

## VYSOKOTEPLTNÍ PALIVOVÉ ČLÁNKY

Jiřina Čermáková<sup>a,b</sup>, Lukáš Polák<sup>a,b</sup>, Aleš Douček<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6,  
email: cermakoi@vscht.cz, polakl@vscht.cz, douceka@vscht.cz

<sup>b</sup>ÚJV Řež, a. s., Hlavní 130, Řež, 250 68 Husinec, email: cea@ujv.cz, pol@ujv.cz, dck@ujv.cz

Článek se zabývá popisem současného stavu znalostí vysokoteplotních palivových článků, přičemž pozornost je zaměřena na palivové články s pevným elektrolytem (SOFC) a s tavenými uhličitany (MCFC). Jsou zde popsány materiály používané pro jednotlivé části palivových článků (anodu, katodu, elektrolyt), požadavky na kvalitu paliva, materiály používané pro těsnění atd. Z dostupných údajů vyplývá, že pro významné rozšíření vysokoteplotních palivových článků na trh je nutné vyřešit řadu technických otázek, zejména zvýšení životnosti a odolnosti palivového článku vůči nečistotám v palivu a snížení nákladů na jeho výrobu. Již dnes však existují aplikace, ve kterých jsou především MCFC články ekonomicky výhodné. Jedná se zejména o aplikace, kde je jako palivo využíván odpadní plyn z průmyslových nebo zemědělských procesů.

*Klíčová slova: SOFC, MCFC*

Došlo 23. 5. 2013, přijato 26. 6. 2013

### 1. Úvod

Palivové články jsou elektrochemická zařízení schopná měnit chemickou energii na energii elektrickou. Tento způsob principiálně může dosahovat vyšší účinnosti přeměny energie paliv na elektrickou energii než konvenční systémy, ve kterých jsou paliva spalována a vznikající tepelná energie je teprve přeměňována na energii elektrickou. Palivové články mají také přednosti v oblasti emisí. Emise NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, prachu a těžkých kovů jsou zanedbatelné, protože oxidační a redukční část probíhá odděleně a zpravidla bývají použita vysoce čistá paliva.

Provozní teplota palivových článků se pohybuje nejčastěji v rozmezí 50 – 800 °C. Články pracující nad 600 °C se nazývají vysokoteplotní a doposud byly vyvinuty dva základní typy, které se liší použitým elektrolytem:

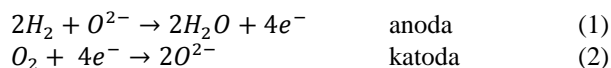
- palivový článek s elektrolytem tvořeným roztavenou směsí alkaliických uhličitánů (tzv. MCFC - Molten Carbonate Fuel Cell) a pracující za teplot nejčastěji okolo 650 °C,
- palivový článek s elektrolytem na bázi pevných oxidů - nejčastěji na základě ZrO<sub>2</sub>, tj. palivový článek s pevnými, stabilními oxidy kovů (tzv. SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) pracující za teplot 600 – 1000 °C.

Vysokoteplotní palivové články dosahují vyšší účinnosti oproti ostatním typům palivových článků a umožňují využití vysoko-potenciálního tepla výstupních plynů např. k ohřevům, endotermním reakcím (zplyňování, reformování), případně v parních a plynových cyklech pro dodatečnou výrobu elektrické energie. Kombinace vysokoteplotních palivových článků s využitím odpadního tepla v kogeneračních jednotkách vede k vysoké celkové teoretické účinnosti přeměny chemické

energie paliva na elektrickou energii v širším rozmezí teplot. Skutečně dosažitelná účinnost přeměny energie paliva na užitečnou práci pak může být také vyšší, než účinnost samostatného tepelného motoru za daných podmínek.[1]

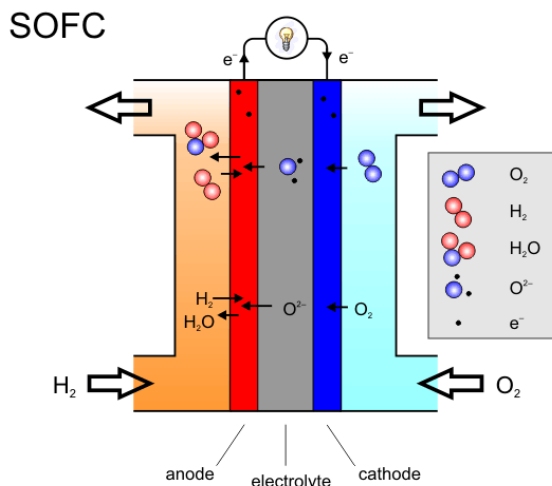
### 2. SOFC

Palivové články s elektrolytem na bázi pevných oxidů mají pevný neporézní elektrolyt. Tyto články pracují při teplotách 600 – 1000 °C, což umožňuje štěpení molekuly kyslíku a následné vedení kyslíkatých anionů bez přítomnosti platinového katalyzátoru. Vlastní konstrukci článku tvoří dvě porézní elektrody, mezi nimiž se nachází elektrolyt. Vzduch je veden podél katody, na které dochází za přítomnosti elektronu k rozštěpení molekuly kyslíku na ionty. Oxidové aniony prochází strukturou elektrolytu na druhou stranu článku. Na rozhraní elektrolytu a anody pak reagují s palivem za vzniku vody, oxidu uhličitého (dle paliva), tepla a současně se uvolňují elektrony. Takto vzniklé elektrony procházejí přes externí okruh, kde konají elektrickou práci (viz Obr. 1). Reakce probíhající v palivovém článku (1, 2), pokud je jako palivo použit vodík:



Z chemického hlediska je elektrolyt tvořen oxidy kovů, v současnosti se obvykle používá oxid zirkoničitý (ZrO<sub>2</sub>) stabilizovaný oxidem yttriovým (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alternativně i ScO<sub>2</sub>), jehož důležitou funkcí je tvorba vakancí způsobujících dostatečnou iontovou vodivost elektrolytu. Často se využívá zkratka YSZ (yttrium stabilized zirkonia, např. 8YSZ – 8 mol. % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v ZrO<sub>2</sub>). Anoda článku je typicky tvořena z cermetu niklu a YSZ (Ni-YSZ cermet) a katoda ze stronciem dopovaného oxidu

lanthaničito-manganatého ( $\text{Sr-LaMnO}_3$ ). Z důvodu vysokých pracovních teplot jsou na všechny materiály kladeny vysoké nároky. Vývoj vhodných a levných keramických materiálů je v současnosti klíčovou technickou otázkou spojenou s SOFC.[1]



Obr. 1 Princip SOFC článku s vodíkem jako palivem [2]

SOFC umožňují převádět na elektrickou energii široké spektrum uhlovodíkových paliv. Vysoká pracovní teplota umožňuje přímou přeměnu  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  na elektrickou energii s vysokou účinností, ostatní uhlovodíková paliva před vstupem na anodu prochází vnitřním reformingem, kde se štěpí na  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$ . Odpadní teplo z provozu palivového článku lze využít ke kogeneraci či ve vedlejším cyklu.

## 2.1. Konstrukce

SOFC systém lze podle designu článku rozdělit do dvou základních skupin na systémy s trubkovými (tubulárními) články a systémy s planárními články. Trubkové systémy jsou v podstatě unikátní právě pro SOFC, všechny ostatní druhy palivových článků se zaměřují výhradně na systémy planární. U planárních systémů jsou jednotlivé cely (anoda, elektrolyt, katoda) deskovitého tvaru zapojeny v sérii, kde jsou odděleny bipolárními deskami (tzv. interconnect plates). V tubulárních SOFC jsou obvykle cely stočeny do dlouhé trubky, kdy anoda tvoří vnější a katoda vnitřní vrstvu. Obě vrstvy jsou porézní. Jednotlivé cely jsou opět zapojeny sériově pomocí spojovacích pásek. [2] Dřívější výzkum byl více zaměřen na tubulární SOFC, ale s možností výroby velice tenkého elektrolytu se vývoj přesunul směrem k planárním systémům SOFC z důvodu vyšší proudové hustoty a snazší výroby. Tubulární uspořádání je však velice vhodné pro mobilní systémy s požadavkem rychlého nájezdu a odstavení. Porovnání vlastností obou rozdílných přístupů je uvedeno v **Tab. 1**. [3]

Vysokoteplotní palivové články se mohou lišit konstrukcí nosné vrstvy, která může být tvořena různými částmi palivového článku. Jedná se o čtyři různé varianty[1]:

- *Technologie s mechanicky nosnou vrstvou elektrolytu* - Toto uspořádání vyžaduje relativně tlustou vrstvu elektrolytu ( $> 100 \mu\text{m}$ , v praxi se běžně používá elektrolyt o tloušťce okolo  $200 \mu\text{m}$ ). Pro překonání velkého odporu vrstvy elektrolytu vyžaduje SOFC vysoké pracovní teploty. Těto technologii se aktivně věnují firmy Hexis ag a Mitsubishi Heavy Industries (MHI), které vyvinuly zařízení o výkonu  $1 \text{ kW}$  a výkonové hustotě (při  $0,7 \text{ V}$ )  $140 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  resp.  $15 \text{ kW}$  a výkonové hustotě (při  $0,7 \text{ V}$ )  $190 - 220 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

- *Technologie s mechanicky nosnou vrstvou katody* - Tento přístup umožňuje podstatně tenčí vrstvu elektrolytu, avšak limitujícím faktorem pro použití této metody je jak horší přenos hmoty (vysoká koncentrační polarizace), tak i vlastní proces výroby. Tomuto přístupu se věnuje firma Siemens a využívá ho v tubulárních SOFC.

- *Technologie s mechanicky nosnou vrstvou anody* - Toto uspořádání je velice slibné a hojně rozšířené. Na nosnou vrstvu anody ( $0,5 - 1 \text{ mm}$ ) je nanesen elektrolyt (ideálně  $3 - 15 \mu\text{m}$ , přičemž v praxi se tloušťka pohybuje v rozmezí  $10 - 30 \mu\text{m}$ ) s katodou ( $50 \mu\text{m}$ ). Tenká vrstva elektrolytu snižuje ohmické ztráty a umožňuje provozovat SOFC při nižších provozních teplotách. Tyto články poskytují potenciál velmi vysokých výkonových hustot (až  $1,8 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  při laboratorních podmínkách a  $600 - 800 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  při podmínkách komerčního provedení). [1]

- *Technologie s mechanicky nosnými spoji* - V těchto článcích jsou použity elektrody o síle  $50 \mu\text{m}$  a elektrolyt o síle  $5 - 15 \mu\text{m}$  a jsou výjimečné tím, že dosahují vysokého přenosu hmoty bez nutnosti použití drahých keramických materiálů (zatím pouze v laboratoři). Předmětem dalšího výzkumu je hledání vhodných materiálů (či kombinace materiálů), které by odolávaly korozi a i náročnému namáhání jak během výroby, tak i během provozu.

**Tab. 1** Srovnání vybraných vlastností planárního a tubulárního uspořádání SOFC [3]

Vlastnosti	Planární	Tubulární
Výkon (na jednotku plochy)	vyšší	nižší
Výkon (na objem)	vyšší	nižší
Snadnost výroby	jednodušší	obtížnější
Náklady na výrobu	vyšší	nižší
Těsnění	složitě	jednoduché
Dlouhodobá stabilita	uspokojivá	výborná
Termická stabilita	uspokojivá	dobrá

## 2.2. Požadavky na kvalitu plynu

Palivové články SOFC mohou být provozovány na různé typy paliv, díky vnitřnímu reformingu mohou být přiváděny přímo na anodu metan a oxid uhelnatý, ostatní musí být upraveny.

SOFC jsou relativně tolerantní k nečistotám v palivu oproti ostatním typům palivových článků. Tolerance vůči nežádoucím látkám se může lišit od výrobce k výrobcí a je dána především rozdíly v designu elektrod a mikrostruktur. V některých případech přítomnost nečistot způsobí okamžité zhoršení účinnosti článku, ale mnohem častěji dochází k jeho degradaci až během dlouhodobého provozu. Vliv různých složek paliva na SOFC je shrnut v **Tab. 2**.

Palivové články jsou často porovnávány s motory na plyn, u kterých jsou daleko větší zkušenosti s nečistotami v palivu a jejich vlivu na účinnost motoru, proto by bylo žádoucí, aby tolerance nežádoucích látek u SOFC dosahovala přinejmenším stejných hodnot. V současnosti je tento požadavek splněn pouze u amoniaku. Značnou výhodou je i možnost provozu SOFC na palivo s nižším obsahem metanu, než je tomu u motorů na plyn.

**Tab. 2** Vliv různých složek paliv na SOFC [4,5]

Složka	Tolerance pro SOFC	Potenciální vliv
H <sub>2</sub>		palivo
CO		palivo
CH <sub>4</sub>		palivo
NH <sub>3</sub>		palivo způsobuje tvorbu NO <sub>x</sub> na anodách, otrava anod
CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>		inert, který ředí palivo
H <sub>2</sub> O		inert, který ředí palivo
O <sub>2</sub>	< 2 % obj.	reaguje s H <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> – C <sub>6</sub>	suma HC – 12 % obj. (včetně CH <sub>4</sub> ) olefiny (etylen) – 0,2 % obj. aromatické (benzen) – 0,5 % obj. cyklické – 0,5 % obj.	zakoksování a zalepení jednotlivých komponent palivo vhodné pro reforming
Dehet (naftalen)	< 8 g.m <sup>-3</sup>	zakoksování, zalepení jednotlivých komponent
S (H <sub>2</sub> S, COS, DMS, DMDS, MeSH)	< 1 ppm	degradace elektrod, snížení elektrochemické účinnosti, katalytický jed
Halogeny (HCl)	< 1 ppm	koróze, otrava
Těžké kovy	< 1 ppm	usazování, spékání
Alkalické kovy	< 1 ppm	usazování
Pevné částice	< 1 μm, 1 ppmw	ucpávání porézních částí
SiO <sub>2</sub>	< 8 g.m <sup>-3</sup>	usazování

### 2.3. Limitující faktory pro masivní využití SOFC

Limitující faktory bránící masivnímu rozšíření SOFC v různých oblastech trhu vycházejí z požadavků zákazníků, některé z nich jsou uvedeny v **Tab. 3**. V případě životnosti a termálních cyklů současně komerční produkty zdaleka nedosahují požadavků zákazníků, např. firma Sunfire garantuje u svých produktů určených pro výrobu elektrické energie a tepla max. 7 000 provozních hodin a max. 30 termálních cyklů. Termálním cyklem se rozumí nájezd a zchlazení SOFC, při kterém dochází k tepelnému namáhání jednotlivých komponent palivového článku a může dojít k narušení jejich integrity, struktury či k jejich degradaci. K omezení tohoto vlivu je nutné vhodně nastavit teplotní gradient ohřevu. V případě redox cyklu dochází k oxidaci Ni anody na NiO, např. při zastavení průchodu plynu článkem, a k opětovné reoxidaci, což způsobuje velkou objemovou změnu, která má vliv na mechanickou integritu a účinnost cely, resp. celého článku. Tento problém se vyskytuje především u palivových článků s mechanicky nosnou anodovou vrstvou. Účinnost a váha SOFC není prozatím klíčovým limitujícím faktorem, zejména účinnost SOFC dosahuje požadavků zákazníků. S vysokou provozní teplotou souvisí také délka

nájezdu vysokoteplotního palivového článku, která se pohybuje v řádu několika hodin (až cca 14 h), což není vhodné pro mobilní aplikace a při potřebě rychlého nájezdu. [6]

V posledních letech byly vyvinuty planární SOFC jednotky pracující při nižších teplotách (700 – 850 °C) se srovnatelnými výkony, jako dřívější jednotky pracující za vysokých teplot (900 – 1000 °C). Nižší pracovní teploty v kombinaci s konvenčními fosilními palivy mohou značně snížit cenu celého systému díky nižším nárokům na konstrukční materiály. Na druhou stranu nižší pracovní teploty také vyžadují vyvíjení nových materiálů, protože současné materiály při nižších provozních teplotách nevykazují dostatečnou iontovou vodivost či způsobují značné ztráty potenciálu.

V budoucnu lze předpokládat nasazení SOFC systému i v mobilních aplikacích, nicméně současný výzkum se zaměřuje na vysokovýkonné stacionární jednotky a na vývoj co nejlevnějších materiálů.

Ve vysokoteplotních palivových článcích mohou být použita různá paliva, např. zemní plyn, bioplyn, vodík, důlní plyn atd., které obsahují řadu nežádoucích látek, jež negativně ovlivňují účinnost a životnost jednotlivých komponent palivového článku. Největším

problémem je prach, síra a velké množství uhlíku, které jsou v současnosti řešeny předčištěním paliva a zařazením vnitřního reformingu paliva před vstupem do palivového článku. [4,5,7,8]

Jedním z klíčových faktorů, který ovlivňuje globální rozšíření palivových článků, je v současnosti ži-

votnost. V laboratorních podmínkách je dosahováno daleko vyššímu počtu provozních hodin než u komerčních produktů, např. v projektu REAL SOFC bylo dosaženo 42 000 provozních hodin. Z testů bylo zjištěno, že dochází přibližně k poklesu účinnosti článku o 1 – 2 % / 1000 h. [6]

**Tab. 3** Vybrané požadavky zákazníků na vlastnosti SOFC podle způsobu využití [6]

Využití	Životnost [h]	Termální cykly	Redox cykly	Účinnost
APU automobily	5 000 – 10 000	2 500 – 5 000	5 000 – 10 000	$n_{el} > 30 \%$
APR letadla, lodě	20 000 – 100 000	5 000 – 20 000	10 000 – 40 000	$n_{el} > 40 \%$
Obytné jednotky	> 40 000	100 – 5 000	100 – 5 000	$n_{el} > 35 \%$
Průmyslové jednotky	> 40 000	100 – 5 000	100 – 5 000	$n_{el} > 45 \%$ $n_{celk} > 85 \%$
Zdroj elektřiny	100 000	100 – 5 000	100 – 5 000	$n_{el} > 50 \%$
Přenosné	< 2 500	500 – 5 000	500 – 5 000	$n_{el} > 30 \%$

## 2.4. Výzkumné cíle pro SOFC

Pro úspěšnou komercializaci je nutný značný výzkum a vývoj SOFC. Budoucí cíle lze rozdělit podle horizontu plnění na krátkodobé, střednědobé a dlouhodobé.

### Krátkodobé

- zvýšit účinnost palivových článků na konci jejich životnosti (max. pokles o 20 %),
- zvýšit odolnost materiálů vůči vysokým teplotám,
- zvýšit toleranci k sirným sloučeninám a k zalkoksování elektrod,
- vývoj a výzkum ochranných vrstev a těsnění,
- zvýšit životnost palivových článků v závislosti na jejich oblasti použití.

### Střednědobé

- snížení doby nájezdu palivového článku (podle oblasti použití, např. v mobilních aplikacích 1 – 20 min.),
- zvýšení tolerance k nečistotám v palivu.

### Dlouhodobé

- snížení nákladů,
- jednoduchost jednotek,
- zvýšení počtu termických cyklů.

## 2.5. Komerční využití

Některé aplikace SOFC systémů (tubulární) dosahují výkonů 2 – 10 kW, což lze do jisté míry využít jako záložní zdroje či malé zdroje elektrické energie. Avšak pro praktické využití ve středním měřítku jsou zapotřebí systémy s výkony od cca 200 kW až do několika MW. V **Tab. 4** lze vidět většinu dnes vyráběných stacionárních SOFC systémů (nejsou zahrnuté výzkumné pilotní jednotky).

Ve světě byla uvedena do provozu celá řada SOFC systémů demonstrujících vysokou účinnost přeměny

chemicky vázané energie v palivu na energii elektrickou při minimální produkci emisí znečišťujících látek.

**Tab. 4** Komerčně dostupné stacionární jednotky SOFC [9-13]

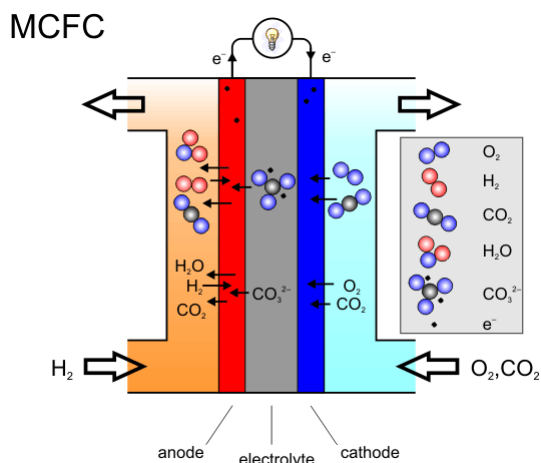
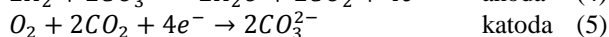
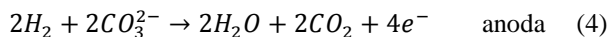
Výrobce	Produkt	Výkon el. [kW]
Bloom Energy	ES-5400	100
	ES-5700	200
Ceramic Fuel Cells	BlueGen	2
	Gennex	1
Acumentrics	CP-SOFC-10000	10
	CP-SOFC-5000	5
Hexis	Galileo	1
Vaillant	Callux	1
Sunfire	ISM (Integrated stack module)	1,3; 1,7; 5

## 3. MCFC

V tomto typu palivového článku je elektrolyt tvořen roztavenou směsí alkalických uhličitánů, jedná se obvykle o binární směs uhličitánů lithia a draslíku nebo lithia a sodíku, která je udržována v keramické matici na bázi  $\text{LiAlO}_2$ . Za vysokých teplot 600 – 700 °C tvoří roztavené uhličitany vysoce vodivou taveninu, ve které zajišťuje iontovou vodivost uhličitánový ion ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Vzhledem k vysoké provozní teplotě palivového článku je kinetika elektrodových reakcí velice rychlá, a proto není nutné využívat drahé kovy jako katalyzátory. Anoda je většinou tvořena slitinami niklu a katoda jeho oxidy. [1]

Princip tohoto palivového článku je schematicky znázorněn na **Obr. 2**. Jeho zvláštností oproti ostatním palivovým článkům je nutnost přivádět  $\text{CO}_2$  a  $\text{O}_2$  na katodu, na které elektrochemickou reakcí vznikají ionty  $\text{CO}_3^{2-}$ . Tyto ionty se pohybují kapalným elektrolytem

k anodě, kde reagují např. s vodíkem za vzniku  $H_2O$ ,  $CO_2$  a elektronů. Elektrony jsou po průchodu vnějším okruhem opět spotřebovány na katodě při reakci  $CO_2$  s kyslíkem. Reakce probíhající v palivovém článku (4,5): [14]



**Obr. 2** Princip MCFC článku s vodíkem jako palivem [2]

Přívod  $CO_2$  ke katodě lze uskutečnit třemi způsoby. Obvykle je  $CO_2$  generovaný anodou recyklován externě zpět ke katodě, kde je spotřebováván. Ve druhé variantě je odpadní plyn z anody spalován spolu s nespotebovaným vodíkem či jiným plynem na vodu a  $CO_2$ . Takto vzniklý odpadní plyn je míchá s čerstvým vzduchem a veden na katodu. Na první pohled se jeví tato varianta komplikovaně, ale poskytuje mnoho výhod, např. umožňuje předehřívání reakčního vzduchu, spálení nevyužitelného paliva a využití odpadního tepla.

Posledním způsobem je získávání  $CO_2$  z jiného alternativního zdroje.

MCFC články jsou závislé na rovnováze tlaků v kapilárách, které zajišťují stabilní rozhraní elektrolyt/plyn v porézních elektrodách. Toto stabilní rozhraní je koordinováno vhodně zvolenými velikostmi pórů v elektrodách a v matici elektrolytu, přičemž matice elektrolytu je kompletně vyplněna roztavenými uhličitany, zatímco porézní elektrody pouze částečně v závislosti na rozložení jednotlivých pórů. Malé póry jsou vyplněny elektrolytem, zatím zůstávají prázdné. Řízení elektrolytu, tedy kontrola optimální distribuce elektrolytu v různých částech článku je důležitá pro dosažení vysoké účinnosti a odolnosti MCFC článku. Rozličné procesy, jako např. koroze, křehnutí, vypařování solí vedou k redistribuci uhličitánů v článku.

Nevýhodou MCFC článků je prozatím vysoká cena a nízká životnost, která je způsobena vysokou teplotou a korozním prostředím způsobeným agresivními vlastnostmi směsi roztavených uhličitánů jako elektrolytu. [1, 14]

### 3.1. Požadavky na kvalitu plynu

Tento článek umožňuje přímou konverzi  $H_2$ ,  $CO$  i vnitřní reforming zemního plynu či jiných uhlikatých paliv. Vnitřní reforming (DFC=direct fuel cell) představuje přeměnu paliva uvnitř článku bez nutnosti použití dalšího katalyzátoru na palivo s vysokým obsahem vodíku, protože jako katalyzátor působí Ni na elektrodě. MCFC byl především vyvíjen pro průmyslové a vojenské aplikace.

Hlavním palivem pro MCFC články kromě zemního plynu je také plyn ze zplyňování uhlí, který obsahuje řadu nežádoucích látek [1]. Limitní koncentrace těchto látek je dána maximální koncentrací, při které není významně ovlivněna účinnost a životnost palivových článků. Jednotlivé nežádoucí látky a jejich vliv je uvedeno v **Tab. 5**.

**Tab. 5** Nežádoucí látky a jejich potenciální vliv na MCFC články [1]

Třída	Nežádoucí látka	Tolerance	Potenciální vliv
Pevné částice	jemné částice uhlí, popel	<0,1 g.l <sup>-1</sup> pro částice větší než 3 μm	ucpání plynových kanálů
Sloučeniny síry	$H_2S$ , COS, $CS_2$ , $C_4H_4S$	<0,5 ppm	zanesení povrchu anody
Halogenidy	HCl, HF, HBr, $SnCl_2$	<1 ppm	ztráta napětí
Dusíkaté sloučeniny	$NH_3$ , HCN, $N_2$	<0,1 ppm (až 1 % obj.)	reakce s elektrolytem
Stopové prvky	As, Pb, Hg, Cd, Sn, Zn, $H_2Se$ , $H_2Te$ , $AsH_3$	~30 ppm Cd, 35 ppm Hg, <15 ppm Zn, 1 ppm Pb, <0,1 ppm As, <0,2 ppm $H_2Se$	koroze reakce s elektrolytem
Uhlovodíky	$C_6H_6$ , $C_{10}H_8$ , $C_{14}H_{10}$	<0,1 g.l <sup>-1</sup> pro částice větší než 3 μm	zakoksování

### 3.2. Komerční využití

Tyto palivové články jsou opět využívány jako záložní zdroje či zdroje elektrické energie s velkou účinností a nahrazují tak klasické kogenerační jednotky se spalovacím motorem. Využití palivových článků nejen podle typu aplikace, ale i typu palivových článků v letech 2007 – 2011 ukazuje

#### Tab. 6.

Vysoký počet zařízení využívajících MCFC článků je dán velikým zájmem klíčových společností, kterými jsou:

- FuelCell Energy (FCE, USA),

- CFC Solutions (Německo),
- Ansaldo Fuel Cells (AFCo, Itálie),
- Ishikawajima-Harima Heavy Industries (IHI, Japonsko),
- POSCO/KEPCO consortium and Doosan Heavy Industries (Korea),
- GenCell Corporation (USA).

Americká společnost FuelCell Energy a německá CFC Solutions byly prvními společnostmi, které svoje produkty ověřily v praxi.

Tab. 6 Vývoj palivových článků během let 2007 – 2011 [15]

	2007	2008	2009	2010	2011
<i>Instalované MW podle typu aplikace</i>					
Přenosné	0,3	0,3	1,5	2,3	2,8
Stacionární	30,7	33,2	35,4	32,9	54,6
Mobilní	6,1	17,6	49,6	54,8	28,8
<i>Instalované MW podle regionu</i>					
Evropa	4,9	5,0	2,9	5,8	8,9
Amerika	19,6	23,0	45,3	42,6	19,2
Asie	12,0	22,8	0,7	0,4	0,2
<i>Instalované MW podle typu palivového článku</i>					
PEMFC (proton exchange membrane fuel cell)	10,6	28,9	60,0	66,4	48,1
DMFC (direct methanol fuel cell)	0,3	0,3	1,1	1,1	1,3
PAFC (phosphoric acid fuel cell)	1,4	8,6	6,3	7,9	3,4
<b>SOFC</b>	<b>0,7</b>	<b>1,3</b>	<b>1,1</b>	<b>6,7</b>	<b>6,0</b>
<b>MCFC</b>	<b>24,1</b>	<b>12,0</b>	<b>18,0</b>	<b>7,7</b>	<b>27,3</b>
AFC (alkaline fuel cell)	0,0	0,0	0,0	0,2	0,1
<i>Celkem</i>	<i>37,1</i>	<i>51,1</i>	<i>86,5</i>	<i>90,0</i>	<i>86,2</i>

#### 3.2.1 FuelCellEnergy

Je světový leader ve vývoji a výrobě palivových článků pro výrobu čisté elektrické energie s instalovaným výkonem 0,3 – 2,4 MW a touto technologií se zabývá přes 30 let. Po celém světě instaloval téměř 100 jednotek.

Společnost vyvinula tři produkty DFC® 300MA (300 kW), DFC® 1500 (1,2 MW) a DFC® 3000 (2,4 MW), které jsou založeny na bázi MCFC s vnitřním reformingem, jejichž charakteristikami jsou:

- Vysoká teplota a účinnost, možnost použít v základních aplikacích jak v průmyslu, tak v komerční sféře,
- Certifikace bezpečnosti, účinnosti i instalace,
- Vedlejším produkt vysokopotenciální teplo využitelné v kogeneraci,
- Produkce vodíku z dostupných paliv, jako např. zemního plynu,
- Nízké emise ( $\text{NO}_x < 0,3$  ppmv,  $\text{SO}_x < 0,01$  ppmv,  $\text{CO} < 10$  ppmv,  $\text{VOC} < 10$  ppmv). [16]

#### 3.2.2 CFC Solutions

Vyvíjí a nabízí environmentálně příznivé řešení výroby decentralizované energie s využitím MCFC, hlavním cílem je výroba elektrické a tepelné energie s nízkou nebo nulovou produkcí oxidu uhličitého. Zaměřuje se na obnovitelné zdroje a odpadní plyny, které využívá jako primární zdroje.

Společnost vyvinula zvláštní typ palivového článku HotModule, který poskytuje přibližně 250 kW elektrického výkonu a 170 kW tep. výkonu a pracuje při teplotách 600 – 650 °C. Tato teplota umožňuje konverzi uhlovodíků na vodík přímo v palivovém článku (tzv. internal reforming), použití niklu jako levného katalyzátoru a výrobu vysokopotenciálního tepla. Název HotModule je odvozen od designu zařízení, kdy všechny horké části (včetně palivového článku) jsou umístěny v jedné nádobě. Zvláštností článku je jeho horizontální pozice, která dovoluje umístit přívod paliva na spodní stranu, zatímco váha článku automaticky těsní palivovou část článku. HotModule je vhodný jak pro zemní plyn, bioplyn, odpadní a syntézní plyny tak i pro methanol nebo také pro dvoupalivový systém, přičemž jedno

palivo může v případě potřeby sloužit jako záložní zdroj [17].

První HotModul byl v Evropě uveden do provozu v roce 1999, na začátku roku 2008 jich bylo více než 20. Lze je využít v průmyslu, nemocnicích, čistírnách odpadních vod, bioplynových stanicích dále v oblasti výroby tepla, počítačových center či v telekomunikačních zařízeních. Tyto jednotky jsou úspěšně v provozu 300 000 hodin a jsou stále provozovány, přičemž jednotka umístěná v nemocnici dosáhla 30 000 provozních hodin.

Ve spolupráci s Tognum Group byl realizován hybridní systém spojující HotModul se stacionární interní kogenerační jednotkou s elektrickým výkonem 400 kW, která vykrývá výkony ve spotřebě elektrické energie a umožňuje kontinuální provoz palivového článku. Účinnost elektrické energie dosahuje 50 % a palivo je využito až z 90 %. Další neopominutelnou výhodou je snížení emisí a hlučnosti zařízení, protože neobsahuje pohyblivé části, které mohou vytvářet hluk nebo vibrace, čímž jsou redukovány náklady na jejich odstranění. V neposlední řadě také umožňuje využít odpadní teplo o teplotě 400 °C k ohřevu procesní páry.

Produktové řady:

- HotModule HM300 product line – HM310 (300 kW), HM320 (400 kW), HM330 (500 kW),
- HotModule hybrid – HM320 + MDE400 gas engine (700 kW),
- HotModule marine version – M-HM320 (400 kW),
- HotModule Megawatt product line – HM360 (1 MW), HM380 (2 MW). [18]

#### 4. Závěr

Vysokoteplotní palivové články (MCFC, SOFC) jsou provozovány při teplotách 600 – 1000 °C, což nevyžaduje na rozdíl od nízkoteplotních palivových článků použití vzácných kovů jako katalyzátoru. Další výhodou je vyšší tolerance k nežádoucím složkám v palivu a možnost využití CO jako paliva. Tato zvláštnost umožňuje použití různých druhů paliv obsahujících CO, tzn. zemní plyn, syntézní plyn z biomasy nebo uhlí, bioplyn či ostatní plyny vznikající jako odpadní produkty v zemědělství či průmyslu.

Vysokoteplotní palivové články nabízí vysokou účinnost výroby elektrické energie (nad 50 %) v relativně jednoduchém zařízení a byly testovány v mnoha zemích a v různých velikostech, přičemž největší pozornost byla věnována výkonům 0,2 – 1 MW.

Ačkoliv existují a fungují v praxi vysokoteplotní články, k tomu, aby pronikly ve velkém na trh a mohly konkurovat tradičním zdrojům energie, musí být vyřešeny některé technické otázky, jako např. zvýšení životnosti a snížení nákladů na výrobu. Odolnost palivového článku je limitována komponenty palivového článku, ztrátou elektrolytu a rozpouštěním katody v matici elektrolytu, která může vést až ke zkratu obou elektrod. Zvýšení životnosti článku přináší nižší provozní náklady

a náklady na údržbu zahrnující náklady na výměnu článku. Dále je nutné hledat levnější výrobní postupy. Dosud málo využívaná sériová výroba by přinesla další snížení výrobních nákladů.

Již teď však existují aplikace, ve kterých jsou především MCFC články ekonomicky výhodné. Jedná se zejména o aplikace, kde je jako palivo využíván odpadní plyn z průmyslových nebo zemědělských procesů nebo aplikace v kombinaci s kogenerační jednotkou.

SOFC jsou prozatím komerčně využívány především jako malé zdroje tepla a elektrické energie, např. domácnosti v Japonsku, či jako záložní zdroje. Jednotky o větším výkonu jsou předmětem rozsáhlého výzkumu a vývoje.

#### Poděkování

Práce byla realizována za podpory MPO ČR v rámci projektu č. FR-TI2/442.

#### Literatura

1. Fuel Cell Handbook, 7th ed.; EG&G Technical Services, Inc.: U.S. Department of Energy; Office of Fossil Energy; National Energy Technology Laboratory, 2004
2. Technická univerzita v Dánsku. [www.risoe.dtu.dk](http://www.risoe.dtu.dk) (accessed March 01, 2013)
3. Swartz: Low cost manufacturing of multi-layer ceramic fuels, 2001
4. Anja Oasmaa, Michela Monteverde, Renzo Di Felice: Report on biofuels for sofc applications - part 1: fuel options (d6.1) part2: biogas cleaning and reforming in SOFC systems (d6.15) 2010.
5. Wiebren de Jong APV. Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for solid oxide fuel cells. *Progress in Energy and Combustion Science* 2012;2012(38):737 – 764.
6. Robert Steinberger-Wilckens: SOFC degradation, Second School on Fuel Cell and Hydrogen Technology, Crete, 2012
7. Lohsoontorn P, Brett DJL, Brandon NP. The effect of fuel composition and temperature on the interaction of H<sub>2</sub>S with nickel–ceria anodes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 2008;183(1):232–239
8. Matsuzaki Y, Yasuda I. The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a sofc anode: part i. dependence on temperature, time, and impurity concentration. *Solid State Ionics* 2000;132(3–4):261–269
9. 2011 Fuel Cell Technologies Market Report [online]; Breakthrough Technologies Institute, Inc.: US. Department of Energy, 2012
10. Integrated Stack module. Sunfire. <http://www.sunfire.de/en/produkte/stacks/integriertes-stack-modul-ism-fur-staxera-sofc-stacks> (accessed March 01, 2013).

11. Commercial Power SOFC Series. Acumentrics.  
<http://files.harc.edu/projects/fuelcell/equipment/acumentrics/productbrochure.pdf> (accessed March 01, 2013).
12. Vaillant.  
[http://www.vaillant.de/Presse/PressReleases/article/Vaillant\\_Group\\_presents\\_first\\_wallhung\\_fuel\\_cells\\_heating\\_appliance.html](http://www.vaillant.de/Presse/PressReleases/article/Vaillant_Group_presents_first_wallhung_fuel_cells_heating_appliance.html) (accessed March 01, 2013)
13. Galileo. Hexis AG. [www.hexis.com](http://www.hexis.com) (accessed March 01, 2013).
14. Larminie, J.; Dicks, A. Fuel Cell Systems Explained, 2nd ed.; John Wiley & Sons Ltd.: England, 2003.
15. The Fuel Cell Today Industry Review 2011, 2011.  
[http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the\\_industry\\_review\\_2011.pdf](http://www.fuelcelltoday.com/media/1351623/the_industry_review_2011.pdf) (accessed March 01, 2013).
16. FuelCellEnergy. [www.fuelcellenergy.com](http://www.fuelcellenergy.com)
17. Bove, R.; Moreno, A.; McPhail, S. International Status of Molten Carbonate Fuel Cell (MCFC) Technology, 2008.  
[http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6319/1/mcfc\\_status.pdf](http://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/bitstream/111111111/6319/1/mcfc_status.pdf) (accessed March 01, 2013).
18. CFC Solutions. [www.cfcsolutions.co.uk](http://www.cfcsolutions.co.uk)

## Summary

Jiřina Čermáková<sup>a,b</sup>, Lukáš Polák<sup>a,b</sup>, Aleř Doucek<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>*Institute of Chemical Ttechnology in Prague,  
Department of gas, coke and air protection*

<sup>b</sup>*ÚJV Řeř, a. s.*

### *High temperature fuel cells*

The high temperature fuel cell have a potential to be the most efficient and cost-effective system for direct conversion of a wide variety of fuels to electricity. This paper describes two basic types: SOFC (solid oxide fuel cell) and MCFC (molten carbonate fuel cell).