (30)$$

Pro výpočet elektrodotového potenciálu v provozních podmínkách je používána Nernstova rovnice (31), která udává elektrodotový potenciál na základě teploty, tlaku a aktivity paliva a oxidantu.

$$E = E_0 + \frac{\Delta s}{nF} (T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{reaktanty}^{v_i}}{\prod a_{produkty}^{v_i}} [V] \quad (31)$$

, kde a označuje aktivitu látky, která se pro ideální plyny se nahrazuje parciálním tlakem látky děleným atmosférickým tlakem a v_i označuje počet molů látky v reakci podle celkové elektrochemické rovnice (3).

Pro elektrochemickou reakci probíhající v SOFC-H⁺ má potom Nernstova rovnice tento tvar.

$$E = E_0 + \frac{\Delta s}{nF} (T - T_0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} [V]$$

, kde

$$\Delta s(T) = s_{H_2O}(T) - s_{H_2}(T) - \frac{1}{2} s_{O_2}(T) \quad (32)$$

Skutečná účinnost palivového článku je vždy nižší než vratná termodynamická účinnost. V článku dochází primárně k těmto dvěma ztrátám:

1) Ztráty napětí, vznikající pomocí nevratných kinetických ztrát v článku. Tyto ztráty lze vyjádřit pomocí V-i diagramu. Ztráta napětí záleží na odebíraném proudu z článku, z toho důvodu jsou palivové články neúčinnější při nízkých proudových zatíženích.

2) Ztráty z využitelnosti paliva počítají se skutečností, že ne všechno palivo, které jde do článku se zúčastní elektrochemické reakce. Část paliva jednoduše projde palivovým článkem bez zreagování anebo podstoupí vedlejší chemickou reakci, která nevytváří elektrickou energii. Tuto skutečnost lze popsat stupněm využití paliva U_f , který udává poměr paliva, které podstoupilo elektrochemickou reakci, ku celkovému množství paliva. Tato hodnota lze zjistit pouze experimentálně a většinou se pohybuje v rozmezí od 70 % do 85 %. V práci je tak dále počítáno s hodnotou 85%.

Skutečné napětí článku je vždy nižší než termodynamické napětí a závisí na odebíraném proudu. Toto je dáno především díky těmto třem druhům ztrát:

- 1) Aktivační ztráty, zapříčiněné elektrochemickou reakcí na elektrodách
- 2) Ohmické ztráty, které jsou převážně závislé na iontové vodivosti elektrolytu
- 3) Koncentrační ztráty, zapříčiněné omezením přenosu hmoty.

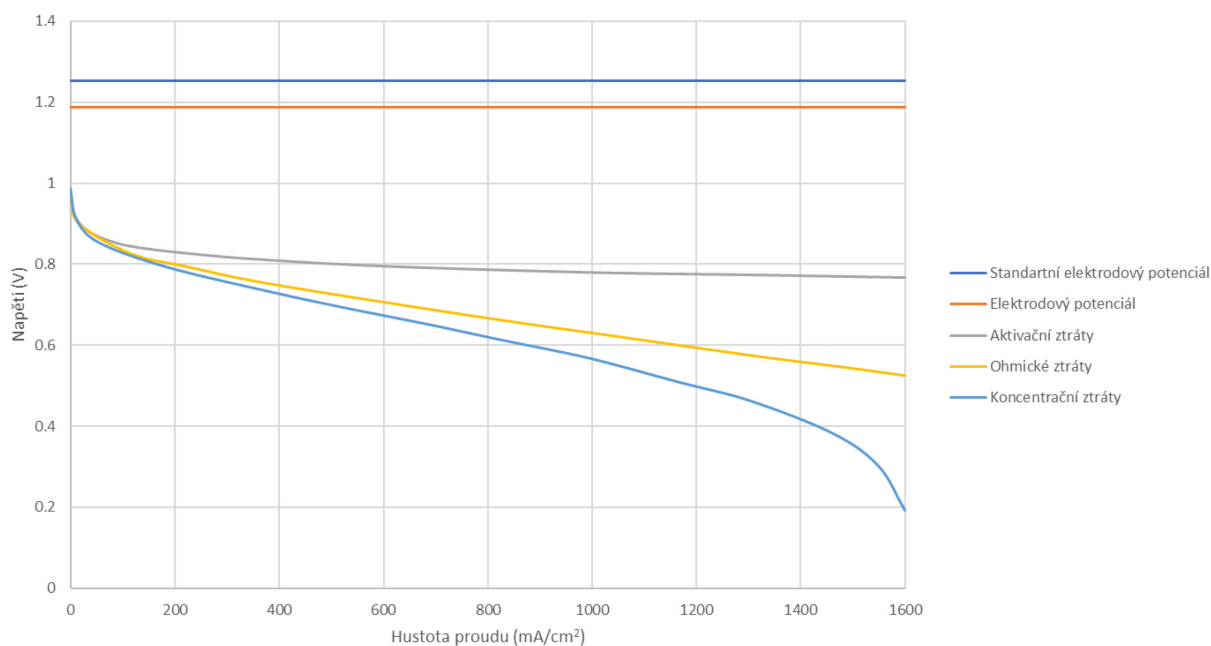
Tyto ztráty jsou zřetelné v charakteristickém U-i diagramu. Aktivační ztráty jsou nejvíce viditelné na začátku křivky, ohmické ztráty jsou nejvíce zřetelné v prostřední části a koncentrační ztráty jsou nejvíce zřetelné na konci křivky. Rozdělení napěťových ztrát na palivovém článku názorně zobrazuje graf 5.

Skutečné napětí článku lze proto zapsat jako termodynamické napětí po odečtení jednotlivých napěťových ztrát.

$$V_{SOFC} = E - \eta_A - \eta_R - \eta_C [V] \quad (33)$$

Výpočet napětí celého bateriového systému palivového článku lze vypočítat vynásobením proudu jednoho článku počtem článku a vydělit množstvím paralelně zapojených baterií. Viz následující rovnice:

$$V = \frac{V_{SOFC} \times a}{b} \quad (34)$$



Graf 5 Zobrazení charakteristické křivky palivového článku s jednotlivými napěťovými ztrátami (21)

6.2.2 Aktivační ztráty napětí

Aktivační ztráty napětí vznikají díky elektrochemickým reakcím na obou elektrodách. Aby tyto reakce mohly probíhat, je třeba překonat aktivační energii.

Aktivační přepětí je popsáno Butler-Volmerovou rovnicí. K výpočtu celkového aktivačního přepětí, se pro každou elektrodu vypočte tato rovnice zvlášť.

$$i = i_{0,Ele} \left(\exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_{A,Ele}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F}{RT} \eta_{A,Ele}\right) \right) \quad (20) \quad (35)$$

, kde α značí koeficient přenosu náboje a $i_{0,ele}$ značí výměnnou hustotu proudu elektrod.

Koeficient přenosu náboje vypovídá o tom, jaká část z el. práce se využije pro snížení aktivační energie v daném směru průběhu elektrodové reakce. Pro palivové články se hodnota koeficientu udává jako 0,5. (22)

Výměnná proudová hustota odpovídá rychlosti oxidačního nebo redukčního děje v rovnováze, tzn. při nulovém procházejícím proudu. Čím větší je hustota výměny proudu, tím rychlejší je reakce a tím lze očekávat větší výkon palivového článku.

Předpokládáme-li, že koeficient přenosu náboje odpovídá hodnotě 0,5, lze poté Butler Volmerovu rovnici zjednodušit na tento výraz, který lze následně převést na výpočet aktivačního přepětí.

$$i = 2 i_{0,elektroda} \sinh\left(\frac{n F \eta_{A,elektroda}}{2RT}\right) \quad (22) \quad (36)$$

$$\eta_{A,elektroda} = \frac{2RT}{n F} \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2 i_{0,elektroda}}\right) \quad (22) \quad (37)$$

Existují dva přístupy k výpočtu výměnné proudové hustoty. Jednou možností je závislost i_0 na absolutní teplotě a parciálním tlaku látek vyjádřit pomocí rovnice Arrheniova typu. Další možností je považovat i_0 za konstantní. V této práci je využito prvního přístupu a parametry Arrheniovy rovnice jsou zjištěny pomocí porovnání modelu palivového článku s experimentálními daty. Této metody bylo použito díky nepřesnosti dat při využití konstantní hodnoty i_0 bez závislosti na teplotě. Zároveň ovšem bylo třeba použít takové zjednodušení, které rozděluje výměnné proudové hustoty mezi katodu a anodu v tomto poměru (anoda 0.73 a katoda 0.23) (22).

Tabulka 4 Naměřené hodnoty aktivačního odporu (7)

T[K]	R_p [$\Omega \cdot \text{cm}^2$] (7)
973.15	0.032
923.15	0.053
873.15	0.094
823.15	0.201
773,15	0.456

Nejdříve je třeba získat hodnotu x z rovnice (39). Za tímto účelem byla stanovena hodnota proudové hustoty $i=10000$ A/m² s tím, že bude třeba následně upravit parametry a, b Arrheniovy rovnice, jejíž základní forma má tento tvar (38), tak aby model co nejlépe odpovídal naměřeným datům.

$$y = a \times e^{(b/T)} \quad (38)$$

$$\frac{2RT}{n F} \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2 \times 0.73 x}\right) + \frac{2RT}{n F} \sinh^{-1}\left(\frac{i}{2 \times 0.27 x}\right) = i \times \frac{R_p}{10^5} \quad (39)$$

Tímto postupem byly získány tyto hodnoty:

$T[\text{K}]$	x
973.15	65829
773,15	736

Z tabulky je zřejmé, že by jen těžko šlo nahradit výměnnou proudovou hustotu konstantou.

Následně po získání těchto hodnot byly vytvořena soustava dvou rovnic o dvou neznámých a dopočítány parametry Arrheniovy rovnice. Parametr b byl následně nepatrně pozměněn za účelem přiblížení se k naměřeným datům z grafu 4.

a	2.30452E+12
b	-16600

Hodnoty jednotlivých výměnných proudových hustot obou elektrod lze poté vypočítat pomocí těchto rovnic:

$$i_{0,A} = 0.73 \times 2.30452 \times 10^{12} \times e^{(-16600/T)} \quad (40)$$

$$i_{0,K} = 0.27 \times 2.30452 \times 10^{12} \times e^{(-16600/T)} \quad (41)$$

6.2.3 Koncentrační ztráty napětí

Koncentrační ztráty napětí počítají s faktem, že na rozhraní elektroda/elektrolyt dochází ke snížení koncentrace reaktantů a k navýšení koncentrace vody. Tyto ztráty jsou nejvíce viditelné při nízkých parciálních tlacích reaktantů. Koncentrační ztráty napětí jsou určeny rozdílem Nernstových potenciálů, které jsou dány rozdílem koncentrací reaktantů a produktů mezi rozhraním elektrolyt/elektroda a přívodním kanálem. Tento rozdíl je popsán touto rovnicí:

$$\eta_C = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H_2} \times a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}} \right) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H_2,TFB} \times a_{O_2,TFB}^{1/2}}{a_{H_2,TFB}} \right) [V] \quad (42)$$

Pro výpočet koncentračního přepětí je třeba znát parciální tlaky reaktantu na rozhraní elektrody a elektrolytu. Parciální tlak vodíku na rozhraní anoda/elektrolyt lze určit z samo-difúzních mechanismů, jelikož vodík je dopravován z povrchu anody na rozhraní, kde není žádný produkt generován. Výpočet parciálních tlaků vody a kyslíku na rozhraní katoda/elektroda lze vyvodit z toku látek skrz porézní elektrodu na základě Fickianovy difúze, za předpokladů, že elektrochemická reakce probíhá na rozhraní a že rychlost difúze reaktantů na rozhraní je stejná

jako rychlost elektrochemické reakce. Výpočet aktivity reaktantů a produktů na rozhraní elektrody a elektrolytu (TFB) je tak popsáno těmito rovnicemi.

$$a_{H_2}^{TFB} = \left(p_A - (p_A - a_{H_2} \times p_{Atm}) \exp\left(\frac{iRT\tau_A}{2FD_{A,eff}p_A}\right) \right) / p_{Atm} \quad (23) \quad (43)$$

$$a_{O_2}^{TFB} = \left(a_{O_2} \times p_{Atm} - \frac{iRT\tau_K}{2FD_{K,eff}p_K} \right) / p_{Atm} \quad (23) \quad (44)$$

$$a_{H_2O}^{TFB} = \left(a_{H_2O} \times p_{Atm} + \frac{iRT\tau_K}{2FD_{K,eff}p_K} \right) / p_{Atm} \quad (23) \quad (45)$$

Výpočet efektivních difúzních koeficientů je nad rámec této práce, z toho důvodu je hodnota brána jako konstantní a převzata z jiné práce. (23) Hodnota efektivního difúzního koeficientu závisí na struktuře elektrod (poréznost, velikost pórů a tortuosita), na složení vstupních směsí a na provozních podmínkách (teplota a tlak).

6.2.4 Ohmické ztráty napětí

Ohmické ztrátové napětí představuje odpor všech částí palivového článku vůči vedení iontů a elektronů. Celkové odporové ztráty se tedy skládají z dílčích ztrát na mezičláncích, anodě, katodě a elektrodě. Největší podíl na ohmickém odporu mají mezičláncíky a elektrolyt. Ohmický odpor elektrod je zanedbatelný, a proto s ním nebude počítáno. (24) U mezičláncíky jde o odpor vůči toku elektronů. Naproti tomu u elektrolytu jde o odpor vůči průtoku protonů. Jednotlivé odpory jsou závislé na tloušťce, vodivosti a hustotě elektrického proudu.

$$\eta_O = \eta_{O,Int} + \eta_{O,E} [V] \quad (46)$$

$$\eta_{Oint} = i \times \tau_{Int} \times \rho_{Int} [V] \quad (47)$$

$$\eta_{Oele} = i \times \tau_E \times \rho_E [V] \quad (48)$$

a) Odpor mezičláncíky

Mezičláncíky slouží k propojení k jednotlivých článků a k usměrnění toků reaktantů. V této práci je vybrán kovový mezičláncíky z materiálu VDM Crofer 22 APU (1.4760). Jeho rezistivita byla interpolována lineární interpolací mezi hodnotami rezistivity při teplotách 600 a 800 °C.

Tabulka 5 Rezistivita mezičláncíky z VDM Crofer 22 APU

$T [K]$	$\rho_{Int} [\Omega \cdot m]$
873,15	$1.05 \cdot 10^{-6}$
1073,15	$1.15 \cdot 10^{-6}$

$$\rho_{int} = 0,5 \times 10^{-9}T + 6,13425 \times 10^{-7} \quad (49)$$

b) Odpor elektrolytu

Odpor elektrolytu má velmi výrazný vliv na účinnost palivového článku. Jeho hodnota závisí velmi na jeho tloušťce, tak je vždy žádoucí tuto vzdálenost, kterou musí proton skrz elektrolyt projít, snížit na minimum. Ovšem ztenčovat elektrolyt nelze do nekonečna. Existuje řada omezení, na která je třeba v při praktické konstrukci a návrhu článku přihlížet.

- Mechanická pevnost – Elektrolyt nemůže být tak tenoučký, že by hrozilo jeho popraskání či vznik dírek. Mechanické selhání by tak vedlo k směšování směsi paliva a oxidantu. Toto směšování téměř vždy končí katastroficky.
- Nejednotvárnost – I kdyby byl elektrolyt mechanicky pevný, ale jeho mocnost by byla ne-jednotlivá, mohlo by docházet v tenkých místech k urychlené degradaci a následnému selhání.
- Zkrat – U velmi tenkých elektrolytů hrozí vznik elektrického zkratu. Zvláště v případě, kdy je tloušťka elektrolytu stejná jako jeho hrubost.
- Míchání reaktantů – Snižováním tloušťky elektrolytu může vést k mísení reaktantů, což má za následek další nechtěné ztráty. Může dojít až k tomu, že další snižování tloušťky elektrolytu je kontraproduktivní.
- Odpor spojení – Část odporu elektrolytu vyplývá z odporu v spoji mezi elektrolytem a elektrodou. Není závislé na tloušťce elektrolytu.
- Dielektrická pevnost – Základní omezení tloušťky elektrolytu je dáno její dielektrickou pevností.

Pro většinu elektrolytů, je dielektrická pevnost pouze v řádech pár nanometrů. Ovšem další praktická omezení zmíněná výše omezují momentálně dosažitelnou tloušťku v rozsahu 10-100 μm v závislosti na zvoleném elektrolytu.

Dalším velmi důležitým parametrem elektrolytu je jeho rezistivita. Rezistivita elektrolytu vůči průtoku protonů klesá s teplotou. Tato závislost je obvykle definována za pomoci Arrheniova vztahu, který se využívá k formulování závislosti rychlosti reakce na teplotě. (20)

Parametry rovnice byly vypočteny pomocí aproximace naměřených dat na BZCY elektrolytu o tloušťce $\tau_E = 12 \mu\text{m}$. (7)

Tabulka 6 Naměřené hodnoty rezistivity elektrolytu z materiálu BZCY (7)

$T[\text{K}]$	$R [\Omega \cdot \text{cm}^2] (7)$	$\rho_E [\Omega \cdot \text{m}]$
973.15	0.175	1.45833...
923.15	0.19	1.5833...
873.15	0.215	1.79166...
823.15	0.24	2
773,15	0.26	2.166...

$$\rho_E = \frac{R \times 100}{\tau_E} [\Omega \cdot m] \quad (50)$$

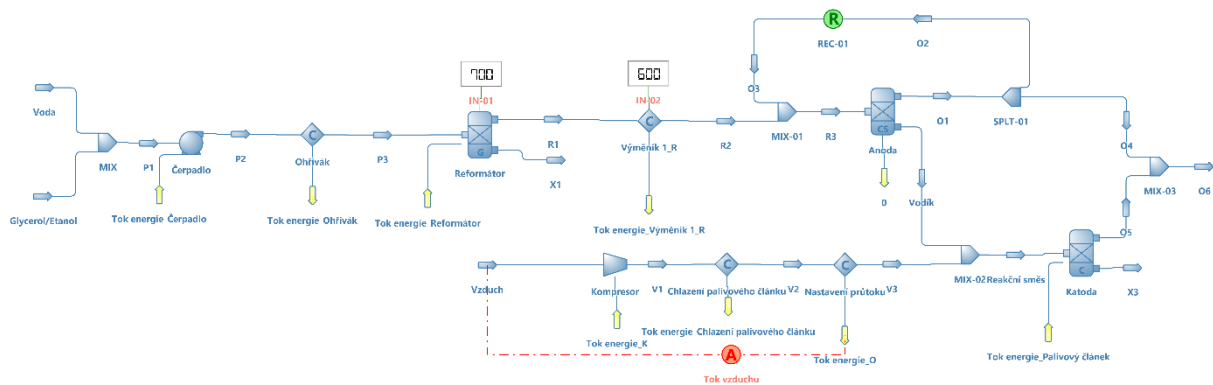
Rovnice Arrheniova typu je dána dvěma parametry. První parametr (značený: a) před exponenciální funkcí a druhý (značený: b) v exponenciální funkci.

Hodnoty těchto parametrů byly vyřešeny pomocí soustavy dvou rovnic o dvou neznámých při teplotě 973.15 K a 773.15 K. Výsledné hodnoty koeficientů jsou $a = 1/3$ a $b = 1450$. (Viz následující rovnice:(51))

$$\rho_E = \frac{1}{3} \exp\left(\frac{1450}{T}\right) [\Omega \cdot m] \quad (51)$$

6.2.5 Postup vytvoření modelu a výsledky

V programu DWSIM není možné vytvořit elektrochemický model palivového článku. Z toho důvodu byl palivový článek nahrazen konverzním reaktorem (Katoda) a odlučovačem prvků (Anoda). Na obrázku 9 lze vidět vymodelovaný dolní cyklus oběhu, v kterém jsou vymodelovány tyto procesy: smíchání paliva, reformaci paliva, vratný okruh, nasátí vzduchu a jeho adiabatická komprese, předehřátí vzduchu a náhradní model palivového článku. Tento náhradní model palivového článku neslouží k výpočtu elektrochemických reakcí, či k výpočtu celého tepelného oběhu a účinnosti palivového článku. Slouží především k výpočtu materiálových toků vstupujících do palivového článku. Na základě těchto dat je dále vytvořen model palivového článku počítající napětí a proud a tím jeho elektrickou účinnost.



Obrázek 9 Schéma dolní části oběhu v softwaru DWSIM

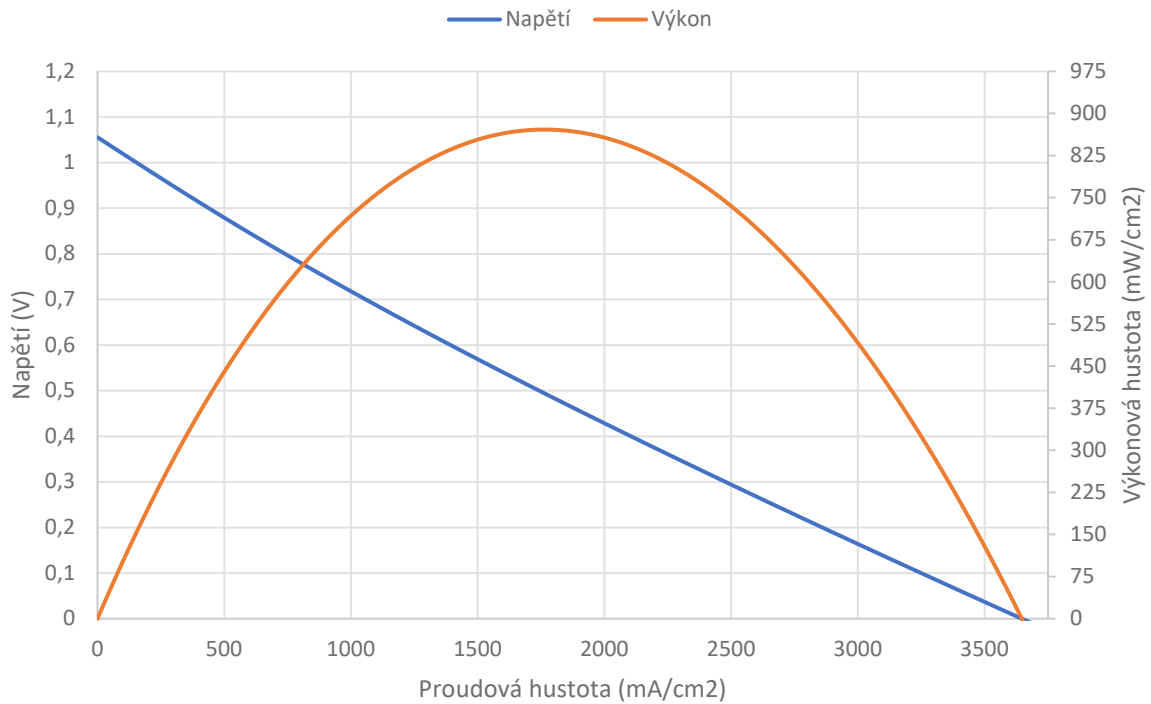
Elektrochemický model článku byl pro přehlednost vytvořen v programu Excel. Cílem tohoto modelu je zjistit jednotlivá přepětí a z toho vyplývající napětí, plošný výkon a vzniklé teplo článku, na základě parametrů z DWSIM. Potřebná termodynamická data byla získána z databáze NIST pomocí popsání závislosti molární tepelné kapacity látek na teplotě polynomem.

V grafu 6 je zobrazena závislost napětí a plošného výkonu na proudové hustotě při zadaných parametrech. Tento graf je tedy charakteristický graf palivového článku.

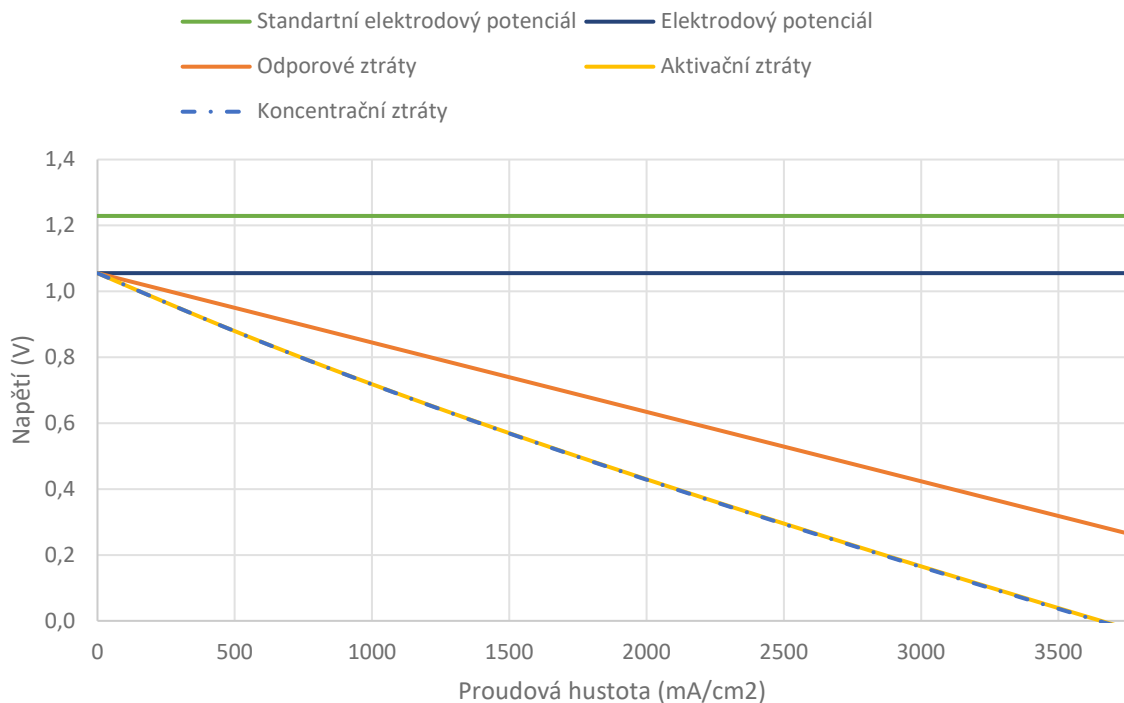
V grafu 7 jsou pak znázorněna jednotlivá přepětí, která jsou odpovědná za snížení účinnosti a výkonu palivového článku.

Z grafu lze vyčíst, že palivový článek dosahuje vysokých proudových a výkonových hustot, při celkem nízkých ztrátách. Největšími ztrátami na palivovém článku jsou odporové ztráty na elektrolytu, a to i přes zvolení velmi malé tloušťky elektrolytu. Další zvyšování účinnosti palivového článku by bylo možné buď za pomoci použití materiálu elektrolytu o vyšší vodivosti nebo pomoci zvýšení provozní teploty, což, jak již bylo v přechozích kapitolách popsáno, není dobrý směr k získání spolehlivého a levného palivového článku.

V grafu 7 jsou názorně zobrazena všechna přepětí. Zajímavé je, že nedochází ke koncentračním ztrátám, což může být dáno buď špatně zvoleným difuzním koeficientem, nebo opravdu k těmto ztrátám při zvolených parametrech nedochází. Jelikož na grafu předloženého palivového článku (Viz. Graf 4) také nedochází ke koncentračním ztrátám, lze předpokládat, že výpočet je správně.



Graf 6 Závislost napětí a plošného výkonu SOFC-H+ na proudové hustotě při daných parametrech a etanolu jako palivu



Graf 7 Vliv jednotlivých přepětí na napětí SOFC-H+ za různých proudových zatíženích a při daných parametrech a etanolu jako palivu

Největší hustota výkonu palivového článku při zvolených parametrech nabývá hodnoty $0,871 \text{ W/cm}^2$ při hustotě proudu 1800 mA/cm^2 a napětí článku $0,484 \text{ V}$. Není proto výhodné vyšší zatížení palivového článku za touto hodnotou hustoty proudu, jelikož nebude docházet ke dalšímu zvyšování výkonu článku, ale právě naopak výkon článku bude nižší, a to i jeho účinnost.

Při zvolených parametrech a při zvoleném průtoku paliva dosahuje palivový článek těchto hodnot:

- Pro ethanol:

Hustota výkonu článku $408,7 \text{ W/cm}^2$ při hustotě proudu $457,4 \text{ mA/cm}^2$ a napětí $0,894 \text{ V}$

Napětí a proud celé baterie je:

$$I_{Eth} = 823,4 \text{ A}$$

$$V_{Eth} = 107,2 \text{ V}$$

- Pro glycerin:

Hustota výkonu článku $459,5 \text{ W/cm}^2$ při hustotě proudu $525,2 \text{ mA/cm}^2$ a napětí $0,875 \text{ V}$

Napětí a proud celé baterie je:

$$I_{Gly} = 945,4 \text{ A}$$

$$V_{Gly} = 105 \text{ V}$$

Při zvoleném průtoku paliva je napětí článku téměř dvojnásobné oproti napětí při maximálním výkonu, z toho důvodu je vhodné provozovat článek při řádově nižších zatížení, než je maximální možné zatížení za účelem provozu s co největší účinností. Výhodou palivového článku oproti spalovacím motorům je zvyšování účinnosti při nižších zatížení, oproti tomu u spalovacích motorů účinnost se snížením zatížení klesá. V silniční dopravě motory často nepracují za maximálního výkonu, ale spíše při nižších výkonech, kde palivové články vynikají se svojí účinností.

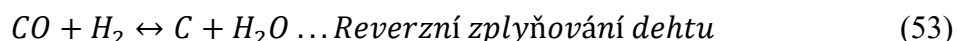
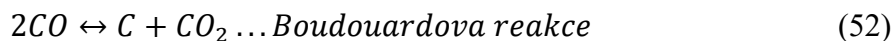
Navrhnutý systém má účinnost vyšší než ty nejdokonalejší spalovací motory používané v závodech Formule 1, kde účinnost motoru dosahuje hodnoty až 50% (25). Výhodou navrhnutého systému s turbínou jsou především delší servisní intervaly a spolehlivější provoz,

při dosažení vyšší účinnosti. Palivový článek nepotřebuje teoreticky žádný servis. Jediné, co potřebuje pravidelnou údržbu jsou ostatní zařízení systému.

Dalším důležitým parametrem je specifický výkon v kW/kg. Ten v modelu nebyl počítán, ovšem lze předpokládat, že je možné dosáhnout hmotnosti celého systému pod 200 kg, což by odpovídalo průměrné hmotnosti leteckého motoru Lycoming O-540 (14). Za předpokladu, že 70% hmotnosti systémů váží ostatní zařízení (mikroturbína, výměníky, pohonný elektromotor, čerpadla, měniče napětí,...), pak baterii palivových článků by neměla překročit hmotnost 80kg. Jeden článek o ploše 600 cm², pak nesmí vážit více než 220 g, což je celkem reálné hodnota.

6.3 Model reformingu

V případě použití uhlovodíkového paliva namísto čistého vodíku je nutný reforming, a to buď interní, který se odehrává přímo v palivovém článku anebo externí. Za případu použití lehkých uhlovodíkových paliv je vhodnější využít pouze vnitřní reforming paliva, a to z důvodu dodatečného chlazení palivového článku a zjednodušení celého systému. Ovšem u SOFC-H₂⁺ bylo zjištěno, že vnitřní reforming může zapříčinit usazování uhlíku na straně anody, což zapříčiňuje postupně snižování výkonu článku. Usazování uhlíku je popsáno těmito dvěma reakcemi.

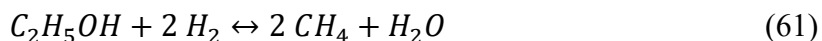
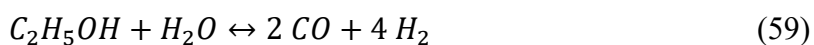
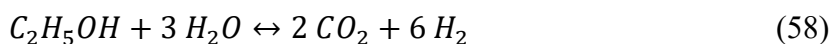
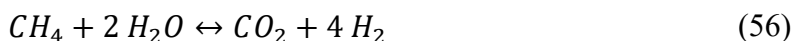
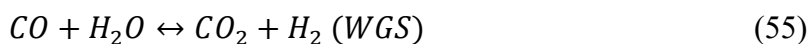
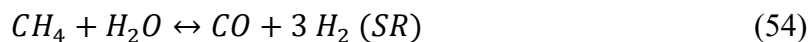


Velmi důležitým faktorem k zabránění vytváření uhlíku je množství vodních par ve směsi, tlak a teplota. Čím větší hodnotu nabývají tyto parametry, tím je menší šance na vytváření uhlíku, ovšem nadbytečné přidávání vody do směsi snižuje celkovou účinnost systému. Ve výpočtech se proto používá tzv. S/C faktor, který udává poměr molů páry k molům uhlíku v palivu.

Existuje mnoho druhů reformingu paliva. V systému byl vybrán tzv. steam reforming, a to kvůli nejvyšší účinnosti neboli největší výtěžitelnosti vodíku.

Výsledné složení směsi závisí na provozních parametrech jako teplota, složení vstupní směsi a tlak. V reálných reformátorech závisí také na druhu a hmotnosti zvoleného katalyzátoru či na postupu plnění prostoru reakční směsí. Jelikož dnešní moderní reaktory s velmi vhodně zvolenými katalyzátory přemění téměř vždy všechnu vstupující, tak je v této práci dále počítáno pouze složení směsi po dosažení chemické rovnováhy. Proto jedinými vstupními parametry je vstupní poměr pára/uhlík ($F_{S/C}$), teplota a tlak.

Reforming paliva se skládá z mnoha reakcí. Základní reakce jsou parní reforming (SR) a posun voda-plyn (WGS). Pro obě reakce je zapotřebí vody jako reaktantu. Reakční mechanismus pro reforming ethanolu je popsán těmito reakcemi:



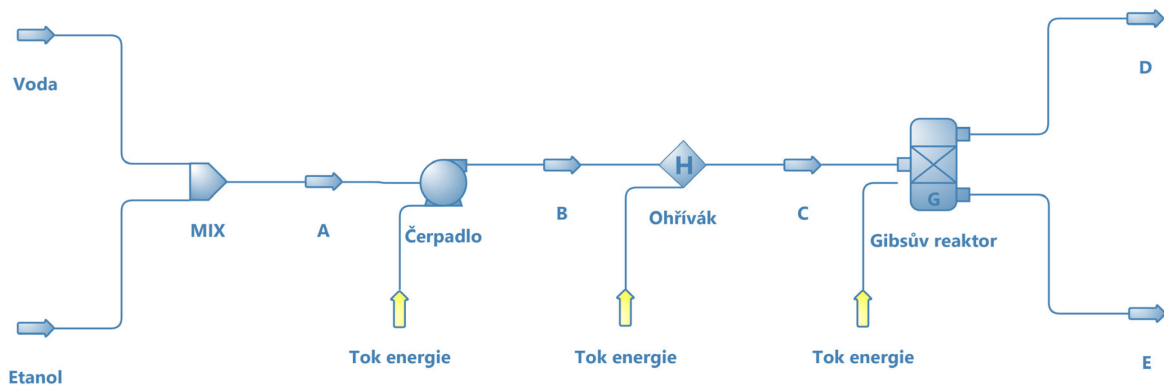
Složení směsi lze vypočítat dvěma způsoby. První možností je využít rovnovážného reaktoru. V rovnovážném reaktoru se specifikuje reakční mechanismus (soubor všech reakcí, které mohou v reaktoru proběhnout). Zároveň je nutné zvolit, jak se určí rovnovážná konstanta. Rovnovážná konstanta lze určit buď jako konstantu nezávislou na teplotě reakce, nebo je výpočet dán polynomem, nebo výpočet za pomoci polynomické rovnice nebo pomocí změny Gibbsovy energie. Další možností je využít Gibbsova reaktoru, který nebere v úvahu reakce, ale pouze vypočítává rovnovážné složení na základě snižování Gibbsovy energie při dané teplotě a tlaku.

V této práci bylo nejdříve zamýšleno s výpočtem rovnovážného reaktoru. Ovšem nakonec bylo použito Gibbsova reaktoru z důvodu přesnějších výsledků a rychlejšímu výpočtu. Důvod proč rovnovážný reaktor neukazoval reálné výsledky není znám, ale s velkou pravděpodobností jde o chybu v softwaru DWSIM. Z tohoto důvodu je zde jen pro názornost popsán výpočet rovnovážného reaktoru při reformingu metanu, která se skládá pouze z dvou reakcí parní reforming (SR) a posun voda-plyn (WGS).

- **Výsledná reformovaná směs**

Jak již bylo řečeno složení reformované směsi pro jednotlivá paliva (etanol a glycerin) bylo vypočteno v programu DWSIM při zvolených parametrech. Na obrázku 10 je znázorněn model

isotermického Gibbsova reaktoru, neboli reformátoru. K zjednodušení modelu je nejdříve voda smíchána s palivem. Tato směs je poté čerpadlem stlačena na požadovaný tlak, ohřáta na požadovanou teplotu a pak zreagována v Gibbsově reaktoru. Do modelu tak vstupují tři toky energie. Energie na pohon čerpadla, energie na ohřátí a vypaření jednotlivých složek a energie na endotermické reakce v Gibbsově reaktoru. Zatímco čerpadlo spotřebovává elektrickou energii, ohřívák a Gibbsov reaktor spotřebovávají tepelnou energii, kterou lze získat z odpadního tepla zařízení.

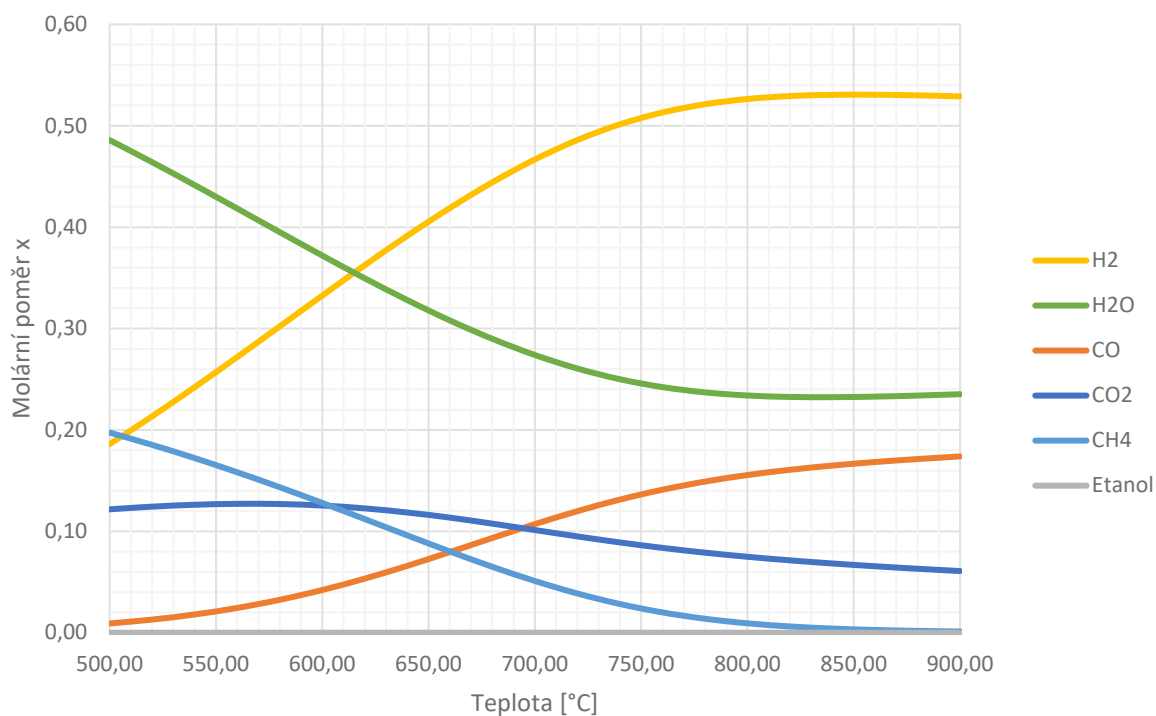


Obrázek 10 Model isotermického Gibbsova reaktoru v softwaru DWSIM

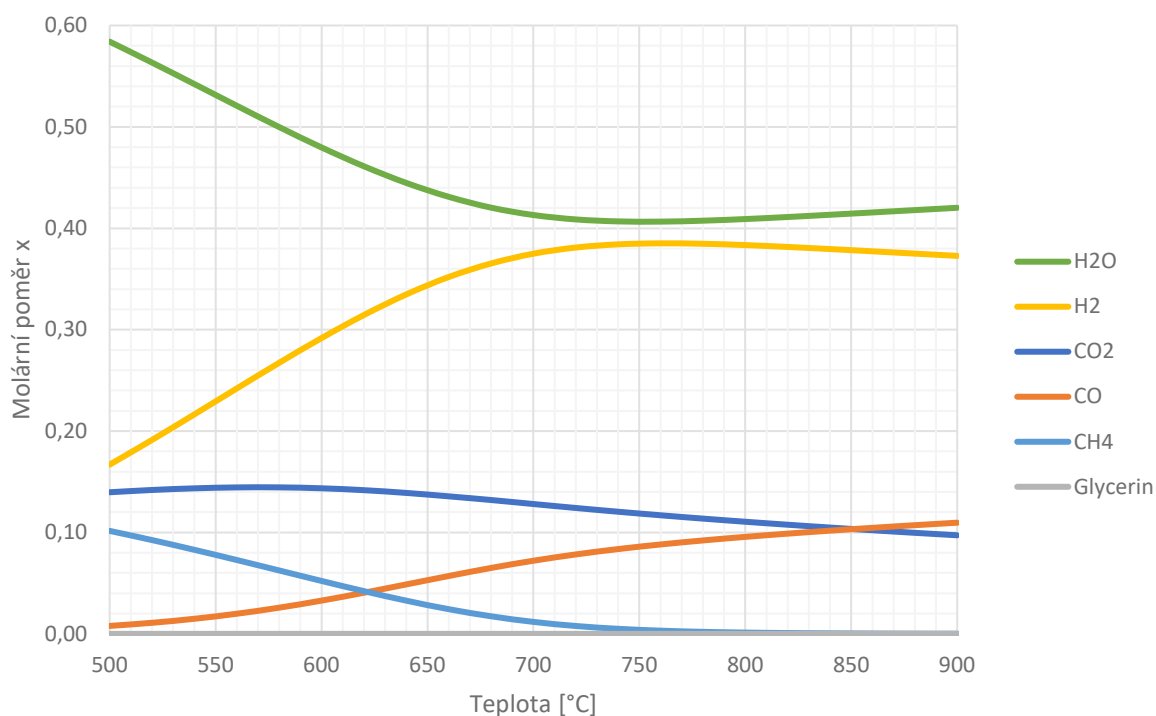
Výsledné složení směsi v závislosti na teplotě reaktoru je znázorněno v těchto grafech (Viz. Graf 8, Graf 9). Množství tepelné energie přivedené do reaktoru je zobrazeno v tomto grafu (Viz. Graf 10)

Reakce v reformátoru jsou endotermické. Teplo, které je potřeba dodat do reformátoru pro průběh reakce může být spočteno za pomoci této rovnice:

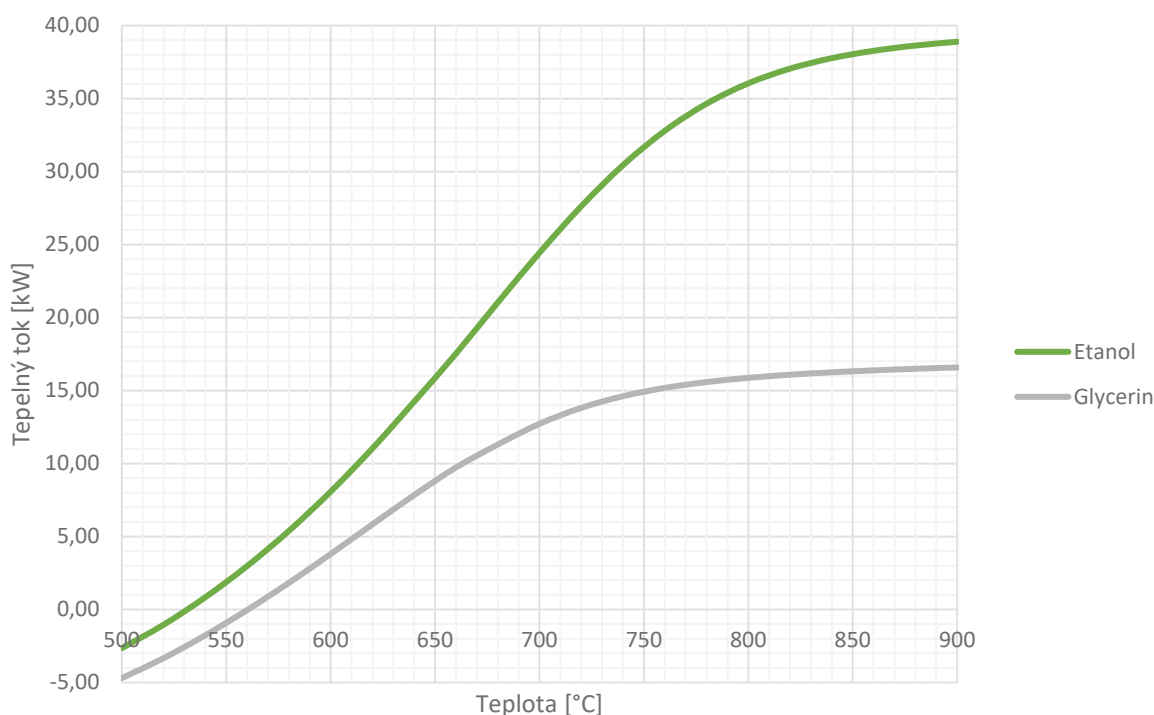
$$\begin{aligned} \dot{Q}_{Ref} = & \dot{n}_{H_2out} \times h_{H_2} + \dot{n}_{CO_2out} \times h_{CO_2} + \dot{n}_{COout} \times h_{CO} + \dot{n}_{CH_4out} \times h_{CH_4} \\ & + (\dot{n}_{H_2Oout} - \dot{n}_{H_2Oin}) \times h_{H_2O} + (\dot{n}_{pal,out} - \dot{n}_{pal,in}) \times h_{pal} \end{aligned} \quad (62)$$



Graf 8 Závislost složení reformované směsi etanolu a vody na teplotě při zvolených parametrech



Graf 9 Závislost složení reformované směsi glycerinu a vody na teplotě při zvolených parametrech



Graf 10 Teplo, které je potřeba dodat do reformátoru, aby reakce byla isotermická při různých teplotách reformátoru pro etanol a glycerin

- **Zhodnocení reformátoru**

Reformátor velmi ovlivňuje celkovou účinnost systému. V ideálním případě bude všechno palivo zreformováno za vzniku pouze vodíku a oxidu uhličitého či případně vody. Čím vyšší je zisk vodíku z reformátoru tím více vodíku zareaguje na palivovém článku, čímž se zvýší účinnost systému, jelikož palivový článek je účinnější než turbína. Jednou z možností, jak zvýšit celkový zisk vodíku z reformátoru je odebrání oxidu uhličitého z reformátoru, čímž se zvýší koncentrace ostatních reagujících složek v reformátoru. Tento systém je velmi složitý a zatím v praktickém uplatnění těžko použitelný.

V modelu pracuje reformátor při teplotě 700°C. Jelikož není modelován vnitřní reforming na palivovém článku, lze předpokládat, že na palivovém článku zareaguje více vodíku, než je vypočteno. Tato hypotéza je dána tím, že reakcí vodíku na anodě se zvýší koncentrace oxidu uhelnatého na anodě, který může dále zareagovat s přítomnou vodou podle WGS reakce za vzniku oxidu uhličitého a vodíku.

6.4 Model mikroturbíny a tepelného oběhu

Mikroturbíny jsou v podstatě kompaktní plynové turbíny generující elektrický proud. Vyvinuly se z turbodmychadel velkých nákladních automobilů nebo z pomocných motorových jednotek (APU) v letadlech. Obvykle mají výkon od 20 do 350 kW a slouží převážně k decentralizované výrobě elektrické energie.

Nejdůležitějšími součástmi mikroturbíny je kompresor, turbína, generátor, výměník tepla a ložiska. Mikroturbíny pracují za velmi vysokých otáček a teplot, díky tomu jsou kladeny vysoké nároky na všechna části zařízení. Srdcem turbíny je celek turbína-kompresor, běžně spojený jednou hřídelí.

Generátorem elektrické energie je vysokootáčkový synchronní generátor s permanentními magnety, pracující jako generátor i jako motor. V jakém módu generátor pracuje je dáno směrem krouticího momentu.

Mikroturbíny běžně fungují jako samostatný zdroj energie v této práci fungují jako doplněk k zvýšení účinnosti systému a k využití nevyužité energie v palivu.

6.4.1 Tepelný oběh

Braytonův cyklus je ideální tepelný oběh popisující práci plynové turbíny. Sestává se z těchto vratných změn. 1. isoentropická komprese 2. isobarický ohřev 3. isoentropická expanze 4. isobarický odvod tepla. V modelu je použit neideální braytonův cyklus s regenerací tepla. Kdy se část odpadního tepla využívá k ohřevu stlačeného vzduchu a paliva.

Navrhnutý model v programu DWSIM je vcelku komplikovaný. Skládá se ze všech zařízení popsaných na úvodu této kapitoly, jelikož všechna mají vliv na tepelný oběh.

Správný výběr termodynamického modelu pro simulaci tepelného oběhu je naprosto nezbytný pro dosažení přesných výsledků. Za tímto účelem byl model rozdělen do dvou částí. První částí je část s palivovou směsí před reformátorem. Jelikož voda, ethanol a glycerin jsou silně polární látky, byl pro ně vybrán NRTL (Non-random two-liquid model) termodynamický model. Zbytek oběhu byl vymodelován pomocí SRK (Soave-Redlich-Kwong) termodynamického modelu, jelikož se jedná o především nepolární látky.

- **Mikroturbína**

Mikroturbína, tedy kompresor a turbína, je v modelu vymodelována pomocí dvou bloků „Turbína“ a „Kompresor“. Oba dva bloky počítají s adiabatickou kompresí, expanzí s danou

adiabatickou účinností a výstupním tlakem. Nebylo zohledněno, že turbína a kompresor musí pracovat při stejných otáčkách.

Výkon turbíny a příkon kompresoru při daných parametrech:

Pro etanol:

$$P_{T,Eth} = 35748 \text{ W}$$

$$Pp_{Kom,Eth} = 15524 \text{ W}$$

Pro glycerin:

$$P_{T,Gly} = 43954 \text{ W}$$

$$Pp_{Kom,Gly} = 18685 \text{ W}$$

6.4.2 Model ostatních zařízení v systému

- **Nádrže**

Nádrže nemají vliv na model tepelného oběhu. Jediné, co je třeba zajistit je, aby množství zkondenzované vody bylo větší než množství vody zkonsumované.

Množství zkondenzované vody udává vývod z bloku Kondenzátor s názvem kondenzát. Množství zkondenzované vody závisí na nastavené teplotě chladiče. Ta je nastavena na teplotu 45°C.

- **Čerpadlo**

Palivové a vodní čerpadlo je v modelu nahrazeno jedním čerpadlem.

$$\Delta p_{\check{c}} = p_{\check{c}} - p_A = 406\,000 - 101\,325 = 304\,675 \text{ Pa} \dots \text{přetlak}$$

$$Qv_{\check{c},Eth} = 1,73096 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s} \dots \text{průtok získaný z modelu DWSIM pro etanol}$$

Ve výpočtech je počítáno s vodorovným potrubím.

Potřebný příkon čerpadla se poté vypočítá touto rovnicí:

$$Pp_{\check{c},Eth} = \frac{\Delta p_{\check{c}} \times Qv_{\check{c}}}{\mu_{\check{c}} \times 1000} = \frac{304\,675 \times 1,73096 \times 10^{-5}}{0,75} = 7 \text{ [W]} \quad (63)$$

Tato hodnota odpovídá i hodnotě získané z modelu v DWSIM pro ethanol jako palivo, pro glycerin je výkon čerpadla 9 W.

- **Vratné dmychadlo**

Elektrické vratné dmyhadlo je nahrazeno v modelu blokem „SPLT-01“. Tento blok pouze rozdělí tok do dvou toků na základě daného poměru. Nevypočítává tak příkon zařízení dmyhadla. Ve výpočtech tak bude počítáno s odhadnutým příkonem $P_{pVD} = 50 [W]$.

- **Tepelné výměníky**

Tepelné výměníky slouží k výměně tepla mezi dvěma soustavami. Díky tomu jsou tak schopny zvyšovat účinnost celého systému pomocí využití odpadního tepla. V této práci jsou použity pouze protiproudé výměníky.

Množství převedeného tepla výměníkem je dáno určením efektivita. V této práci není efektivita tepelných výměníků a tlakové ztráty počítány na základě geometrie výměníků, ale jsou odhadnuty.

Efektivita udává poměr skutečného tepelného toku k maximálnímu možnému tepelnému toku.

$$\epsilon = \frac{\dot{Q}}{\dot{Q}_{max}} \quad (64)$$

Maximální možný tepelný tok je poté dán touto rovnicí.

$$\dot{Q}_{max} = (\dot{n} \times c)_{min} \times (T_{T,IN} - T_{S,IN}) \quad (65)$$

Kde $(\dot{n} \times c)_{min}$ značí celkovou tepelnou kapacitu. Je důležité rozhodnout, jaká tekutina má nižší celkovou tepelnou kapacitu. Jelikož tekutina s nižší celkovou kapacitou odevzdává nebo přijímá teplo rychleji než druhá, tak se její teplota v ideálním stavu vyrovná teplotě druhé látky. Tato tekutina se pak tedy označí jako tekutina minimální.

Když je známá efektivita, lze pak vypočítat skutečný tepelný tok a z něj poté výstupní teploty.

I když zpočátku bylo předpokládáno výpočet výměníku tímto způsobem. Nakonec většina výměníku byla nahrazena pro zjednodušení modelu dvěma propojenými chladiči/ohříváky, které mají stejné tepelné toky. V modelu byly použity pouze chladičí bloky, jelikož ohřívací bloky občas zpomalovaly z neznámého důvodu výpočet. Ohřívací bloky tak byly nahrazeny chladičími se záporným tepelným tokem.

Výměník 1:

Výměník 1 slouží k ochlazení směsi vycházející z reformátoru na provozní teplotu palivového článku. Teplo je využito k přehřátí palivové směsi.

V modelu je tento výměník nahrazen dvěma chladícími bloky propojenými specifikačním blokem, který nastavuje stejnou hodnotu tepelných toků. Při daných parametrech a při ethanolu jako palivu je na ochlazení zreformované směsi o 100°C třeba odvést 4,33 kW tepelného toku, což ohřeje palivovou směs o 57,7°C.

Tyto hodnoty poskytl výpočetní model v programu DWSIM.

Výměník 2:

Výměník 2 slouží k přehřátí palivové směsi vstupující do reformátoru na teplotu o 50°C vyšší než je teplota reformátoru. Tento blok je řízen specifikačním blokem, který nastavuje výchozí teplotu palivové směsi.

Tento výměník není v modelu nahrazen propojenými chladícími bloky, jelikož je třeba hlídat aby efektivita výměníku byla v reálných hodnotách. Při daných parametrech a při ethanolu jako palivu je na ohřátí palivové směsi na teplotu 750°C třeba odvést 24,4 kW tepelného toku ze spalin, čímž se ochladí spaliny z 1213°C na 1052°C.

Hodnota efektivit tepelného výměníku je 53 %, což je reálná hodnota.

Tyto hodnoty poskytl výpočetní model v programu DWSIM.

Výparník

Výparník slouží k přehřátí a k odpaření palivové směsi vstupující do reformátoru. Výparník je zařazen za turbínou, tudíž zpětně využívá odpadní teplo. V modelu je řízena jeho výstupní teplota spalinové směsi pomocí kontrolního bloku tak, aby teplota spalin vstupujících do turbíny byla pod teplotou 900°C.

Tento výměník není v modelu nahrazen propojenými chladícími bloky. Při daných parametrech a při ethanolu jako palivu je třeba ohřát palivovou směs z teploty 72°C na teplotu 136°C, aby teplota v turbíně nepřesáhla stanovenou hodnotu. Tím je znovu využito 29,3 kW tepelného toku ze spalin, čímž se ochladí spaliny odcházející z turbíny z teploty 649°C na 432°C.

Hodnota efektivit tepelného výměníku je 59 %, což je reálná hodnota.

Tyto hodnoty poskytl výpočetní model v programu DWSIM.

Rekuperační výměník

V modelu není využito rekuperačního výměníku. Jelikož vzduch z kompresoru slouží zároveň k chlazení palivového článku a hodnota součinitele přebytku vzduchu je stále vyšší než 1.

Pokud by hodnota součinitele přebytku klesla pod hodnotu 1 a došlo by ke vzniku bohaté směsi, zapojí se rekuperační výměník. Tím se ohřeje vzduch, čímž se zvýší nároky na průtok vzduchu skrz palivový článek k jeho dostatečnému ochlazení. Rekuperační výměník tedy slouží především k náběhu o odstavení zařízení.

Blok chlazení palivového článku a blok nastavení průtoku

Tyto dva bloky, jak již bylo nastíněno u rekuperačního výměníku slouží zaprvé k chlazení palivového článku a zároveň slouží k nastavení molárního toku vzduchu. Prvním blokem je „Chlazení palivového článku“. Na tomto bloku je z výpočtu palivového článku nastaven tepelný tok chladiče na stejnou hodnotu jako teplo generované palivovým článkem (Viz. Rovnice (24)) Následně pomocí bloku „Nastavení průtoku“ je nastavován molární tok vzduchu tak, aby výstupní teplota z bloku byla stejná jako teplota palivového článku a zároveň, aby jeho tepelný tok byl nulový. Jelikož se nepodařilo vložit výpočet palivového článku přímo do programu DWSIM, je třeba provést ručně několik iterací. Což znamená upravit molární tok ve výpočtu palivového článku a následně upravit tepelný tok na chladičím bloku palivového článku v DWSIM. Potom je třeba spustit kontrolní blok „Tok vzduchu“, který nastaví hodnotu molárního toku vzduchu podle daných podmínek. Tento molární tok se znovu vloží to výpočtu palivového článku a celý výpočet se opakuje.

Chladič

Tento blok slouží k ochlazení spalin vystupujících z výparníku. Spaliny jsou v chladiči ochlazovány na teplotu 45°C. Tím je dán tepelný tok chladiče o hodnotě 84.1 kW. Toto odpadní teplo se dá dodatečně využít.

Ohřev reformátoru

Ohřev reformátoru je v modelu proveden pomocí chladičím bloku před turbínou. Teplo nutné pro zachování stálé teploty na reformátoru je přivedeno z chladičím bloku „Ohřev reformátoru“, jehož hodnota tepelného toku je nastavena pomocí specifikačního bloku na stejnou hodnotu jako tok energie do reformátoru.

- **Směšovač**

Směšovač „Mix“ v modelu slouží k spojení dvou toků. Pro model směšovače není použito modelu isobarického, adiabatického směšování. Jakým způsobem výpočetní program počítá míchání dvou směsí není znám, ale výsledné hodnoty jsou odpovídající.

- **Katalytický hořák**

Katalytické spalování v poslední době získává spoustu pozornosti, jelikož má schopnost snížit škodlivé látky na úroveň mnohem nižší, než tomu je možné u jiných metod spalování. Palivo se důkladně smísí se vzduchem před vstupem do katalyzátoru. V katalyzátoru potom směs zoxiduje na CO_2 a H_2O a odevzdá tepelnou energii

Katalytické spalování je chemický řízený děj nazývaný oxidace, při kterém se uvolňuje teplo. Palivo se při přístupu kyslíku rozkládá na jiné látky (CO_2 , H_2O a další). Tento proces probíhá i při pokojových podmínkách, je možné ho urychlit pomocí zvýšené teploty a tlaku anebo pomocí využití katalyzátoru.

Další výhodou katalytického spalování vůči běžným hořákům je, že i nepatrné množství látek na povrchu katalyzátoru zoxiduje. Zatímco u běžného hořáku by kvůli velmi chudé směsi nedošlo k vzniku plamene a palivo by tak nezoxidovalo.

V modelu je použito adiabatického konverzního reaktoru, v kterém zreagují všechny nezoxidované složky (oxid uhelnatý, metan, palivo, vodík) spolu s kyslíkem na oxid uhličitý a vodu.

- **Kondenzátor**

Blok kondenzátoru slouží k výpočtu množství zkondenzované vody. Toto množství vody musí být vyšší než přítok vody do oběhu.

Při daných parametrech a při ethanolu jako palivu je výtok kondenzátu 0.78 mol/s. Tato hodnota je vyšší než přítok vody do systému 0.525 mol/s.

6.5 Výpočet celkové účinnosti systému

Elektrická účinnost zařízení udává, kolik procent z chemické energie paliva bylo převedeno na elektrickou energii, zatímco celková účinnost zařízení bere v potaz i využití odpadního tepla na výhřev. Jelikož v dopravě se nepředpokládá nějaké velké využití odpadního tepla, byla počítána pouze elektrická účinnost zařízení.

Chemická energie paliva může být popsána několika systémy, což může mít za následek rozdílné hodnoty účinností. V této práci se bude množství získané energie porovnávat k výhřevnosti paliva. Výhřevnost paliva udává, kolik energie se uvolní spálením 1 mol látky za předpokladu, že měrné skupenské teplo páry odchází nevyužité spolu se spalinami.

Účinnost celého systému lze pak popsat touto rovnicí.

$$\eta_{Sys} = ((P_{turbína} - P_{p_{kompresor}}) \times \eta_{MECH} \times \eta_{GEN} \times \eta_{INV} + P_{SOFC\ H+} \times \eta_{INV} - P_{p_{\zeta}} - P_{p_{VD}}) / (q_{n,Pal} \times \dot{n}_{Pal}) \quad (66)$$

Při zvolených parametrech nabývá celková účinnost systému těchto hodnot:

Pro ethanol:

$$\eta_{Sys, Eth} = ((35748 - 15524) \times 0.995 \times 0.97 \times 0.965 + 88272 \times 0.965 - 7 - 50) / (1236050 \times 0.15) = 56,07\%$$

Pro glycerin:

$$\eta_{Sys, Gly} = ((43954 - 18685) \times 0.995 \times 0.97 \times 0.965 + 99242 \times 0.965 - 9 - 50) / (1478900 \times 0.15) = 53.75 \%$$

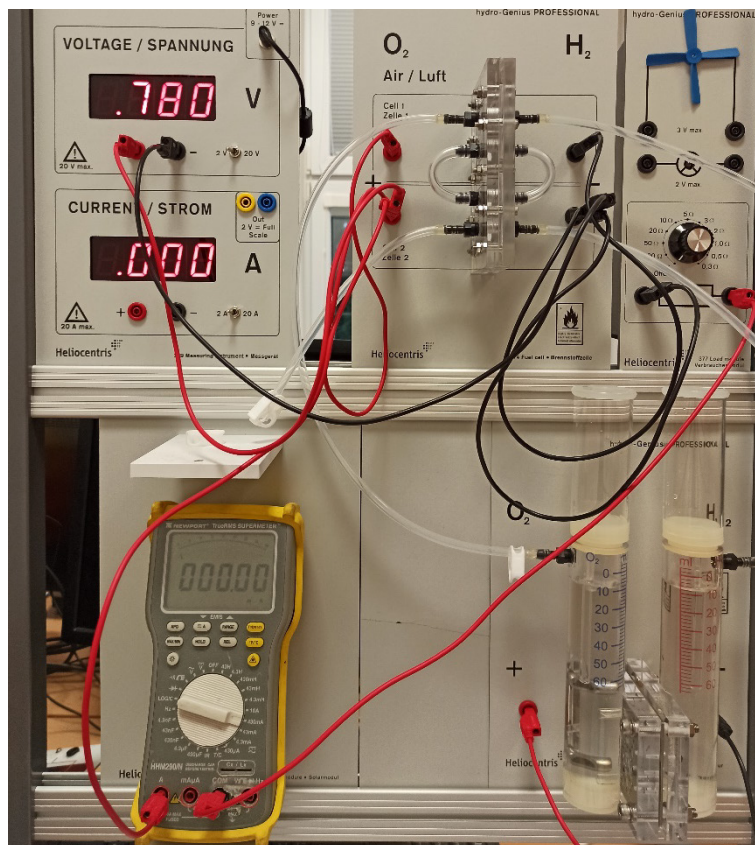
7 MĚŘENÍ NA PEMFC

Měření bylo prováděno na výukové sadě FuelCell Professional značky Heliocentris. Součástí modelu jsou dva PEM palivové články, elektrolyzér s nádobkami na destilovanou vodu, potenciometr, voltmetr, ampérmetr a další příslušenství. Součástí modelu je i fotovoltaický článek s lampou, který byl nahrazen laboratorním zdrojem a nefunkční ampérmetr z výukové sady byl nahrazen multimetrem Newport TrueRMS HHM290/N. Na obrázku 11 je vyobrazeno zapojení výukové sady při měření vlastností palivového článku.

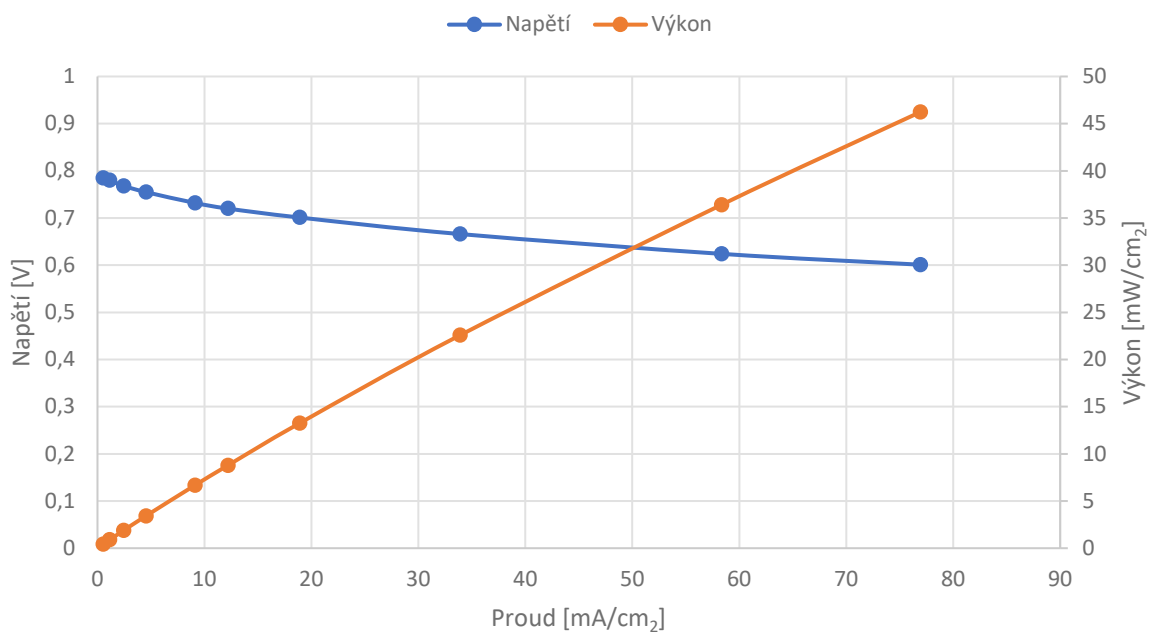
I když se jedná o rozdílný druh palivového článku než SOFC, lze i tak pomocí nich názorně ukázat princip fungování palivového článku. Cílem měření prováděných na tomto systému bylo zaprvé vytvořit charakteristický U-i, p-i diagram palivového článku a zadruhé naměřit a vypočítat účinnost přeměny vodíku na elektrickou energii.

Detailní popis postupu měření a výpočtu je popsán v Příloze B. Zde jsou prezentovány pouze výsledky měření.

Prvním cílem měření bylo vytvořit charakteristickou křivku palivového článku, tzn. závislost napětí případně i výkonové hustoty na proudové hustotě. Tato charakteristická křivka byla vytvořena díky změně velikosti odporu připojeného k palivovému článku. Výsledkem tohoto měření je graf 11.



Obrázek 11 Zapojení PEM palivového článku s elektrolyzérem, odporovým zatížením, voltmetrem a ampérmetrem



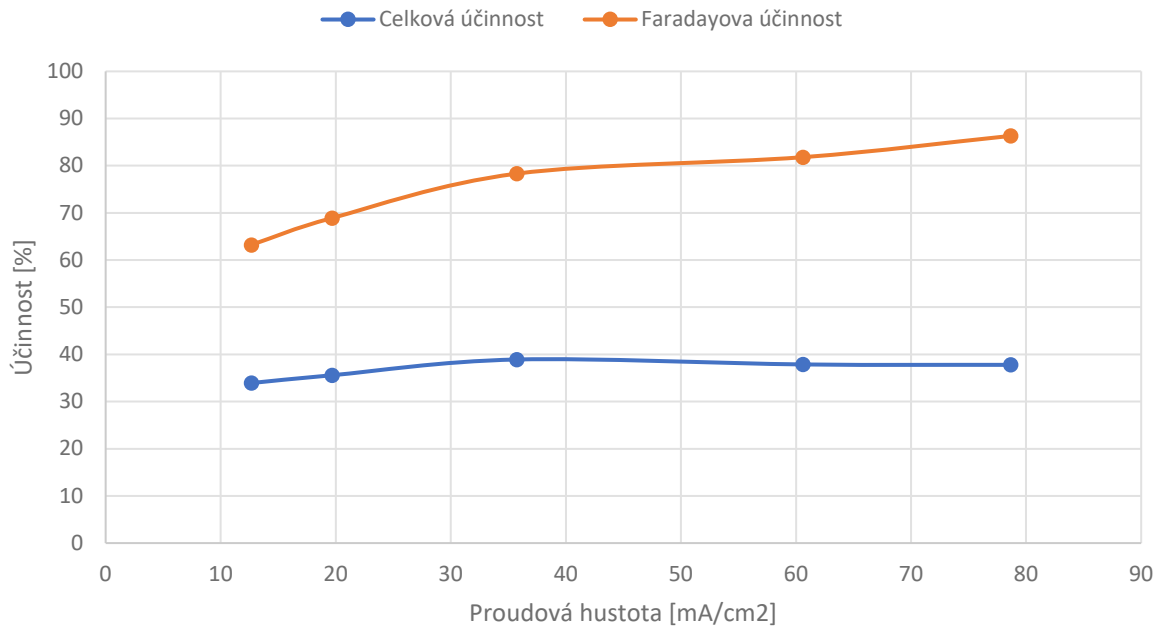
Graf 11 Naměřený charakteristický graf PEM palivového článku firmy Heliocentris

Z grafu lze vyčíst, že proudová hustota dosahuje velmi nízkých hodnot, zároveň graf není ukončen a není zřejmé kam bude pokračovat. Nízké hodnoty proudové hustoty jsou dány tím, že se jedná o učební pomůcku, jejíž cílem není dosahovat co nejlepších parametrů. Nedokončení grafu je pak dáno limitovaným nastavením potenciometru, kde nejnižší hodnota odporu byla 0.3 ohm. I když by bylo velmi zajímavé znázornit pokračování grafu, tak i z tohoto grafu lze vyčíst základní složky napěťových ztrát na článku. Nelineární průběh na začátku grafu je dán především aktivačními ztrátami, křivka napětí se následně srovnává až je téměř lineární, v této části pak hrají především roli odporové ztráty napětí na elektrolytu, koncentrační ztráty napětí nelze z grafu vyčíst z již zmíněného důvodu, tedy nepokračování grafu.

Druhým cílem měření bylo zjistit termodynamickou a Faradaickou účinnost palivového článku při různých zatížení. Faradaická účinnost (neboli U_f – stupeň využití paliva) je dána jako poměr mezi teoretickou spotřebou vodíku a skutečnou. Celková termodynamická účinnost udává poměr mezi skutečně získanou elektrickou energií a maximální teoretickou energií (spalné teplo), která lze získat z vodíku. Graf 12 zobrazuje obě účinnosti v závislosti na proudové hustotě. Termodynamická účinnost by měla klesat se zatížením podobně jako napětí na předchozím grafu, ovšem jelikož stupeň využití paliva stoupá se zatížením, neklesá celková účinnost v celém průběhu, ale naopak nabírá největší hodnoty při proudové hustotě okolo 35 mA/cm².

Palivový článek vykazuje velmi nízké hustoty výkonů a účinností. Maximální účinnost okolo 40 % je velmi nízká, a to zvláště pro PEM palivové články. V praktickém použití je tento článek nepoužitelný, ovšem to lze předpokládat, jelikož se jedná o výukovou sadu. Zajímavé bylo zjištění, že celková účinnost se zatížením na počátku rostla. I přes korekci hodnot odečtením úniků vzniklých netěsností soustavy s vyšším zatížením stoupá stupeň využití paliva. Snížení stupně využití paliva je dáno těmito třemi důvody (26):

- Únik paliva
- Chemická reakce mezi vodíkem a kyslíkem na katalyzátoru (katalytické spalování)
- Vedlejší nežádoucí elektrochemické reakce



Graf 12 Naměřená celková účinnost a Faradayova účinnost na PEMFC firmy Heliocentris

8 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo představit problematiku palivových článků s pevným elektrolytem (SOFC), popsat princip fungování a konstrukci článků. Vedle palivového článku si práce kladla za cíl specifikovat vlastnosti paliv vhodných na použití v palivových člancích a přiblížit jednotlivé metody úpravy paliv jako je reformování. Dále tato práce chtěla porovnat tento druh palivových článků s konvenčními tepelnými stroji z hlediska účinnosti přeměny chemické energie uložené v palivu, a poukázat na to, že se tak jedná o jejich možnou budoucí náhradu. Vyšší účinnost měla být následně podložena pomocí výpočtu.

V první části práce byly nejprve představeny palivové články jako takové, jejich princip, druhy palivových článků. Zároveň zde byly popsány základní parametry palivových článků a postup při jejich dimenzování. Druhá část této práce se zabývá jenom palivovými články s keramickým elektrolytem (SOFC), jednotlivými vrstvami a jejich technickými požadavky. Třetí část této práce se zabývá popisem vhodných paliv do palivových článků a jejich úpravou a zpracováním. Součástí této kapitoly je také krátký úvod do biopaliv. Následující kapitola poukazuje na požadavky kladené na palivové články sloužící jako pohonné jednotky v dopravních prostředcích. Další kapitola stručně popisuje termomechanické problémy a ukazuje výhody a nevýhody provozování palivových článků za nižších teplot. Šestá kapitola je jednou z hlavních kapitol této práce, jelikož se zabývá návrhem a výpočtem efektivního řešení generujícího

elektrickou energii. Součástí tohoto výpočtu je výpočet napěťových ztrát na palivovém článku, výpočet reformátoru a výpočet tepelného oběhu s mikro-plynovou turbínou. Na závěr je v práci naměřena charakteristická křivka PEM palivového článku z výukové sady FuelCell Professional značky Heliocentris.

Navržený palivový článek v této bakalářské práci se skládá z 360 článků zapojených do tří baterií paralelně. Každý článek má plochu 600 cm². Provozní teplota palivového článku je 600°C a tlak plynů na elektrodách je 396 kPa. Před palivovým článkem je reformátor paliva pracující při teplotě 700°C. Zvoleným palivem je etanol a glycerin, kteří spolu s vodou tvoří směs vstupující do reformátoru. Elektrolyt palivového článku o tloušťce 12 μm je z materiálu BZCY, tento materiál dosahuje nízké rezistivity i při nízkých teplotách. Anoda palivového článku o tloušťce 500 μm je z materiálu NiO-BZCY. Katoda palivového článku o tloušťce 50 μm je z materiálu BFSBiO_{0,3} s trojnou vodivostí, čímž je dosaženo zvětšení plochy TFB, což má za následek zvýšení hustoty výkonu. Takto navržený palivový článek při daných parametrech dosahuje maximální výkonové hustoty 0.871 W/cm² s etanolem, což při daných rozměrech dává maximální výkon článku okolo 188 kW. Z důvodu nižší účinnosti při provozování článku při vyšších zatížení se nepočítá s tím, že by článek pracoval s tímto výkonem. Při zvoleném toku paliva 0.15 mol/s dosahuje palivový článek s ethanolem výkonu 88,3 kW a s glycerinem 99,2 kW. Za tohoto zatížení dosahuje samotný článek účinnosti 69,8 % s etanolem a 68,3 % s glycerinem. Navržený hybridní systém s plynovou turbínou dosahuje při tomto zatížení účinnosti 56,1 % s etanolem a 53,8 % s glycerinem. Rozdíl mezi hodnotami při použití etanolu a glycerinu je dán především vyšší výhřevností glycerinu. Palivový článek tak pracuje s nižší účinností, což následně snižuje i účinnost celého systému. Výkon celého zařízení je tak 104 kW s etanolem a 119.3 kW s glycerinem. Tento výkon je nižší než maximální výkon motorů MAN D2066 a Lycoming O-540, které byly využity k volbě rozměrů palivového článku. Lze však předpokládat, že tyto motory jen málokdy běží na svůj maximální výkon, a proto je mnohem vhodnější navrhnout zařízení tak, aby článek dosahoval vysoké účinnosti za běžného provozního zatížení a při maximálním zatížení podobné účinnosti jako motory MAN a Lycoming. Čímž pak není zařízení zbytečně naddimenzováno a lze tak zvolit kompaktnější a levnější jednotku. Jelikož vysoké výkony jsou většinou požadovány pouze na krátký časový úsek, bylo by vhodné spojit palivový článek spolu se superkapacitory nebo akumulátorem, tím lze dosáhnout vysokých výkonů za vynikající účinnosti.

Navržená jednotka tak splňuje stanovené cíle. Převyšuje účinnost dosavadních pohonných jednotek, lze předpokládat delší servisní intervaly a menší poruchovost. S největší pravděpodobností je možné postavit toto zařízení tak, aby specifický výkon odpovídal používaným pohonným jednotkám. Praktické použití palivových článků je především omezeno jejich cenou. Tato práce se sice přímo nezaobírala návrhem reálného zařízení s kalkulací ceny, ale podstupovala takové kroky, které vedou ke snížení výrobní ceny palivového článku. Mezi tyto kroky patří například provozování za nižších teplot, používání kovových materiálů a nepřítomnost drahých kovů jako platina.

Výpočty v této práci jsou pouze teoretické a zaměřené především na samostatný výpočet elektrochemických reakcí v palivovém článku a tím vznikajících napěťových ztrát. Bylo by vhodné dále pokračovat ve vylepšení celého tepelného oběhu a v přímém vložení výpočtu palivového článku do výpočtu tepelného oběhu. Nejlépe vytvořit program palivového článku v Pythonu, který by se vložil do simulačního programu DWSIM. V tepelném oběhu by bylo vhodné především propojit turbínu s kompresorem a vytvořit nové výpočty tepelných výměníků a vyladit tepelný oběh na co největší účinnost. I když celková účinnost systému je u obou paliv nad 50 %, v jiných pracích navrhli lepší tepelné oběhy, kde celková účinnost dosahovala i více než neuvěřitelných 60% (24).

Zároveň by se dalo v této práci pokračovat v konstrukci 3D modelu celého zařízení a ve výpočtu proudění tekutin a upravit ustálený 1D model palivového článku a reformátoru na trojrozměrný model. V návrhu palivového článku a dalších zařízení odstranit jednotlivá zjednodušení, tak aby výpočet ještě více odpovídal skutečnosti. Mnoho hodnot při výpočtu palivového článku je nastaveno tak, aby jeho charakteristická křivka odpovídala naměřeným datům, proto dalším velmi důležitým krokem je postavit samostatný palivový článek a provést na něm měření a podle nich upravit konstanty použité v elektrochemickém modelu článku.

Vývoj palivových článků se v dnešní době ubírá především směrem vytváření nových lepších materiálů, díky kterým lze dosahovat nižších ztrát, které jsou chemicky kompatibilní s okolními materiály a odolávají tak lépe tepelným gradientům. Zároveň se ovšem vývoj čím dál více zaměřuje na samotnou cenu výroby článků, jelikož to je jeden z nejzásadnějších parametrů pro jejich praktické využití. Jedním směrem vývoje palivových článků je používání běžných levných ocelí na jejich konstrukci. Firma Ceres proto vyvinula SOFC (27) pracující za nízkých teplot, kdy převážná většina konstrukce článků je tvořena z široce dostupných materiálů.

Vytvořili tak levné a robustní řešení, které se možná v budoucnu ukáže jako správná cesta k využití článků v dopravě.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- (1) RITCHIE, Hannah. *Energy Production and Consumption* [online]. [cit. 2021-01-04]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption>
- (2) O'HAYRE, Ryan et al. *Fuel Cell Fundamentals* [online]. 3rd ed. Hoboken, NJ, USA: Wiley, 2016 [cit. 2020-01-26]. ISBN 9781119191766. DOI: 10.1002/9781119191766.
- (3) PORŠ, Zdeněk. *Palivové články* [online]. Ústav Jaderného Výzkumu Řež, 2002 [cit. 2020-01-26]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/edee/content/file/vzdelavani/palivove-clanky.pdf>
- (4) HIRSCHENHOFER, J.H. et al. *Fuel Cell Handbook*. 5th Edition. Parsons Corporation, 2000. U.S. Department of Energy.
- (5) KAUR, Gurbinder. *Solid Oxide Fuel Cell Components* [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [cit. 2020-01-27]. ISBN 978-3-319-25596-5. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-319-25598-9
- (6) KIM, Junyoung et al. Triple-Conducting Layered Perovskites as Cathode Materials for Proton-Conducting Solid Oxide Fuel Cells. *ChemSusChem* [online]. 2014, 7(10), 2811-2815 [cit. 2021-01-03]. ISSN 18645631. Dostupné z: doi:10.1002/cssc.201402351
- (7) XIA, Yunpeng et al. A novel cobalt-free cathode with triple-conduction for proton-conducting solid oxide fuel cells with unprecedented performance. *Journal of Materials Chemistry A* [online]. 2019, 7(27), 16136-16148 [cit. 2020-11-23]. ISSN 2050-7488. Dostupné z: doi:10.1039/C9TA02449B
- (8) *Final energy consumption in Europe by mode of transport* [online]. [cit. 2021-01-04]. Dostupné z: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/transport-final-energy-consumption-by-mode/assessment-10>
- (9) ALALWAN, Hayder A., Alaa H. ALMINSHID a Haydar A.S. ALJAAFARI. Promising evolution of biofuel generations. Subject review. *Renewable Energy Focus* [online]. 2019, 28, 127-139 [cit. 2021-01-06]. ISSN 17550084. Dostupné z: doi:10.1016/j.ref.2018.12.006
- (10) *DIRECTIVE 2009/30/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL*. In: . 2009. Dostupné také z: <http://data.europa.eu/eli/dir/2009/30/2016-06-10>
- (11) ZUBARYEVA, C. et al. *Driving and parking patterns of European car drivers: A mobility survey*. Luxembourg: Publications Office of the EU, 2012. ISBN 978-92-79-27738-2.
- (12) *Hyundai NEXO* [online]. [cit. 2021-01-04]. Dostupné z: <https://www.hyundai.de/modelle/nexo/>
- (13) BROUWER, Jack. Hybrid Gas Turbine Fuel Cell Systems. DENNIS, Richard. *The Gas Turbine Handbook*, "Richard A. Dennis. DOE/NETL-2006/1230. Morgantown, West Virginia: U.S. Department of Energy, 2006, s. 127-163.
- (14) *O-540, IO-540 Series Operator's Manual*. 4th Edition. PA, USA: Lycoming, 2006.

- (15) *MAN engines for buses and special-purpose vehicles* [online]. [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://www.engines.man.eu/global/en/on-road/buses-and-special-vehicles/product-range/Product-Range.html>
- (16) ERICKSON, G. L. THE DEVELOPMENT AND APPLICATION OF CMSX-10. *Superalloys 1996*. **1996**, 35-44.
- (17) PETŘÍKOVÁ, Markéta a Pavel KRYŠTŮFEK. *Tabulky a diagramy pro termodynamiku*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2016. ISBN 978-80-7494-272-3.
- (18) LINSTROM, P. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database 69* [online]. National Institute of Standards and Technology, 1997 [cit. 2021-01-04].
- (19) *Dortmund Data Bank: Heat of Vaporization of Water* [online]. DDBST GmbH [cit. 2021-01-04]. Dostupné z: http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/HVP_C174.php
- (20) BAVARIAN, Mona a Masoud SOROUGH. Mathematical modeling and steady-state analysis of a proton-conducting solid oxide fuel cell. *Journal of Process Control* [online]. 2012, **22**(8), 1521-1530 [cit. 2020-11-22]. ISSN 09591524. Dostupné z: doi:10.1016/j.jprocont.2012.01.014
- (21) BARBIR, Frano. *PEM Fuel Cells* [online]. Elsevier, 2005 [cit. 2021-01-04]. ISBN 9780120781423. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-078142-3.X5000-9
- (22) CHAN, S.H et al. A complete polarization model of a solid oxide fuel cell and its sensitivity to the change of cell component thickness. *Journal of Power Sources* [online]. 2001, **93**(1-2), 130-140 [cit. 2020-12-27]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(00)00556-5
- (23) PATCHARAVORACHOT, Yaneeporn et al. Analysis of planar solid oxide fuel cells based on proton-conducting electrolyte. *Solid State Ionics* [online]. 2010, **181**(35-36), 1568-1576 [cit. 2020-11-22]. ISSN 01672738. Dostupné z: doi:10.1016/j.ssi.2010.09.002
- (24) CHAN, S.H. et al. Modelling of simple hybrid solid oxide fuel cell and gas turbine power plant. *Journal of Power Sources* [online]. 2002, **109**(1), 111-120 [cit. 2020-11-22]. ISSN 03787753. Dostupné z: doi:10.1016/S0378-7753(02)00051-4
- (25) KANAL, Samarth. *How F1 technology has supercharged the world* [online]. [cit. 2021-01-06]. Dostupné z: <https://www.formula1.com/en/latest/article.how-f1-technology-has-supercharged-the-world.6Gtk3hBxGyUGbNH0q8vDQK.html>
- (26) *Dr FuelCell® Professional: Experiment Guide*. Version 1.1. Berlin, Germany: Heliocentris Academia International GmbH, 2017.
- (27) BONE, Adam et al. *FUEL CELL*. 2017. GB. WO 2017/153751 A1. Uděleno 14.09.2017. Zapsáno 08.03.2017.

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha A: Schéma modelu tepelného oběhu v programu DWSIM
- Příloha B: Protokol o provedeném měření na palivovém článku firmy Heliocentris
- Příloha C: DVD s elektronickou verzí práce a s těmito soubory: a) Model tepelného oběhu.dwxmz b) Výpočet palivového článku.xlsm c) Vlastnosti materiálových toků v modelu DWSIM.xlsx