

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Palivové články a průtokové redoxní baterie

Vít Mergl

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Vít Mergl**
Osobní číslo: **C17385**
Studijní program: **B2807 Chemické a procesní inženýrství**
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**
Název tématu: **Palivové články a průtokové redoxní baterie**
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši (od roku 2010 včetně) na oblast palivových článků a průtokových redox baterií jako alternativních zdrojů a akumulátorů elektrické energie. Pozornost zaměřte na principy činnosti jednotlivých typů palivových článků a průtokových redox baterií, jejich technická řešení a další směry vývoje.
2. Získané poznatky vyhodnoťte z hlediska komerční úspěšnosti jednotlivých typů palivových článků a redox baterií, porovnejte jejich výhody a nevýhody ve srovnání s klasickými zdroji elektrické energie, a to i z pohledu jejich vztahu k ochraně životního prostředí.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu" v platném znění

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

doc. Ing. Petr Doleček, CSc.

Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání bakalářské práce: **6. února 2018**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 6. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že 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, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Hradci Králové dne 17. 6. 2018

Vít Mergl

Na tomto místě bych chtěl poděkovat doc. Ing. Petru Dolečkovi, CSc. za věcné rady a připomínky, které mi poskytl během zpracování této bakalářské práce. V neposlední řadě také děkuji mé rodině za podporu.

ANOTACE

Tato práce se zabývá obnovitelnými zdroji energie, konkrétně jednotlivými druhy průtokových redoxních baterií a palivových článků, které patří mezi sekundární zdroje energie. Je zaměřena na popis principů fungování jednotlivých druhů průtokových baterií a palivových článků a porovnává jejich výhody a nevýhody, a to i ve srovnání s neobnovitelnými zdroji energie. Zvláštní kapitola je věnována pevným akumulátorům a porovnání jejich technického řešení z hlediska použitých materiálů a možného vlivu na životní prostředí.

KLÍČOVÁ SLOVA

palivové články, průtokové baterie, membrány, elektrolyty, obnovitelné zdroje

TITLE

Fuel cells and redox flow batteries

ANNOTATION

This thesis investigates the topic of renewable energy sources, more specifically the different types of redox flow batteries and fuel cells which belong to secondary energy sources. It focuses on the description of working principles of the different types of redox flow batteries and fuel cells and compares their advantages and disadvantages, also in relation to non-renewable energy sources. A special chapter is dedicated to solid-state batteries and to the comparison of their technical solutions in terms of materials used and possible environmental impacts.

KEYWORDS

fuel cells, flow batteries, membranes, electrolytes, renewable sources

OBSAH

0	ÚVOD.....	11
1	NEOBNOVITELNÉ A OBNOVITELNÉ ZDROJE.....	12
1.1	Neobnovitelné zdroje	12
1.1.1	Ropa.....	12
1.1.2	Uhlí	12
1.1.3	Zemní plyn.....	13
1.1.4	Uran	13
1.2	Průměrná spotřeba neobnovitelných zdrojů.....	14
1.3	Obnovitelné zdroje	14
1.3.1	Sluneční energie.....	14
1.3.2	Větrná energie.....	15
1.3.3	Vodní energie.....	15
1.3.4	Geotermální energie.....	15
1.3.5	Biopaliva.....	15
2	PALIVOVÉ ČLÁNKY	16
2.1	Princip zařízení.....	16
2.2	Typy palivových článků	17
2.2.1	Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou	18
2.2.2	Palivové články s metanolem jako palivem.....	19
2.2.3	Palivové články s alkalickým elektrolytem	20
2.2.4	Články s kyselinou fosforečnou.....	23
2.2.5	Články s taveninou alkalických uhličitánů	26
2.2.6	Články s pevnými oxidy	28
2.2.7	Obousměrné palivové články.....	29
2.3	Výhody a nevýhody palivových článků	29
2.4	Palivo.....	29

2.4.1	Parní reforming zemního plynu	30
2.4.2	Elektrolýza vody	31
3	PRŮTOKOVÉ BATERIE	32
3.1	Popis a princip.....	32
3.2	Vybrané typy průtokových baterií	33
3.2.1	Zn-Br.....	33
3.2.2	VRB	35
3.3	Ostatní typy průtokových baterií.....	39
3.3.1	Hybridní	39
3.3.2	Průtokové baterie bez membrány	39
3.4	Některé typy pevných akumulátorů	39
3.4.1	Li-ion	40
3.4.2	NaS baterie.....	41
3.4.3	Ni-Cd	42
3.5	Technické parametry některých baterií	43
3.6	Výhody a nevýhody	43
4	ZÁVĚR	44
5	POUŽITÁ LITERATURA	45

SEZNAM ILUSTRACÍ A TABULEK

Obr 1. Světová spotřeba zdrojů energie [7]	14
Obr 2. Princip palivového článku s kyselým elektrolytem [16]	17
Obr 3. Princip palivového článku s alkalickým elektrolytem [17]	17
Obr 4. Schéma pasivního DMFC článku (vlevo), pasivního přímého metanolového článku na bázi grafénových sendvičových membrán [21]	20
Obr 5. Schéma syntézy PBI [22]	21
Obr 6. Schéma výroby PBI membrány dopované KOH [22]	22
Obr 7. Fosfokřemičitý gel-PVA pro kompozitní membrány v PAFC člancích [24]	24
Obr 8. Schéma metanolového reformátoru v PAFC článku [27]	25
Obr 9. Schéma parního reformování zemního plynu (1 - pec, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO ₄ , 4 - nízkoteplotní konvertor CO, 5 - absorbér CO ₂ , 6 - desorbér CO ₂ , 7 - metanizér) [35]	30
Obr 10. Princip průtokových baterií [37]	32
Obr 11. Schéma Zn-Br průtokové baterie [39]	33
Obr 12. Schéma účinků SAA na míšení mezi polybromidovým komplexem a vodnou fází [41]	35
Obr 13. Schéma VRB baterie [45]	36
Obr 14. Struktura SPFEK membrány [47]	37
Obr 15. Schéma návrhu BPM membrány se sendvičovou strukturou [49]	38
Obr 16. Schéma Li-ion baterie [54]	41
Obr 17. Schéma NaS baterie [56]	42
Obr 18. Schéma Cd-Ni baterie [58]	42
Tab. 19. Technické parametry vybraných baterií	43

SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

PEM – polymer electrolyte membrane

DMFC – direct methanol fuel cells

PFSA – perfluorsulofonová kyselina

AFC – alkaline fuel cells

PBI – polybenzimidazol

FAA – fumapem

AAEM - alkalická iontově výměnná membrána

PAFC – phosphoric acid fuel cells

PVA – polyvinylalkohol

PGMFC – phosposilicate gel polymer electrolyte membrane fuel cell

MCFC – molten carbonate fuel cells

Ni-YSZ – nikl stabilizovaný oxidem zirkoničitým

20SDC – samarium dopované ceriem

SOFC – solid oxide fuel cells

EPD – elektroforetické depozice

SAA – polyoxyethylen sorbitan monolaurát

VRB – vanad redoxové baterie

PTFE – polytetrafluoroetylen

SPFEK – sulfonovaný poly fluorenyl éter keton

LBL – layer-by-layer

QAPSF – kvarternizovaný polysulfon

SPEEK – sulfonovaný poly éter éter keton

BPM – bipolární membrána

0 ÚVOD

Z důvodu neustálého nárůstu populace a s tím související poptávky po elektrické energii, je nutné vyrábět a akumulovat elektrickou energii i jinými prostředky než pouze z neobnovitelných zdrojů (ropa, černé nebo hnědé uhlí, aj). V současné době pochází většina energie stále z neobnovitelných zdrojů. Těžba ropy nebo uhlí mají drtivý dopad na stav životního prostředí, stejně jako stavba potřebných elektráren na výrobu tepelné nebo elektrické energie. Nejedná se pouze o devastování krajiny, neméně důležitým aspektem je fakt, že tyto elektrárny vypouštějí do ovzduší stále velké množství škodlivých látek a tím dochází ke zhoršování kvality ovzduší kolem nás. Stávající legislativa má snahu toto množství škodlivých látek redukovat, avšak samotná legislativa nestačí a je nutné hledat jiná řešení k výrobě a akumulaci elektrické energie.

Další skutečností je vyčerpatelnost neobnovitelných zdrojů, jelikož zásoby těchto surovin jsou konečné a nelze je jakýmkoli způsobem obnovit. Tato práce je mimo jiné zaměřena na problematiku odhadů množství jednotlivých surovin, dále poukazuje na výhody a nevýhody jednotlivých zdrojů a hodnotí jejich vliv na životní prostředí.

Hlavním cílem je snaha poukázat na možné alternativy výroby elektrické energie v rámci obnovitelných zdrojů, a to především pomocí palivových článků a redox průtokových baterií. Existují různá technická řešení palivových článků a baterií, vhodná pro specifické instalace do elektráren, v automobilovém průmyslu nebo ve vojenských základnách. V práci jsou popsány jednotlivé technologické inovace zmíněných obnovitelných zdrojů a v neposlední řadě jejich výhody a nevýhody.

1 NEOBNOVITELNÉ A OBNOVITELNÉ ZDROJE

1.1 Neobnovitelné zdroje

Neobnovitelné zdroje jsou takové zdroje, jejichž množství je konečné a lze tedy předpokládat jejich konečné vyčerpání v řádu desítek či stovek let. Mezi takovéto zdroje patří fosilní paliva, zejména ropa, zemní plyn a uhlí, dále pak uran. Fosilní paliva vznikla rozkladem odumřelých těl živočichů a rostlin bez přístupu vzduchu. Takto vzniklá paliva mají bezesporu několik výhod, mezi které patří vyšší výhřevnost, vyšší produkce energie a v neposlední řadě výroba dalších organických látek, např. plastů z ropy. V současné době jsou tato paliva nahrazována jinými zdroji energie, především pak větrnými, solárními či vodními elektrárnami z důvodu nižších ekonomických nároků (doprava fosilních paliv, s úbytkem množství stoupá jejich cena). Další nevýhodou fosilních paliv je pak jejich negativní vliv na životní prostředí [1].

1.1.1 Ropa

Jak již bylo řečeno, ropa vznikla rozkladem odumřelých těl živočichů a rostlin bez přístupu kyslíku. Jedná se o strategickou surovinu, ať už při výrobě energie či sekundárních produktů petrochemického průmyslu. Těžba ropy probíhá pod hladinou oceánů nebo na souši pomocí ropných vrtů. Její spotřeba každoročně vzrůstá a je tedy otázkou, kdy dojde k jejímu celkovému vyčerpání. Z ropy lze produkovat vyšší množství energie oproti obnovitelným zdrojům, avšak ropné produkty (nafta, benzín), které se používají pro spalovací motory, produkují oxidy dusíku či síry či pevné prachové částice. Tyto látky jsou pak vypouštěny do ovzduší a tím dochází k jejímu znečištění.

Na otázku: „Kdy dojde ropa?“ lze snadno odpovědět „To s jistotou nelze říci“. Odhady provádějí dva časopisy-World Oil a Oil and Gas Journal. Jejich metoda spočívá v oslovení vrtných společností a vlád, které ropu těží a výsledky poté bez ověření uveřejňují. V případě Saudské Arábie, jakožto největšího vývozce ropy, nelze s jistotou říci, jaké zásoby ropy vlastní, neboť si princové na inspekci jen tak někoho nepustí. Zásoby ropy se tedy odhadují zhruba na 50 až 60 let. Avšak podle některých expertů lze odhadovat zásoby na několik stovek let. Je otázkou, kolik jí bude a jak bude drahá [2].

1.1.2 Uhlí

Uhlí vzniklo rozkladem biomasy bez přístupu vzduchu. V období karbonu došlo k zuhelnatění rostlinných zbytků. Dle obsahu uhlíku dělíme uhlí na lignit, hnědé uhlí, černé uhlí a antracit –

uhlí s největším obsahem uhlíku. Obsahuje další příměsi, hlavně pak síru. Díky vysoké výhřevnosti patří k oblíbeným palivům v domácnostech k výrobě tepelné energie. Z uhlí lze též vyrábět elektrickou energii. Při spalování dochází k ohřevu vody na vodní páru, která slouží jako pohon pro turbínu. Tento proces se provádí v tepelných elektrárnách. Dále se pak vyrábí z uhlí koks, který slouží jako redukční činidlo např. při výrobě železa. Z důvodu velké spotřeby uhlí dochází ke značnému znečištění ovzduší vlivem převážně oxidů síry, která je v uhlí přítomna [1].

Zásoby uhlí v roce 2008 činily více než 800 miliard tun, což odpovídá minimálně 120 rokům těžby při současné spotřebě [3].

1.1.3 Zemní plyn

Zemní plyn je směs uhlovodíků tvořená hlavně metanem a je přítomen v ložiscích ropy či uhlí v případě, že nemůže uniknout na povrch. Vzniká rozkladem biomasy bez přístupu kyslíku. Do ČR se zemní plyn dopravuje pomocí ropovodů především z Ruska.

V roce 2016 odhady zásob zemního plynu vzrostly na celkových 186 trilionů m³, což stačí na dalších 50 let při stávající spotřebě [4].

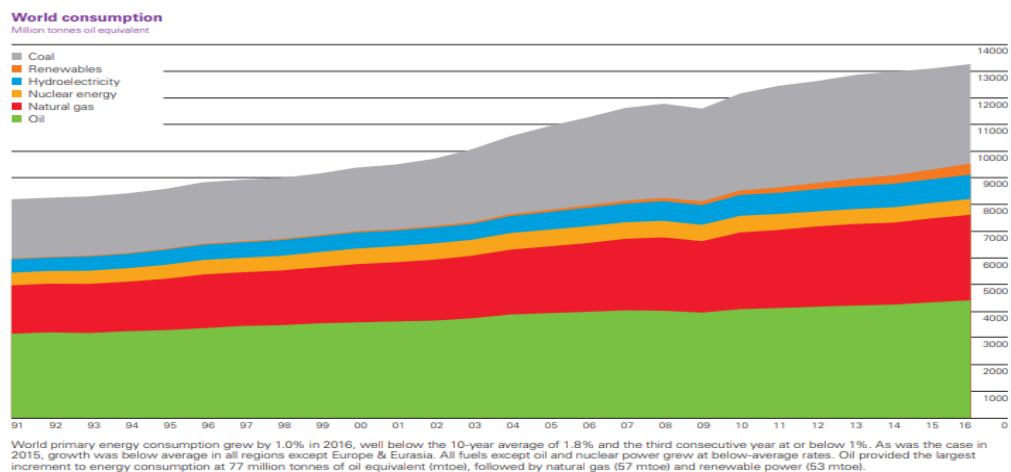
1.1.4 Uran

Uran je stříbrobílý kov, oxidací přecházející do šedé barvy. Jedná se o radioaktivní prvek patřící v periodické tabulce prvků mezi aktinoidy. Objeven byl německým chemikem M. H. Klaprothem v roce 1789 a izolován jako čistý kov o zhruba 50 let později. V praxi se uran využívá v jaderné energetice k výrobě elektrické energie nebo jako palivo pro jaderné ponorky. Byl také zneužit k výrobě atomových bomb [5].

V současné době je hojně využíván právě pro jadernou energetiku. Dle švýcarských odborníků se na Zemi nacházejí zásoby uranu na zhruba pět set let s tím, že by nemělo dojít k jeho úplnému vytěžení. Z hlediska životního prostředí je pak největším problémem radioaktivní odpad, který vzniká v rámci fungování jaderné elektrárny. Tento odpad je následně nutné někde uskladnit. Mimo to samotná těžba uranu má devastující účinky na životní prostředí [6].

1.2 Průměrná spotřeba neobnovitelných zdrojů

Světová spotřeba primární energie vzrostla v roce 2016 o 1 %, což je značně pod desetiletým průměrem, který se pohybuje okolo 1,8 %. Kromě ropy a jaderné energie rostly hodnoty spotřeby ostatních paliv pod průměrnými hodnotami. Největší spotřebu zaznamenala ropa s hodnotou okolo 77 milionů tun ropného ekvivalentu. Druhou nejvyšší spotřebu pak zaznamenal zemní plyn s hodnotou 57 milionů tun ropného ekvivalentu, následovaný obnovitelnou energií se spotřebou 53 milionů tun ropného ekvivalentu viz obr 1 [7].



Obr 1. Světová spotřeba zdrojů energie [7]

1.3 Obnovitelné zdroje

Obnovitelné zdroje jsou takové zdroje, které se přirozeně obnovují a na rozdíl od neobnovitelných zdrojů neprodukují škodlivé látky vypouštěné do ovzduší. Principem je využití vody, větru, slunce či geotermální energie k výrobě elektrické energie. Mezi další výhody patří nižší ekonomické náklady, avšak účinnost výroby elektrické energie z těchto zdrojů je nižší než z fosilních paliv.

1.3.1 Sluneční energie

Sluneční energie je v podstatě elektromagnetické záření dopadající na Zemi a vznikající na Slunci při syntéze vodíku na helium. Na Slunci jsou zásoby vodíku na několik miliard let, proto je z pohledu lidské civilizace tento zdroj energie považován za obnovitelný. Pomocí solárních kolektorů lze tuto energii přeměnit na energii elektrickou. V porovnání s fosilními palivy jsou pořizovací náklady nižší, též z pohledu ochrany životního prostředí nedochází k uvolňování škodlivých látek do ovzduší. I tato metoda výroby elektrické energie má svá

omezení, a to především z důvodu omezené doby a kolísající intenzity slunečního záření [8,9].

1.3.2 Větrná energie

Principem výroby elektrické energie z energie větrné spočívá v proudění vzduchu přes lopatky rotoru, který je připojen přes převody na generátor. Dle výkonu lze dělit tato zařízení na malé, střední a velké větrné elektrárny. Z pohledu ekologického se nejedná o zdroj znečišťující okolí, avšak limitujícím faktorem je zde hluk, který elektrárna produkuje [10].

1.3.3 Vodní energie

Přeměna vodní energie probíhá pomocí kinetické a potenciální energie přes turbínu napojenou na generátor. Tato výroba elektrické energie patří k nejčastějším formám výroby vedle biomasy. Výstavba elektráren se provádí v blízkosti vodních toků, vodních nádrží či přehrad. Nevýhodou těchto elektráren je poměrně veliký zásah do životního prostředí související především s výstavbou nebo změnou vodního režimu v krajině [11].

1.3.4 Geotermální energie

Jedná se v podstatě o využití tepelné energie zemského jádra. Existuje několik zdrojů geotermální energie, jako jsou původní teplo zemského jádra, teplo vznikající při tektonických pohybech, rozpad radioaktivních prvků či energie slapových sil. Tuto energii lze využít jednak k vytápění nebo pomocí geotermálních tepláren přeměnit na energii elektrickou. Za výhody lze považovat téměř minimální produkci škodlivých plynů či stálou produkci energie. Nevýhodou pak bývají vysoké investiční náklady, především na realizaci hloubkových vrtů [12].

1.3.5 Biopaliva

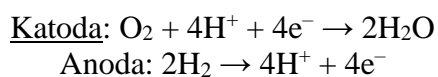
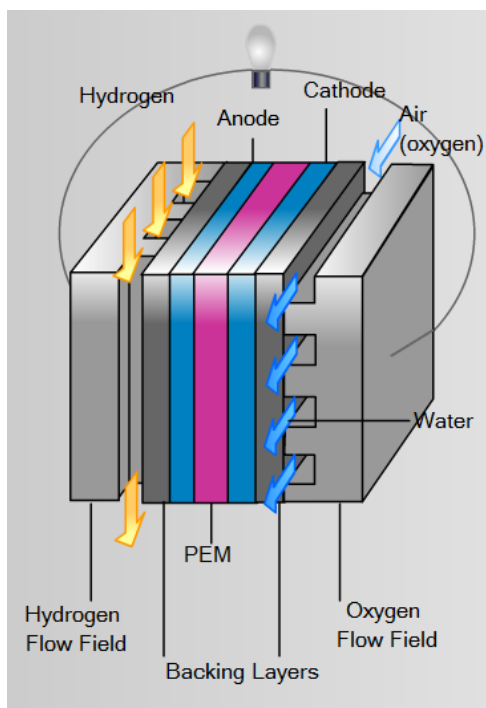
Biopaliva jsou vyráběna z biomasy, tedy z rostlinných produktů, např. řepky. Ty slouží jako paliva pro určité typy palivových článků, pomocí kterých se vyrábí elektrická energie. Mezi biopaliva patří např. bioetanol či bionafta. Výhodou takovéto produkce elektrické energie je opětovná spotřeba CO₂ na fotosyntézu pro růst dalších rostlin. Biopaliva tak nepřispívají ke klimatickým změnám. Dále jsou biopaliva snadno biologicky rozložitelná oproti ropě v případě ekologické havárie. Nevýhodou je však energetická náročnost některých procesů výroby a též dochází ke zmenšování úrodné půdy na úkor pěstování rostlinných produktů pro výrobu biopaliv [13].

2 PALIVOVÉ ČLÁNKY

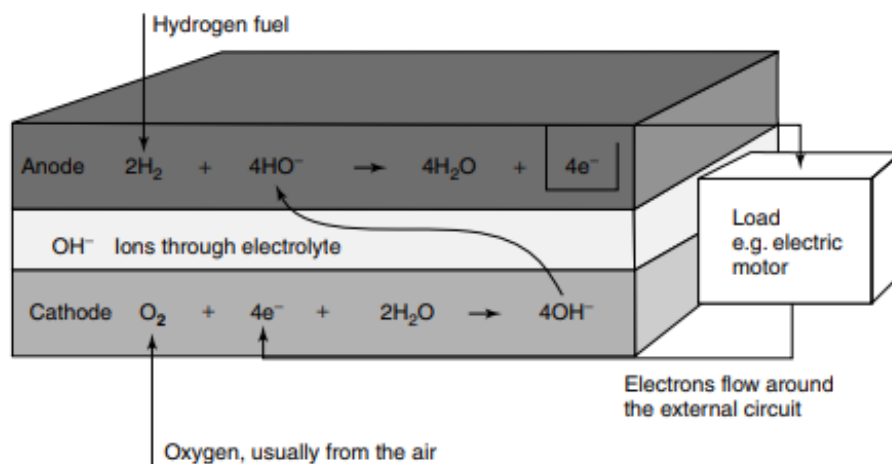
Termín palivové články poprvé použili v roce 1889 Charles Langer a Ludwig Mond, kteří se pokusili sestavit palivový článek poháněný svítíplynem. Tvůrcem názvu mohl být i William Jacques, který použil jako elektrolyt kyselinu fosforečnou. Avšak samotný princip palivového článku je datován o něco dříve, konkrétněji do roku 1838, jež ve své publikaci popsal švýcarský vědec Christian Friedrich Schönbein. První použitelný palivový článek o výkonu 5 kW prezentoval roku 1959 vynálezce Francis Thomas Bacon. Největšího rozvoje se palivové články dočkaly v 60. letech 20. století, a to především díky kosmickému výzkumu, jelikož palivové články nabízely oproti jiným zdrojům výhodnější poměr energie/hmotnost. Voda, jako jeden z odpadních produktů, našla uplatnění ve vodním hospodářství vesmírného modulu. V roce 2008 byla v USA zprovozněna první tankovací stanice na vodík a půjčovny automobilů na palivový článek. Jednalo se o vozidla FCX Clarity od firmy Honda s PEM palivovým článkem o výkonu 100 kW. A v České republice byl v červnu 2009 zprovozněn TriHyBus, první autobus s palivovým článkem. V témže roce byla v Neratovicích zprovozněna první čerpací stanice na vodík [14].

2.1 Princip zařízení

Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která převádějí chemickou energii na energii elektrickou. Jako palivo využívají vodík, který lze vyrábět elektrolýzou vody, parní reformací nebo vzniká jako sekundární produkt při výrobě hydroxidu sodného. Jako paliva se využívají i jiné látky, např. CO, CH₄, CH₃OH. Dále je pak nutné dodávat okysličovadlo. Na katodu je tedy přiváděn kyslík, jakožto nejdostupnější okysličovadlo. Princip spočívá ve dvou oddělených reakcích na obou elektrodách. Na anodě se vodík ionizuje a vytváří ionty H⁺ a uvolňuje elektrony. Na katodě reaguje kyslík s elektrony a ionty H⁺ z elektrolytu za vzniku vody. Elektrony vzniklé při ionizaci vodíku jsou odváděny přes vnější okruh jako možný využitelný zdroj elektrické energie. Tento princip je pak znázorněn na obr. 2, kde jsou též znázorněny jednotlivé reakce v případě použití kyselého elektrolytu. Na obr. 3 jsou znázorněny reakce, je-li použit alkalický elektrolyt. Existuje několik typů palivových článků, které v podstatě pracují na stejném principu, liší se však konstrukčně a také materiály, které jsou pro palivové články použity [15, 17].



Obr 2. Princip palivového článku s kyselým elektrolytem [16]



Obr 3. Princip palivového článku s alkalickým elektrolytem [17]

2.2 Typy palivových článků

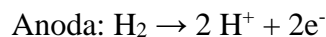
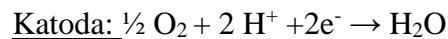
Jak již bylo zmíněno v úvodu o palivových člancích, existuje několik technických řešení, která pak ovlivňují praktické aplikace palivových článků. Dělit články lze podle provozní teploty na [14]:

- nízkoteplotní (60–130 °C)
- středněteplotní (160-220 °C)
- vysokoteplotní (600-1050 °C)

a dále pak podle použitého elektrolytu na články s polymerní elektrolytickou membránou, s alkalickým elektrolytem, s kyselinou fosforečnou, s taveninou alkalických uhličitanů, s pevnými oxidy a obousměrné palivové články [18].

2.2.1 Palivové články s polymerní elektrolytickou membránou

Tyto PEM (polymer electrolyte membrane) články využívají proton výměnnou membránu. Mezi anodou a katodou se nachází membrána z polymeru (z různých materiálů), která propouští pouze kationty. Platina obsažená v uhlíkových elektrodách slouží jako katalyzátor pro snadnější reakci kyslíku a vodíku. Při tomto principu pracují palivové články při relativně nízkých teplotách, což má výhody především v jejich rychlém spuštění a mají vyšší trvanlivost díky menšímu opotřebení jednotlivých částí těchto článků. Pracovní teplota těchto PEM článků je v rozmezí 20-80 °C, s výkonem do 250 kW a s účinností výroby elektrické energie 40-60%. Nevýhodou pak jsou vyšší náklady z hlediska katalyzátoru, který je často z platiny. Praktické využití nacházejí PEM články především v dopravě, konkrétně aplikace v osobních automobilech či autobusech [18,19].



Vývoj

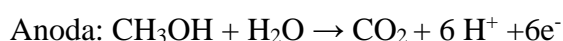
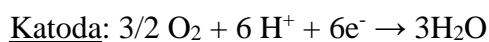
Jednou z nejdůležitějších částí palivového článku je proton výměnná membrána, která je však náročná na mechanické poškození a je poměrně drahou komponentou článku. Současný technologický vývoj je veden snahou o vytvoření takové membrány, která by odolávala delšímu mechanickému opotřebení, měla tepelnou a chemickou odolnost a zároveň i snahu snížit pořizovací náklady celého článku.

Jednou z možností je použití tzv. bipolárních desek na bázi hliníku oproti klasickým membránám z nerez oceli. Hliník jakožto hlavní komponenta celé membrány nabízí úsporu hmotnosti a má řadu mechanických a chemických vlastností vhodných pro použití v PEM člancích. Má vysokou pevnost a odolnost, vysokou elektrickou vodivost a je až o 65 % lehčí než ocel. Bipolární desky tak mohou splňovat všechny potřebné cíle s výjimkou odolnosti

vůči korozi. Tento problém lze vyřešit použitím kompozitního povlaku z fluoropolymeru, který je nanášen na hliník a slouží k ochraně před kyselinami. Způsob aplikace pomocí mokrého postřiku pak napomáhá lepší povrchové vodivosti. Stejně tak se využívají vodivá plniva odolná vůči kyselinám, konkrétně je pak vhodnou variantou grafit a karbid titaničitý. Je nutné dbát na správnou aplikaci kompozitního povlaku, neboť by mohlo docházet ke tvorbě pórů. Z testů na tvorbu elektrochemické koroze vyplynulo, že právě špatná aplikace povlaku může způsobovat korozi. Mezi další a zároveň pak nejpravděpodobnější příčiny vzniku koroze patří grafit obsažený v povlaku podporující korozi hliníku. V případě povlaků bez póru by k tvorbě koroze nedocházelo. Z výzkumu tedy vyplývá nutnost hledat jinou metodu aplikace vodivých kompozitních povlaků [20].

2.2.2 Palivové články s metanolem jako palivem

U většiny palivových článků je palivem vodík. V DMFC (direct methanol fuel cells) článkách je palivem samotný metanol, který se smísí s vodou a následně se přivádí přímo k anodě. Oproti palivovým článkům poháněným čistým vodíkem je zde ukládání paliva (metanolu) efektivnější díky jeho vyšší hustotě. Účinnost výroby elektrické energie se pohybuje okolo 40 %. Jedná se o nízkoteplotní palivový článek, neboť pracovní teplota je v rozmezí 20-130 °C. Výkon DMFC článků je do 10 kW. Praktické využití je pak především v mobilních telefonech nebo přenosných počítačích [17,18]

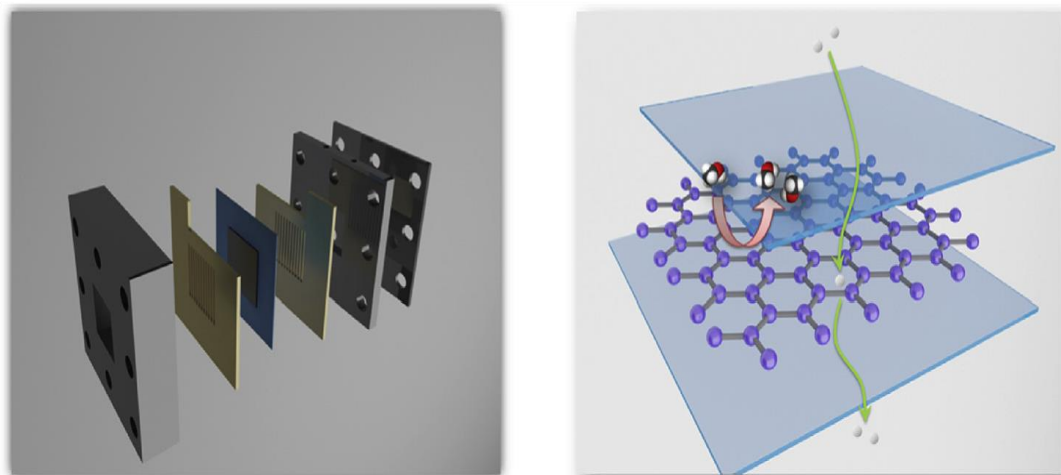


Vývoj

DMFC články podobně jako PEM články využívají proton výměnných membrán, které slouží k propouštění protonů od jedné elektrody ke druhé. Nejčastějším typem je membrána perfluorsulfonové kyseliny (PFSA), komerčně známá jako Nafion. Je chemicky stabilní, mechanicky odolná a trvanlivá, avšak díky její nízké selektivitě, je nutné technicky upravit membránu tak, aby se zamezilo propouštění jiných než požadovaných iontů. Zvláště je pak nežádoucím jevem průchod metanolu membránou. Průchod metanolu membránou způsobuje otravu katalyzátoru.

V současné době je vývoj zaměřen na úpravu Nafion membrán, které působí jako fyzická bariéra bránící průchodu metanolu. Jedná se v podstatě o spojení Nafion membrán, mezi kterými se nachází grafénový film. Na obr. 4 je znázorněno schéma pasivního přímého

metanolového palivového článku na bázi grafénových sendvičových membrán. V levé části obrázku je schéma pasivního DMFC článku.

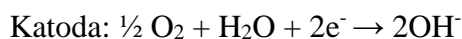


Obr 4. Schéma pasivního DMFC článku (vlevo), pasivního přímého metanolového článku na bázi grafénových sendvičových membrán [21]

Jako plniva membrán je nejčastěji používán např. oxid titaničitý, oxid křemičitý, fosfát zirkoničitý, fosfowolframová kyselina a mnoho dalších. A právě takto sestavená membrána, kdy monovrstvý grafén funguje jako síto pro zvýšení membránové selektivity, umožňuje potlačení přechodu metanolu membránou s udržení vysoké protonové vodivosti [21].

2.2.3 Palivové články s alkalickým elektrolytem

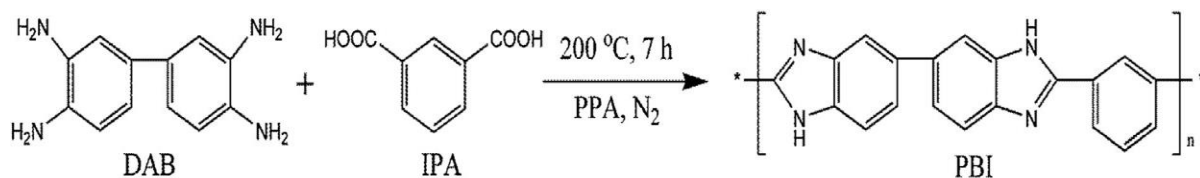
AFC (alkaline fuel cells) články byly jedny z prvních vyvinutých technologií a jako elektrolyt zde byl použit hydroxid sodný. Byly hojně využívány v kosmické programu. Účinnost výroby elektrické energie se pohybuje v rozmezí 45-60 %. I v tomto případě, podobně jako PEM nebo DMFC články, patří tyto články mezi nízkoteplotní s pracovní teplotou 60-100 °C. Výkon těchto článků je do 20 kW. Problém u AFC článků je CO₂ obsažený ve vzduchu, neboť reaguje s elektrolytem za vzniku karbonátu a tím snižuje koncentraci OH⁻ iontů a zvyšuje elektrický odpor článku. Recirkulační režim umožňuje regeneraci elektrolytu, čímž dochází ke snížení tvorby karbonátu. Tyto problémy vedly ke vzniku AMFC (alkaline membrane fuel cells) článků, tedy článků s přidanou membránou. Takto konstrukčně upravené články jsou odolnější vůči smáčivosti, CO₂ a vydrží vyšší provozní teplotu [18,19].



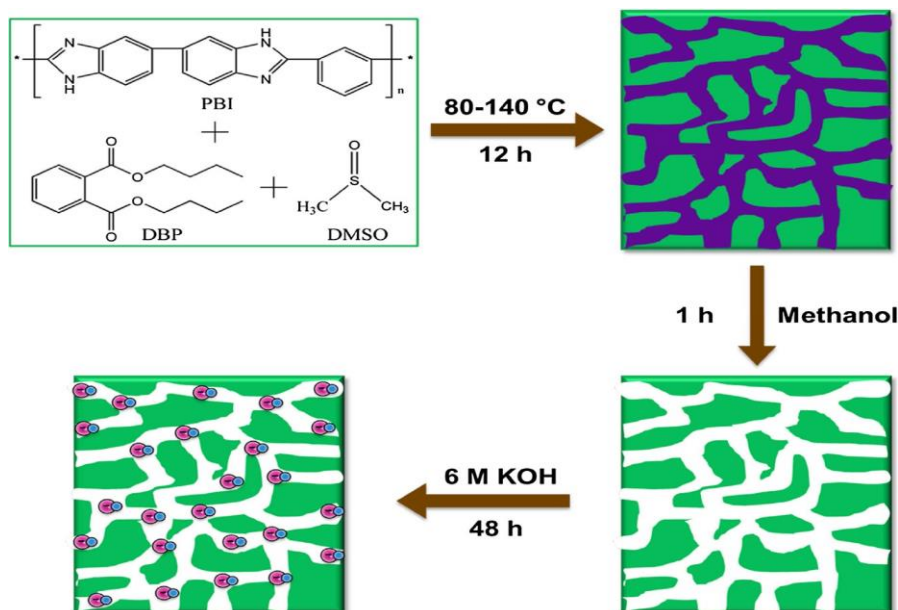
Vývoj

Využití alkalického elektrolytu je upřednostňováno před kyselým elektrolytem z důvodu snížení vlivu koroze. Alkalické prostředí také napomáhá chemické kinetice, neboť v tomto prostředí probíhá oxidace a redukce paliv a oxidantů mnohem rychleji, což v podstatě umožňuje vyšší výkon a zvyšuje účinnost přeměny chemické energie na energii elektrickou. Dále pak není nutné používat dražší materiály na konstrukci celého palivového článku, zejména není nutná přítomnost katalyzátorů z drahých kovů, a tím lze dosáhnout snížení pořizovacích nákladů. Podobně jako u předchozích typů palivových článků, je i u tohoto problémem nalezení vhodné membrány, což snižuje možnost komerčního využití.

Jedna ze studií se zabývala vývojem polymerní membrány založené na iont solvatujícím polybenzimidazolu (PBI) pro anion – selektivní membrány AFC článků. PBI jakožto polymer s vysokou chemickou a tepelnou stabilitou je vhodným kandidátem na výrobu membrán pro AFC články. Na obr. 5 a obr. 6 je pak znázorněna postupná výroba membrány. Takto připravená membrána vykazovala po 14 dnech stále stejnou hodnotu iontové vodivosti oproti běžným Fumapem (FAA) membránám, jejichž degradace nastala již po třech hodinách. Kromě toho je membrána upravena tak, aby se zvýšila iontová vodivost. Řešením je vytvoření pórů v membráně pomocí dibutylftalátu, který byl po syntéze s membránou odstraněn pomocí metanolu. Póry napomáhají průchodu většího množství hydroxidu membránou [22].



Obr 5. Schéma syntézy PBI [22]

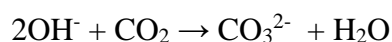


Obr 6. Schéma výroby PBI membrány dopované KOH [22]

AFC články pracují v poměrně širokém rozpětí teploty a tlaku. Důsledkem toho je, že neexistuje standartní typ elektrody. Jsou tak používány různé materiály, které by vyhovovaly požadavkům z hlediska výkonu, provozní teploty a tlaku. Jednou z prvních možností bylo použití slinutého niklového prášku. Tato elektrodová struktura poskytovala velmi dobré výsledky a byla využita v palivových člancích Apollo.

Od šedesátých let do současnosti jsou využívány Raneyovy kovy. Jedná se o alternativní způsob dosažení velmi aktivní a porézní formy kovu. Raneyovy kovy se připravují smícháním aktivního kovu (například niklu) s neaktivním kovem, obvykle hliníkem [17].

Dalším a zároveň poměrně důležitým problémem je odstranění CO_2 z oxidovadla během provozu palivového článku, jelikož hydroxylové ionty v elektrolytu nesoucí náboj reagují s CO_2 , za vzniku uhličitánů podle následující reakce.

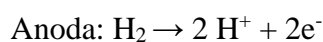
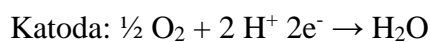


Jedná se o nevratnou reakci a její účinky jsou dvojí. Jednak tvorba uhličitánů snižuje koncentraci hydroxylových iontů z elektrolytu a tím se snižuje vodivost elektrolytu a výkon palivového článku. Dále pak dochází k vysrážení uhličitánů na elektrodě a blokaci elektrokatalytických míst. Technickým řešením je použití pračky na bázi hydroxidu sodného, aby se odstranil CO_2 z proudu oksyličovadla před kontaktem s palivovým článkem. Tyto komponenty způsobují značnou složitost systému a celé zařízení je pochopitelně větší.

Účinky uhličitanů jsou z velké části určovány volbou elektrolytu nebo polymerní aniontově vodivou membránou a také zda je použit stacionární nebo tekoucí elektrolyt. V současné době je snaha problém řešit pomocí alkalických iontově výměnných membrán (AAEM). AAEM používají mobilní anion, jako jsou hydroxylové skupiny, a stacionární kation obsažený v polymerní membránové struktuře v podobě kvartérní amoniové skupiny [23].

2.2.4 Články s kyselinou fosforečnou

Tyto palivové články (PAFC – phosphoric acid fuel cells) využívají jako elektrolyt kyselinu fosforečnou. Ta je obsažena v teflonem vázané matrici karbidu křemíku a uhlíkové elektrody obsahující platinu jako katalyzátor. Oproti předchozím typům palivových článků patří PAFC články mezi středněteplotní s pracovní teplotou 170-250 °C. PAFC články patří mezi první komerčně využívaná zařízení na výrobu elektrické energie a využívají se např. v autobusech. Výkon PAFC článků je v rozmezí 50 až řádově stovky kW s účinností výroby elektrické energie 38-45 %. Z hlediska účinnosti výroby elektrické energie jsou výhodnější variantou než elektrárny na principu spalování a jsou více odolné vůči nečistotám z fosilních paliv. V porovnání s ostatními palivovými články jsou však méně účinné a pořizovací cena je vysoká díky velké hmotnosti a objemu a tím vyšší spotřebě platinového katalyzátoru [18,19].



Vývoj

Z technického hlediska nabízejí palivové články s kyselinou fosforečnou střední cestu v rámci výkonu článku, provozních teplot a hustoty energie. V současné době je snahou zvýšit výkony článků a prodloužit jejich životnost. Nežádoucími vlastnostmi kyseliny fosforečné jsou nízká rozpustnost kyslíku při vysokých koncentracích kyseliny, nízká iontová vodivost při nízké teplotě a relativně vysoký bod tuhnutí. V případě PAFC článků studie řešila vliv výměny elektrolytu kyseliny fosforečné za vhodnější elektrolyt k dosažení požadovaných cílů. Konkrétněji byla vyměněna kyselina fosforečná plnicí funkcí elektrolytu za fosfokřemičitý gel s poměrem složek P/Si 5/1,5. Na obr. 7 je pak znázorněn fosfokřemičitý gel-PVA pro kompozitní membránu. Fosfokřemičité gely ve formě pasty nebo gelu jsou syntetizovány z tetraethoxysilanu a kyseliny orthofosforečné metodou sol-gel. Touto náhradou elektrolytů (kyselina fosforečná za pastu) došlo k navýšení výroby energie o 133 % při teplotě 120 °C.

Pro vázání fosfokřemičitého prášku a vytvoření hybridní síťované membrány byl použit polyvinylalkohol (PVA). Namáčení membrány do kyseliny fosforečné (koncentrace 88 %) namísto vody zvýšilo protonovou vodivost, napětí, výkon a rozšířilo maximální rozsah provozních teplot. Při nízké teplotě okolo 70 °C se výkon generovaný z PGMFC (phosphosilicate gel polymer electrolyte membrane fuel cell) zvýšil o 40 % ve srovnání s výkonem generovaným PAFC článkem. Výkon kompozitní membrány se snižuje s rostoucí teplotou. Tudiž fosfokřemičitý gel ve formě pasty je vhodnou alternativou elektrolytu kyseliny fosforečné při středních teplotách, zatímco kompozit fosfokřemičitého gelu PVA působí lépe při nižších teplotách [24].



Obr 7. Fosfokřemičitý gel-PVA pro kompozitní membrány v PAFC člancích [24]

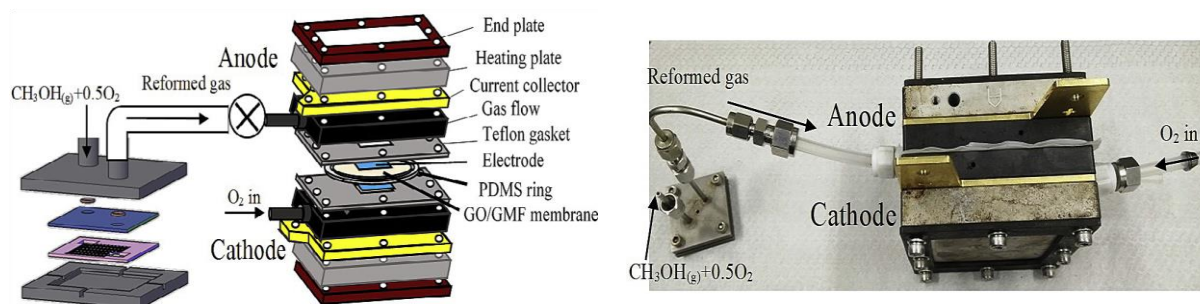
Vhodná volba katalytického materiálu je velmi důležitá, obzvláště v PAFC člancích, které mají již tak relativně nízký výkon. Nejčastějším katalyzátorem v různých člancích je platina, a to i v případě PAFC článků, jež je vhodná díky svému velikému povrchu. Bohužel dochází k degradaci (ke ztrátě povrchu) katalyzátoru v PAFC článku, což vede ke ztrátě výkonu. Konkrétněji lze popsat dva způsoby ztráty katalytického povrchu. Prvním způsobem je tzv. rozpouštění – přesrážení, kdy se platina rozpouští a tvoří ionty v elektrolytu a následně se znovu usadí za vzniku větších krystalů. Druhý způsob je také označován jako difúze částic, při kterém dochází k migraci platinových krystalitů na nosnou plochu a ty se pak slučují do větších krystalů [25].

Možností, jak zamezit degradaci/ korozi katalyzátoru, je použití dispergovaných elektrokatalyzátorů $PtMO_2/C$ ($M = Ce, Zr, Ce_{0.9}Zr_{0.1}$), které zlepšují odolnost proti korozi během reakce. Oxidy kovů chrání aktivní místa na platině a zabraňují její oxidaci. Dále brání

slinování platinových nanočástic. Při použití PtMO_2/C katalyzátorů z testů vyplynulo, že došlo ke zlepšení kinetického chování. Z testů bylo též patrné, že přidané oxidy kovů zabraňují slinování nanočástic platiny v poměrně kritickém prostředí (horká 85 % H_3PO_4) [26].

Jelikož PAFC články pracují při nižších teplotách, je nutné zajistit dostatečné množství vodíku jako paliva. Na rozdíl od přímého dodávání stlačeného/ kapalného vodíku je vodík vyráběn in situ pomocí reformátoru z paliv, jako je metanol. Právě metanol poskytuje hned několik výhod, zejména pak velký objem dodávaného plynu vznikajícího reformováním uhlovodíkových paliv, jednoduché doplňování. V současné době je metanol široce upřednostňován díky tomu, že neobsahuje síru, jeho vysokému poměru vodíku a uhlíku, nízké teplotě odpařování, nízké reakční teplotě a vysoké energetické hustotě ve srovnání s ostatními uhlovodíkovými palivy.

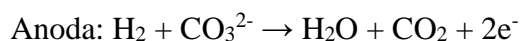
Stejně jako ostatní části palivových článků (elektrody, elektrolyt, membrána) i reformátor prochází technologickým vývojem. K malým PAFC článkům byl použit reformátor s velmi nízkou provozní teplotou (130 °C až 180 °C) s vysokým výtěžkem vodíku (644,8 ml / min / cm^3 , při 180 °C). Ve srovnání s předchozím reformátorem, může stávající reformátor produkovat 39,4krát více vodíku při mnohem nižší teplotě. Míra konverze metanolu dosahovala 83 %. Při použití plynu z reformátoru se výkon článku pohyboval okolo 45,8 %, zatímco ve srovnání s injektováním čistého vodíku do stejného PAFC článku byl výkon článku pouze 41,6 %. Pomocí reformátoru lze dosáhnout maximální hustoty energie $132\text{mW}/\text{cm}^2$. Na obr. 8 je pak znázorněno schéma metanolového reformátoru v PAFC článku [27].



Obr 8. Schéma metanolového reformátoru v PAFC článku [27]

2.2.5 Články s taveninou alkalických uhličitánů

Palivové články s taveninou uhličitánů (MCFC-molten carbonate fuel cells) patří mezi vysokoteplotní články s pracovní teplotou 600-650 °C, které využívají jako elektrolyt roztavené směsi uhličitánových solí suspendovaných v chemicky inertní keramické matici oxidu lithia-hliníku. Díky vysokým teplotám, při kterých tyto články pracují, mohou být použity levné kovy jako katalyzátory, což snižuje cenu. Účinnost se pohybuje v rozmezí 45-60 % a výkon těchto článků je do několika MW. Bohužel však vysoké provozní teploty způsobují relativně krátkou trvanlivost článků. Životnost bývá okolo 5 let [18,19].



Vývoj

Články s taveninou alkalických uhličitánů MCFC jsou komerčně úspěšné, většinou jako MW systémy, neboť jsou provozovány za využití biopaliv a uhlovodíků. Vysoká účinnost konverze paliva zabraňuje závažnějšímu vypouštění emisí do okolí. Z charakteristik vyplývá, že pracují při relativně vysokých teplotách. Pracovní teplota je důležitým faktorem, neboť vyšší teploty umožňují vyšší efektivitu celého systému za cenu předčasného zhoršení životnosti materiálů a tím ztrátu životnosti celého systému.

Jedním ze způsobů, jak zvýšit výkon MCFC článků, je zlepšení elektrolytové matrice, která je součástí článků s kapalným elektrolytem a zároveň je nezbytná pro zadržení uhličitánové taveniny v otevřené porézní struktuře. V současnosti je nejběžnějším matricovým materiálem hlinitan lithný LiAlO₂. Hlinitan lithný nabízí dostatečnou stabilitu jak v anodové, tak katodové oblasti. Z elektrochemického hlediska je však inertní (není iontové vodivý). Transport iontů je prováděn pomocí roztavených směsí uhličitánů (zejména pak eutektická směs uhličitánů Li a K). Eutektická směs je směs dvou či více látek, které jsou mísitelné v tekutém stavu, nikoli však ve stavu pevném.

Studie z roku 2017 se zabývala porovnáním výkonu jednotlivých systémů při použití stejných Ni/NiO elektrod a taveniny elektrolytu (Li/K eutektická směs) s třemi různými maticemi. Jednalo se o hlinitan lithný, 10YSZ (nikl stabilizovaný oxidem zirkoničitým) a 20SDC (samarium dopované ceriem, 20 % Sm₂O₃). První ze zmiňovaných materiálů byl vybrán z důvodu aplikace v SOFC člancích, které pracují při vyšších teplotách než MCFC články. Samarium dopované ceriem má schopnost pracovat při nižších teplotách než YSZ, z důvodu

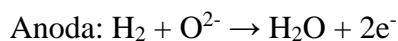
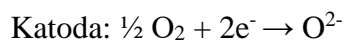
vyšší vodivosti při nižších teplotách. Z testů pak vyplynuly jednotlivé charakteristiky použitých matic. S počáteční teplotou 600 °C vykazovala 20SDC matrice nejvyšší hodnotu hustoty energie 97,7 mW/cm² ve srovnání s hlinitanem lithným. Důvodem byla pravděpodobně lepší schopnost iontové vodivosti. S rostoucí teplotou pak vykazovaly podobné výkony matrice YSZ a 20SDC oproti hlinitanu lithnému. Maximální hustota výkonu byla dosažena při 700 °C u matrice YSZ s hodnotou 127,7 mW/cm². Celkový nárůst činil 22,9 % oproti referenčnímu hlinitanu lithnému [28].

Výhodou MCFC článků je skutečnost, že díky relativně vysoké pracovní teplotě mohou být přímo napájeny bioplynem. 650 °C představuje optimální teplotu pro reformování biopaliva. Typickým palivem pro MCFC články je metan. Proto je ideální možností využití bioplynu při výrobě bioenergie. Ve skutečnosti jsou MCFC články napájeny vodíkem, který lze vyrobit reformováním lehkých uhlovodíků získaných termochemickým nebo biochemickým zpracováním biomasy. Vlivem teploty dochází k účinné konverzi a produkty chemických procesů jsou zpětně využívány. Například oxid uhličitý je využíván jako katalyzátor, oxidant a je koncentrován, skladován v anodovém prostoru. Tento aspekt umožňuje aplikaci MCFC článků v elektrárnách jako separátorů oxidu uhličitého v integrovaných palivových člancích, které mohou potencionálně snižovat emise uhlíku z výroby energie z fosilních paliv. Využití biopaliv pocházejících z biomasy však představuje různé problémy, které dosud nebyly řešeny, jako je otrava anody způsobená vedlejšími produkty při zpracování biopaliva. Sirovodík svými negativními vlastnostmi nejvíce ovlivňuje výkon článku. Reaguje s niklem, jakožto hlavní složkou anody, tvoří sulfidy a blokuje katalytická místa pro elektrodové reakce. Možností, kterými lze předcházet otravy sirovodíkem, je několik. Jednak je nutná kontrola anaerobních digestivních procesů, aby se zmírnila produkce sirovodíku. Dále je nutné optimalizovat desulfurační procesy pro snížení obsahu síry na přípustnou hladinu pro anodu a vývoj pokročilých anodových materiálů s vysokou tolerancí vůči síře. Z prováděných testů vyplynulo, že sulfan reaguje kromě anody také s elektrolytem. Nicméně úroveň otravy sulfanem závisí především na velikosti povrchu anody. Nevratné účinky otravy jsou způsobeny stabilními formami Ni₃S₂ (disulfid triniklu). V současné době je studium zaměřeno na tři typy anodových materiálů, které jsou odolné proti otravě sulfanem. První materiál je NiAl, který je tvořen elektrokatalyzátorem, odolnějším vůči korozním účinkům sulfanu než běžný elektrokatalyzátor NiCr. Druhý a třetí materiál je složen z klasického elektrokatalyzátoru NiCr pokrytého CeO₂ a CeO₂-ZnO₂, který působí jako regenerovatelný zachycovač sulfidů. Navrhované anodové materiály zahrnují dvě různé skupiny: anody

vyrobené z elektrokatalyzátoru a zachytávače sulfidů a anody vyrobené z elektrokatalyzátoru odolného proti sulfanu [29].

2.2.6 Články s pevnými oxidy

Palivové články (SOFC – solid oxide fuel cells) vykazují 50-65 % účinnost přeměny chemické energie na elektrickou. Elektrolytem je tvrdá keramická sloučenina. Podobně jako MCFC články, i tyto pracují při vysokých teplotách až do 1000 °C a řadí se tedy mezi vysokoteplotní palivové články. Jedná se o nejsilnější typ článku s nižšími investicemi. Výkon SOFC článků se pohybuje do několika MW. Není nutné používat drahé kovy jako katalyzátor. Avšak vysoké teploty kladou nároky na trvanlivější materiály, ze kterých je článek sestaven [18,19].



Vývoj

Palivové články na bázi pevného oxidu mají problém s elektrodami, především s anodou. Stávající anoda Ni-YSZ trpí otravou sulfanem, který vzniká z běžných paliv (uhlí, ropný plyn, zemní plyn) obsahujících síru. Jedná se o anodu tvořenou niklem stabilizovaným oxidem zirkoničitým. Je tedy nutné vytvořit anodu, která by byla chemicky a elektrochemicky stabilní a měla katalytické vlastnosti v oblasti paliv obsahujících síru.

Studie z roku 2017 se zabývala materiály, ze kterých by bylo možné takovou elektrodu vyrobit. Mezi různými variantami přicházela možnost použití disulfidu molybdenu kombinací s kompozitními sulfidy kovů (Co, Ni, Fe, Cu). Kombinace těchto sulfidů s dobrou elektrickou vodivostí a katalytickou schopností nabízela možnost elektrochemické konverze sulfanu do pracovních teplot 850 °C. Ještě výhodnější možností pak bylo využití disulfidu molybdenu kombinací s pentlanditem. Pentlandit s obecným vzorcem M_9S_8 (M označuje směs Fe, Ni, Co a další kovů) vykazoval vynikající elektrokatalytické schopnosti a chemickou stabilitu při provozních teplotách až do 1000 °C. Při dlouhodobých testech vykazovaly palivové články slušnou stabilitu, což naznačuje, že elektrody tvořené disulfidem molybdenu a pentlanditem mají životaschopnost jako anodový materiál pro SOFC články [30].

Další možností, jak modifikovat elektrodu, resp. anodu pro provoz SOFC článku je použití elektroforetické depozice (EPD). Metoda je založená na přípravě tenkých a hustých filmů

pro Ni-YSZ nosiče. Jedná se v podstatě o koloidní částice suspendované v kapalném médiu, které díky elektrickému poli migrují a jsou uloženy na elektrodě. Všechny koloidní částice, které mohou nést náboj, mohou být využity při EPD. Mezi tyto materiály patří polymery, barviva, keramika a kovy. Proces EPD nabízí mnoho výhod, jako je krátký čas nanášení, vhodnost pro hromadnou výrobu aj. Novost tohoto způsobu spočívá v tom, že nevyžaduje žádnou tepelnou úpravu v redukční atmosféře nebo použití vodivého substrátu [31,32].

2.2.7 Obousměrné palivové články

Posledním typem jsou pak obousměrné palivové články. I v tomto případě články využívají vodík jako palivo a okysličovadlem je kyslík. Nicméně tento systém umožňuje využití ostatních energií (sluneční, větrné, aj) k rozdělení vody na kyslík a vodík pomocí elektrolýzy. Mohou tak ukládat přebytečnou energii ve formě vodíku [18].

2.3 Výhody a nevýhody palivových článků

Mezi hlavní výhody palivových článků bezesporu patří přímá přeměna chemické energie na elektrickou a díky menším tepelným ztrátám jsou účinnější než spalovací motory. Z hlediska ekologického neuvolňují do ovzduší škodlivé oxidy dusíku či síry, jak je tomu u spalovacích motorů. Přímými emisemi jsou pouze voda a malé množství tepelné energie. Nemají pohyblivé části a díky tomu jsou spolehlivější než klasické generátory. Vodík jako palivo se vyrábí několika způsoby, které jsou šetrné vůči životnímu prostředí (oproti těžbě a rafinaci ropy). Mezi velkou nevýhodou patří stránka ekonomická. Platinové katalyzátory jsou poměrně drahé [16].

2.4 Palivo

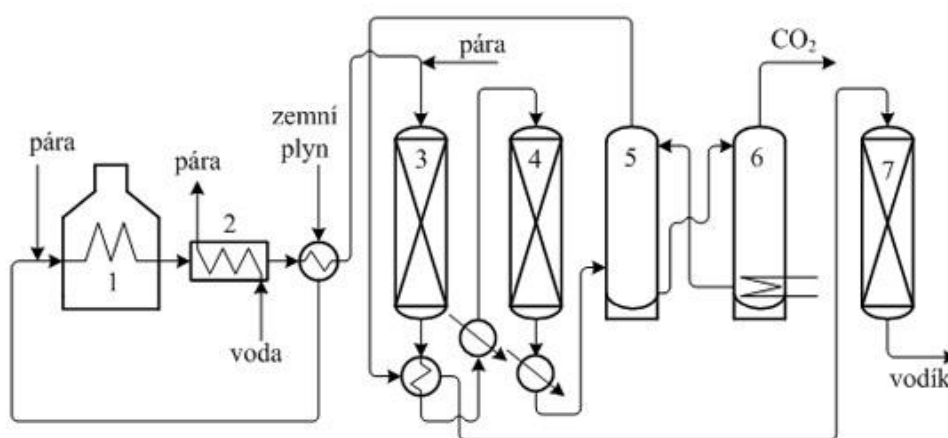
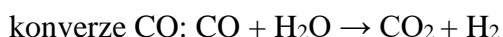
V úvodní kapitole o palivových článcích bylo zmíněno, že palivem bývá nejčastěji vodík. V případě čistého vodíku v kapalném nebo plynném stavu se jedná o tzv. přímé palivo. Nepřímá paliva jsou potom taková, ze kterých je vodík uvolňován, a to nejčastěji reformovacím procesem. Jedná se především o zemní plyn, metan, metanol, propan či etanol.

Vodík je lehký plyn, vyskytující se v přírodě vázaný v molekulách vody, dále je pak hojně zastoupen v organických sloučeninách (ropa, zemní plyn). Vodík patří mezi nekovy a téměř se všemi prvky tvoří binární sloučeniny zvané hydridy. Mezi nejčastější metody výroby vodíku patří parní reforming zemního plynu či elektrolýza vody. Mezi méně známé způsoby výroby pak patří vysokoteplotní elektrolýza a S-I cyklus (cyklus síra-jod). V této kapitole

budou popsány některé možnosti výroby vodíku a zhodnoceny jejich výhody či nevýhody z hlediska životního prostředí [33].

2.4.1 Parní reforming zemního plynu

Jedná se o nejběžnější způsob výroby vodíku. Hlavní složkou parního reformování je zemní plyn, který se musí nejprve odsířovat. Síra, která je přítomna v zemním plynu, působí na katalyzátory jako katalytický jed. Parní reforming má dvě části. Nejprve se do vodní páry za přítomnosti katalyzátorů (nejčastěji niklu s oxidem hořečnatým) přivádí methan. Reakcí methanu s vodní párou vzniká vodík a oxid uhličitý/uhelnatý. V druhé části procesu dochází k navyšování množství vodíku konverzí CO přidáváním vodní páry. Schéma parního reformingu je zobrazeno na obr. 9. Oba procesy jsou pak znázorněny v následujících rovnicích [34,35].

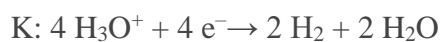


Obr 9. Schéma parního reformování zemního plynu (1 - pec, 2 - kotel na výrobu páry, 3 - vysokoteplotní konvertor CO, 4 - nízkoteplotní konvertor CO, 5 - absorbér CO₂, 6 - desorbér CO₂, 7 - metanizér) [35]

Výtěžek vodíku procesem parního reformování závisí na poměru páry a uhlíku ve směsi. Většinou se pohybuje okolo 80 %. Značnou nevýhodou je pak vysoká produkce CO₂, 7,05 kg CO₂/1 kg vodíku [34].

2.4.2 Elektrolýza vody

Jedná se o děj, při kterém prochází stejnosměrný proud kapalinou a na elektrodách dochází k chemickým změnám. Procházející proud způsobuje pohyb iontů k elektrodám, konkrétněji pak kationty k záporné elektrodě a anionty k elektrodě kladné. Při elektrolýze vody je elektrolytem kyselina sírová a do roztoku jsou ponořeny elektrody z platiny. Dochází k disociaci kyseliny sírové na H^+ a SO_4^{2-} . Kationty vodíku tak u záporné elektrody přijímají elektron a vzniká H_2 . U kladné elektrody se vylučuje kyslík. Jednotlivé změny jsou znázorněny pomocí níže uvedených rovnic. Účinnost elektrolýzy se pohybuje okolo 60-70 %. [36,18].

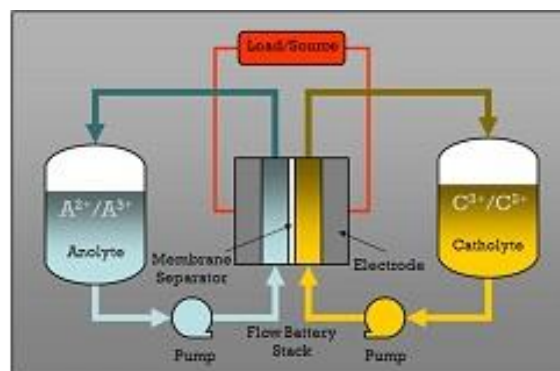


3 PRŮTOKOVÉ BATERIE

3.1 Popis a princip

V této kapitole je popsáno fungování průtokových baterií, jejich výhody a nevýhody, jejich komerční využití a v neposlední řadě rozdíly oproti ostatním elektrochemickým zařízením.

Průtokové baterie jsou elektrochemická zařízení, která využívají dva elektrolyty k výrobě elektrické energie, resp. uchovávají energii v elektrolytických kapalinách oproti pevným akumulátorům, např. lithium iontové baterie, které uchovávají energii v tuhých materiálech-kovech. Tyto dva elektrolyty jsou od sebe odděleny membránou, která propouští pouze určité ionty, přičemž jeden je nabit kladně, druhý naopak záporně. Energie je uložena v elektrolytu, který protéká baterií během nabíjení a vybíjení. Membrána zabraňuje kontaktu mezi jednotlivými elektrolyty. V případě jejich kontaktu by došlo ke snížení životnosti a bylo by nutné elektrolyty vyměnit. Z hlediska možných typů baterií výrobci nabízejí několik možností použitých prvků, např.: vanad, Zn-Br. Kromě redox baterií mohou být také baterie hybridní nebo bez membrány. Princip průtokových baterií je pak znázorněn na obr. 10 [37,38].



- **Discharge reaction**
 - $C^{3+} + e^- \rightarrow C^{2+}$ (reduction)
 - $A^{2+} \rightarrow A^{3+} + e^-$ (oxidation)
- **Charge reaction**
 - $C^{2+} \rightarrow C^{3+} + e^-$ (oxidation)
 - $A^{3+} + e^- \rightarrow A^{2+}$ (reduction)

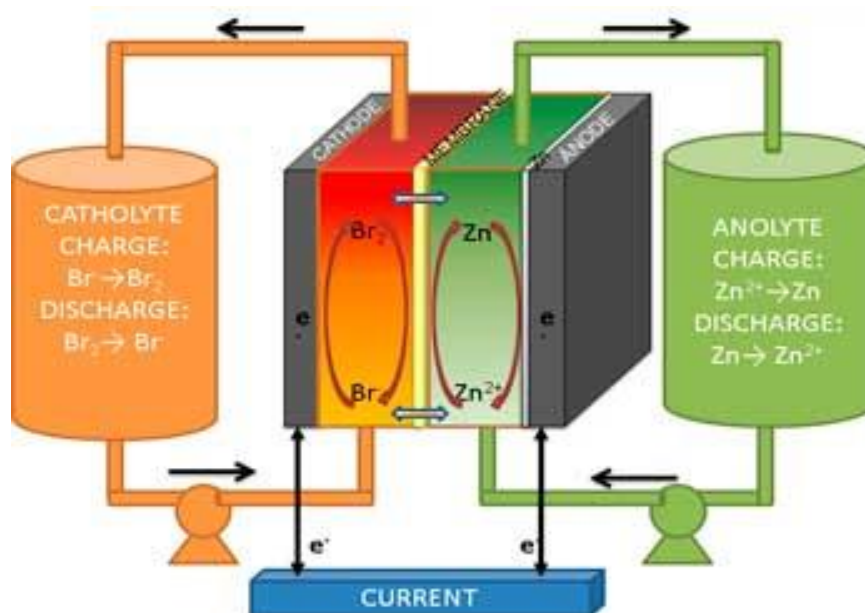
Obr 10. Princip průtokových baterií [37]

3.2 Vybrané typy průtokových baterií

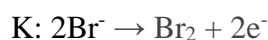
3.2.1 Zn-Br

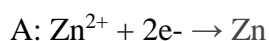
Baterie typu zinek-brom patří mezi hybridní průtokové baterie, kde je velká část energie uložena v pevném kovu, tedy zinku. Byly vyvinuty společností Exxon v sedmdesátých letech. Z hlediska úložné kapacity je systém závislý na velikosti elektrod a na velikosti zásobníku elektrolytu. Z pohledu životního prostředí je pak problém samotný brom, který je poměrně toxický.

Jako každá průtoková baterie i tento typ obsahuje dva elektrolyty na bázi vody a organické aminové skupiny, která udržuje brom v roztoku. Oba elektrolyty jsou odděleny polyolefinovou membránou. Zinečnaté ionty se během fáze nabíjení redukují v anodovém prostoru na uhlíkové elektrodě na kovový zinek, zatímco bromidové ionty se na druhé straně membrány oxidují na brom. V opačném procesu, při vybíjení, je kovový zinek oxidován na zinečnaté ionty a ty jsou rozpuštěny ve vodném anolytu. Dva uvolněné elektrony na anodě se vrací ke katodě, kde redukují brom na bromidové ionty a ty jsou rozpuštěny ve vodném katolytu. Z katolytu je pak brom dekomplexován z aminu na dva Br^- ionty. Účinnost baterie se pohybuje mezi 65-75 % a nabízí jednu z nejvyšších hodnot hustoty energie. V neposlední řadě je lze plně vybit a snesou mnoho cyklů nabití-vybití [37].



Obr 11. Schéma Zn-Br průtokové baterie [39]



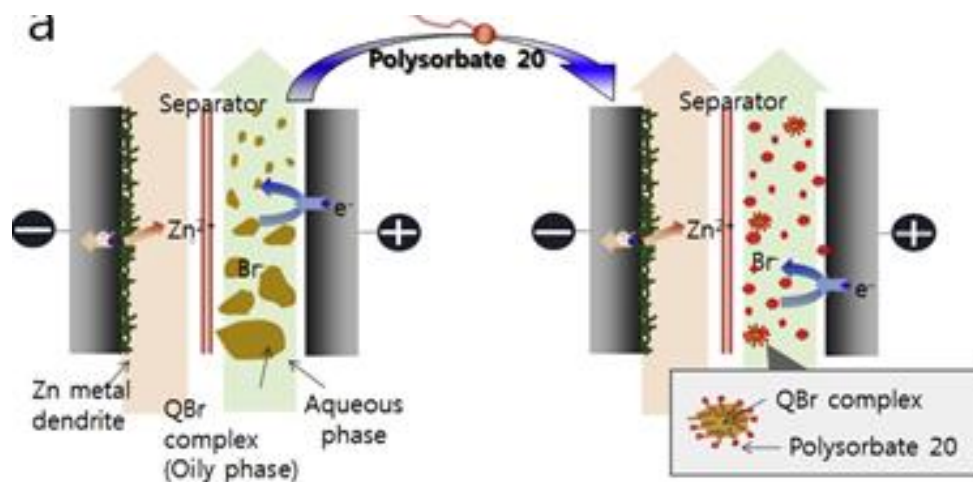


Vývoj

Jak již bylo řečeno v úvodním popisu tohoto typu průtokových baterií, jedná se o velmi slibný zdroj energie, především pak z hlediska poměru výkon/cena. Podobně jako palivové články nebo vanad redoxové baterie, tak i průtokové baterie typu zinek – brom procházejí neustálým vývojem, který spočívá především v dosažení co největšího výkonu. Existuje několik možností, jak dosáhnout požadovaných cílů. V této kapitole budou popsány některé možnosti technologických zdokonalení zinek-brom baterií.

Kvartérní amoniové sloučeniny plní dvojitou funkci. Zachycují brom a snižují odpor přenosu náboje. Tyto sloučeniny jsou rozpuštěny ve vodné fázi, avšak zachycený brom tvoří olejovou komplexní polybromidovou fázi. A to je hlavní problém, neboť olejová fáze ovlivňuje kinetiku elektrod [40].

Průtokové baterie typu zinek – brom trpí trvalým poklesem proudové účinnosti, tj. využití stejnosměrného elektrického proudu procházejícího systémem, z důvodu tvorby komplexní složky mastného polybromidu, který je silně hydrofobní v kombinaci s kvartérními amoniovými kationty během procesu nabíjení. Také tvorba zinkových dendritů způsobuje pokles proudové účinnosti. Během vybíjení je brom zachycený v olejové fázi redukován na bromidové ionty, které jsou rozpustné ve vodné fázi a tím zvyšují vodivost elektrolytu baterie. Proto je konverze bromu na katodě důležitým faktorem k určení výkonu baterie. Tato komplexní interakce vede k nestabilitě elektrolytů a v důsledku toho klesá proudová účinnost. Pro zlepšení proudové účinnosti se do elektrolytů přidává povrchově aktivní činidlo, polyoxyethylen sorbitan monolaurát (SAA), jako aditivum. Přidáním SAA usnadňuje míchání katolytu, což vede ke snížení obsahu bromu během vybíjení. SAA také účinně rozptyluje hydrofilní a hydrofobní fáze. Z hlediska efektivity bylo prokázáno, že po 32 cyklech ztrácí zinek-brom baterie proudovou účinnost z 93,7 % na 78,8 % za předpokladu, že SAA není použit. V opačném případě výsledky testů prokázaly pozitivní vliv SAA, neboť se proudová účinnost pohybovala konstantně okolo 96,89 %. Na obr. 12 je pak znázorněn schématický diagram účinků SAA na stupeň míšení mezi polybromidovým komplexem a vodnou fází [41].



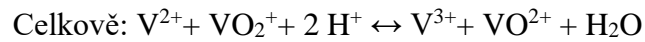
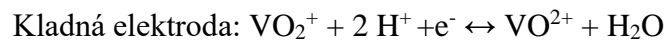
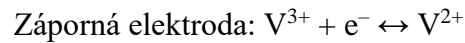
Obr 12. Schéma účinků SAA na míšení mezi polybromidovým komplexem a vodnou fází [41]

Podobně jako u proudové účinnosti je problém také v samotném elektrolytu, který způsobuje nárůst zinkových dendritů. Možnost, jak předcházet tomuto problému, je přidání malého množství přísad, např. KCl nebo NH₄Cl. Nicméně otázka výkonnosti nebyla stále vyřešena. V klasických konvenčních bateriích typu zinek-brom je použit elektrolyt z bromidu zinečnatého, který má poměrně nízkou iontovou vodivost. Proto je snahou modifikovat elektrolyt pomocí kyseliny metan sulfonové, která napomáhá zvýšit vodivost elektrolytu a potlačit vznik dendritů zinku. Po přidání podpůrného elektrolytu z testů vyplynulo, že vnitřní odpor systému se výrazně snížil, což vedlo k zvýšení energetické účinnosti z 64 % na 75 %. Navíc bylo prokázáno potlačení růstu dendritů zinku po přidání kyseliny metan sulfonové. Baterie byla provozována po dobu 50 cyklů bez známek degradace. Zatímco baterie, které kyselinu neobsahovaly, trpěly významným rozpadem již při 40 cyklech, právě kvůli silnému růstu dendritů zinku. Výsledkem je tedy zlepšená kinetika a reverzibilita Zn²⁺/Zn a Br₂/Br⁻ v tomto modifikovaném elektrolytu. [42]

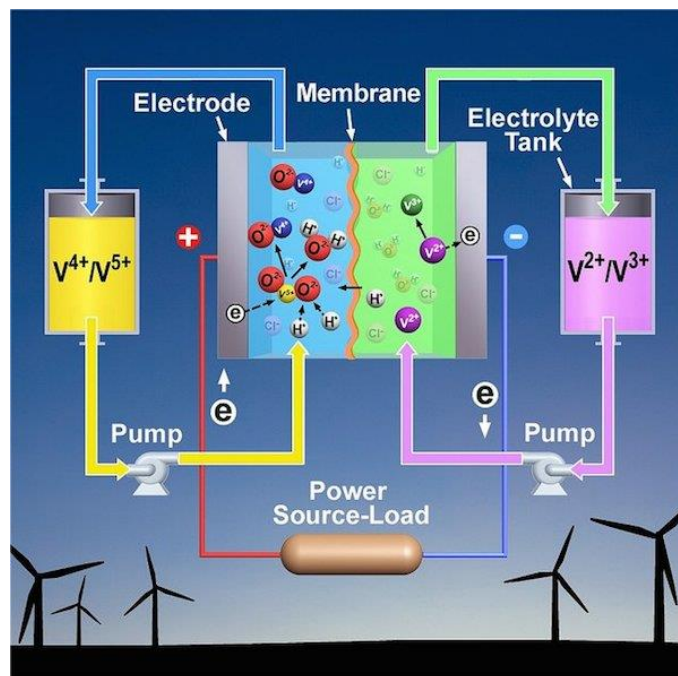
3.2.2 VRB

Dalším typem průtokových baterií jsou vanad redoxové baterie (VRB), které byly poprvé použity v roce 1986 na australské University of New South Wales. Z názvu je patrné, že hlavní složkou je vanad, který se nachází v několika oxidačních stavech, a to pozitivní V⁴⁺/V⁵⁺ redoxní pár a negativní V²⁺/V³⁺ redoxní pár. I zde jsou dvě oddělené nádrže, které obsahují vanadovou sůl v různých oxidačních stavech a kyselinu sírovou. V těchto elektrolytech je pak uložena veškerá energie na rozdíl od konvenčních akumulátorů, kde je energie uložena uvnitř článku.

V průběhu vybíjení se V^{2+} oxiduje na V^{3+} a uvolněný elektron pracuje ve vnějším obvodu. Naopak na katodě se pomocí tohoto elektronu redukuje V^{5+} na V^{4+} . Díky tomu, že je vanad jako jediný přítomen na obou stranách článku, nedochází ke ztrátě kapacity. Oxidace a redukce probíhá na uhlíkových elektrodách, které jsou odděleny membránou, aby nedocházelo k promíchání jednotlivých elektrolytů. Jednotlivé redox změny jsou znázorněny v následujících rovnicích [43, 44].



Účinnost VRB se pohybuje okolo 80 %. Další nespornou výhodou je jejich životnost. Umožňují i 10 000 cyklů nabíjení-vybíjení. Napětí článku se pohybuje okolo 1,4-1,6 V, což je výhodné pro vyšší výkon. Absence nebezpečných kovů je významným pozitivem z hlediska životního prostředí. Nevýhodou je pak nižší hustota energie, která se pohybuje v rozmezí 15-25 Wh/kg a provozní teplota, která by neměla překročit 40 °C. VRB jsou vhodné pro napájení systémů v hodnotách od 100 kW do 10 MW s dobou skladování 2 až 8 hodin [37,43].

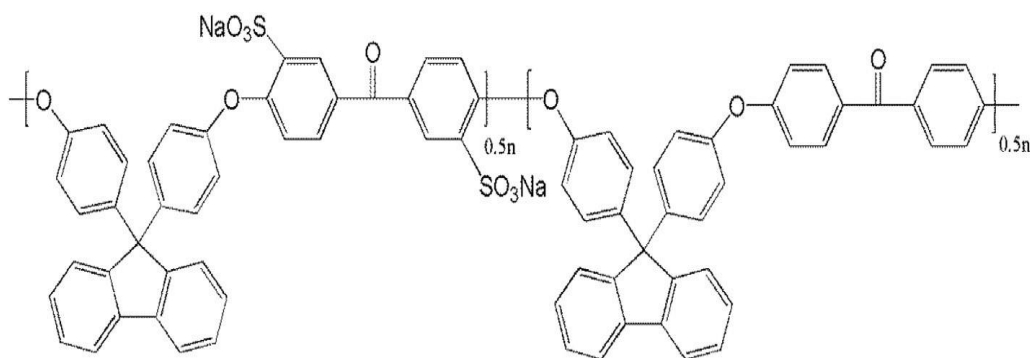


Obr 13. Schéma VRB baterie [45]

Vývoj

Vývoj VRB baterií spočívá v nalezení optimální membrány, která by poskytovala vysoké hodnoty účinnosti coulombické energie a napětí. Taková membrána by měla mít nízkou propustnost vanadu, avšak protonová vodivost by měla být co nejvyšší stejně jako elektrochemická stabilita. Nejběžnější komerční membrány Nafion byly nahrazeny PTFE/SPFEK membránou. Jedná se o velmi tenkou membránu z polytetrafluoroethylenu/sulfonovaný poly fluorenyl éter keton, jež poskytovala 91 % energetickou účinnost a vysokou stabilitu pro aplikaci ve VRB. Dalším důležitým parametrem je samotná tloušťka membrány. Obecně lze říci, že čím užší membrána, tím je nižší vnitřní odpor baterie a membrána je tak konkurenceschopnější ve velkém měřítku. Nevýhodou je fakt, že ionty vanadu přecházejí membránou jednodušeji a dochází ke snížení výkonu baterie. Jednou z možností je připravit membránu technologií LBL (layer-by-layer). Účelem je vytvoření dvojvrstev se strukturou v nanoměřítku [46].

Jiná studie se zabývala zdokonalením SPFEK membrány. Cílem bylo dále snížit propustnost iontů vanadu. Membrána SPFEK byla dopována anorganickými částicemi jako je SiO_2 a sulfonovaný SiO_2 technikou LBL. Výsledky ukázaly, že se jak protonová vodivost zvýšila, tak propustnost vanadu snížila. Zvýšení protonové vodivosti lze dosáhnout vytvořením póru v membráně. Je možné zdokonalit SPFEK membránu vyluhováním pomocí nízkomolekulární sloučeniny (imidazolu) a následně vyrobit účinné vrstvy pro blokaci vanadu LBL technikou. Na obr. 14 je znázorněna chemická struktura SPFEK membrány [47].

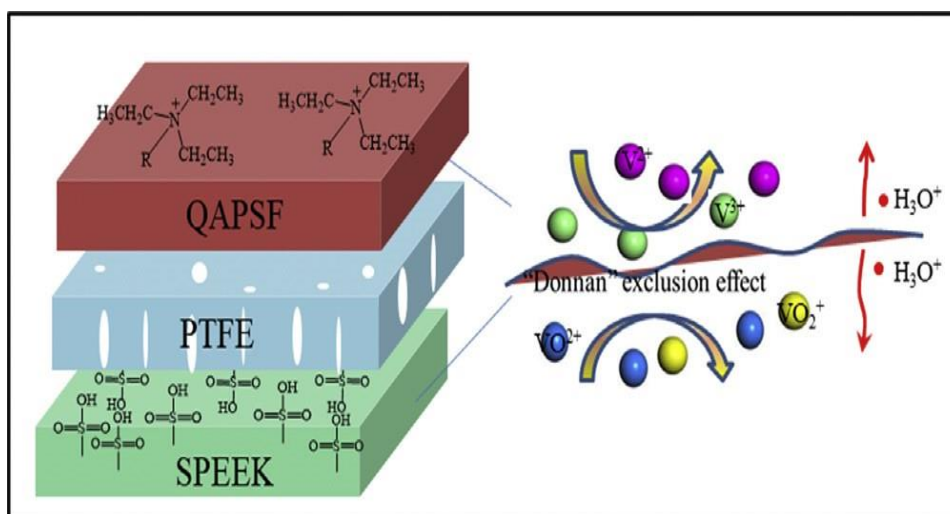


Obr 14. Struktura SPFEK membrány [47]

Mezi další možnosti, jak modifikovat membránu SPFEK a zlepšit tak její vlastnosti, je vytvoření vícevrstvé membrány. Jednou z hlavních překážek je degradace SPFEK

membrány. Aby se předešlo tomuto problému, byla vytvořena vícevrstvá kompozitní membrána tvořená vrstvou SPFEK a dvěma Nafionovými membránami. Ty zabraňují oxidační degradaci SPFEK membrány. Dalším problémem je špatná mezivrstva mezi SPFEK a Nafionovou membránou, dosažena tlakem za studena. Mezivrstva může způsobovat delaminaci (oddělení) dvou různých vrstev díky jejich rozdílné bobtnatelnosti. K překonání těchto potíží bylo nutné stále vyvíjet vícevrstvé membrány. Studie z roku 2011 se zaměřila na vývoj sendvičové membrány složené ze tří vrstev. Jednalo se o vrstvu PFSA, SPFEK a přechodovou střední vrstvu. SPFEK vrstva má výhodu nízké ceny a schopnost potlačovat pronikání vanadových iontů, zatímco vrstva PFSA nabízí dobrou antioxidační vlastnost. Přechodová vrstva je na bázi porézního propylenu a spojuje vrstvy SPFEK a PFSA. Dále střední vrstva blokuje propustnost vanadových iontů a zlepšuje mechanickou pevnost. Navíc tato sendvičová membrána může zajistit stabilitu struktury bez delaminace mezi jednotlivými vrstvami. V neposlední řadě nabízí vynikající výkon [48].

Nejnovější studie byla zaměřena na výrobu bipolární membrány. Membrána je tvořena vrstvami PTFE/QAPSF (kvarternizovaný polysulfon) a vrstvou SPEEK (sulfonovaný poly éter éter keton). PTFE zvyšuje mechanické odolnosti celé membrány, zatímco QAPSF a SPEEK vrstvy slouží pro výměnu iontů, resp. skupina NR_4^+ snižuje permeabilitu vanadu a SO_3^- zvyšuje vodivost protonů. Na obr. 15 je uveden návrh BPM membrány se sendvičovou strukturou. Testy, při kterých proběhlo 100 cyklů vybití a nabití, poukazyvaly na chemickou a elektrochemickou stabilitu membrán. Do budoucna je však stále nutné provádět studie, jako je optimalizace struktury a technika přípravy membrány [49].



Obr 15. Schéma návrhu BPM membrány se sendvičovou strukturou [49]

Vývoj VRB baterií není pouze hledáním optimální membrány pro výkon celého systému. Nedílnou součástí je samotný elektrolyt, který do jisté míry ovlivňuje parametry VRB baterií, jelikož elektrochemická aktivita, koncentrace a stabilita iontů vanadu určují výkon, spolehlivost a hustotu energie. Je známo, že na hustotu energie má vliv rozpustnost elektrolytů. Rozpustnost kladného elektrolytu je nižší než u elektrolytu negativního. První typ VRB baterií označované jako Generace 1 vykazovaly poměrně malou hustotu energie vlivem nízké rozpustnosti solí vanadu. Aby bylo možné řešit tento limit, došlo k nahrazení pozitivního redoxního páru vyšším párem vykazujícím vyšší hodnotu hustoty energie. Jednalo se především o brom, mangan nebo cerium v různých oxidačních stavech. Dalším přístupem ke zvýšení hustoty VRB je zvýšení stability vysoce koncentrovaných vanadových iontů modifikací elektrolytu. V neposlední řadě je důležitým faktorem napětí článku ovlivňující též hodnotu hustoty energie [44].

3.3 Ostatní typy průtokových baterií

3.3.1 Hybridní

Hybridní průtoková baterie používá jednu či více elektroaktivních složek uložených jako pevná vrstva. V tomto případě elektrochemický článek obsahuje jednu bateriovou elektrodu a jednu elektrodu z palivového článku. Tento typ je omezený, co se týče energie, povrchem elektrody. Hybridní průtočné baterie zahrnují baterie typu zinek-brom, zinek-cerium a olovo-kyselina [50].

3.3.2 Průtokové baterie bez membrány

Již z názvu je patrná absence membrány v těchto bateriích. Právě membrána bývá nejdražší komponenta z celé baterie a zároveň nejméně spolehlivá. Tento typ baterií je závislý na laminárním toku kapalin, které jsou čerpány kanálem. Laminární průtok přirozeně odděluje kapaliny, čímž eliminuje potřebu membrány. Hlavními složkami jsou brom a vodík. Brom protéká přes grafitovou katodu kanálkem a kyselina bromovodíková proudí pod porézní anodou zároveň s vodíkem. Při obrácené chemické reakci dochází k nabití baterie [50].

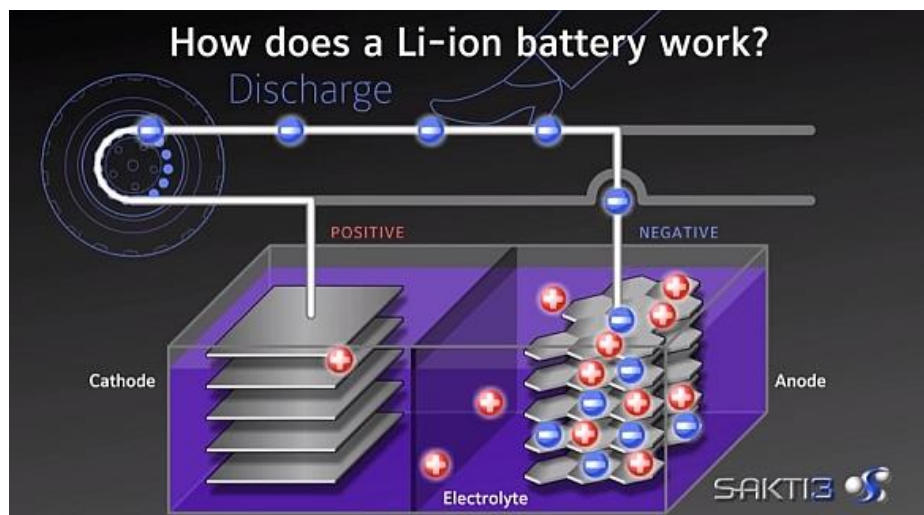
3.4 Některé typy pevných akumulátorů

Dalšími možnostmi, jak uchovávat elektrickou energii, je kromě palivových článků a průtočných baterií použití pevných akumulátorů. Mezi pevné akumulátory lze řadit Li-ion, Ni-Cd akumulátory a například NaS baterie. V současné době jsou tyto typy akumulátorů

nejběžnější, avšak v budoucnu se počítá s technologickým vývojem a uvedením na trh nového typu pevného akumulátoru. Na rozdíl od palivových článků a průtočných baterií tento typ pevného akumulátoru nebude obsahovat pouze pevné elektrody, ale také pevný elektrolyt. Podle použitého elektrolytu a elektrod se liší energetická hustota (kolik energie lze uložit v jednom litru objemu), maximální nabíjecí a vybíjecí proud a další parametry. Oproti stávajícím pevným akumulátorům budou nabízet několik výhod, a to především bezpečnost, neboť Li-ion akumulátory trpí explozemi a samovznícením, vyšší energetickou hustotu a z důvodu absence lithia budou levnější. V této kapitole jsou zmíněny některé stávající pevné akumulátory, neboť nový typ pevných akumulátorů je v současné době stále ve stádiu vývoje [51].

3.4.1 Li-ion

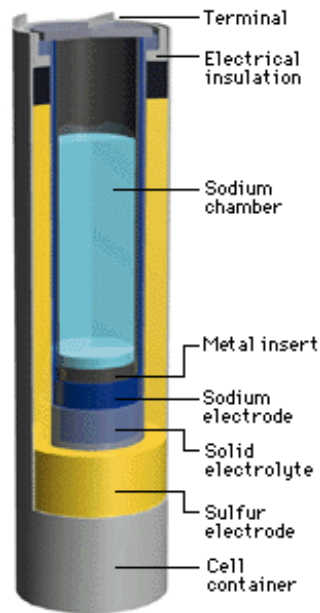
První komerční využití Li-ion baterií nastalo v roce 1991. Byly použity do malých spotřebičů. Postupem času a vývoje se zvažuje jejich použití do elektrických vozidel. Principem Li-ion baterií je přenos iontů elektrolytem mezi elektrodami během nabíjení a vybíjení. Ionty jsou zabudovány do struktury jiných materiálů především pak oxidů kovů nebo fosfátů na katodě a uhlíku či titanitanu lithného na anodě. Elektrody jsou pak spojeny porézní polymerní maticí, do které vstupuje elektrolyt. Ve vnějším obvodu jsou elektrody propojeny vodičem a prouděním elektronů od jedné elektrody ke druhé vzniká elektrický proud. Existuje několik druhů Li-ion baterií lišících se především materiálem, který je zde použit. Tyto materiály pak mají zásadní vliv na komerčním využití baterií, neboť ovlivňují technické parametry jako napětí či hustotu energie. Například LiCoO_2 (podvojný oxid lithia a kobaltu) baterie se využívají pro notebooky či mobilní telefony, LiMn_2O_4 (podvojný oxid lithia a manganu) baterie se používají pro elektrické nářadí nebo lékařské přístroje. Výhodou je jejich poměrně vysoká hodnota hustoty energie, neboť v případě LiCoO_2 baterií se tato hodnota pohybuje okolo 150-200 Wh/kg a dále pak poměrně vysoké napětí 3,7 V. V neposlední řadě pak lithium nepředstavuje hrozbu z hlediska životního prostředí. Vše má své ale a není tomu jinak ani v tomto případě. Pořizovací náklady jsou poměrně vysoké a mají nižší životnost (okolo 3 let). Schéma Li-ion baterií je pak znázorněna na obr. 16 [37,52,53].



Obr 16. Schéma Li-ion baterie [54]

3.4.2 NaS baterie

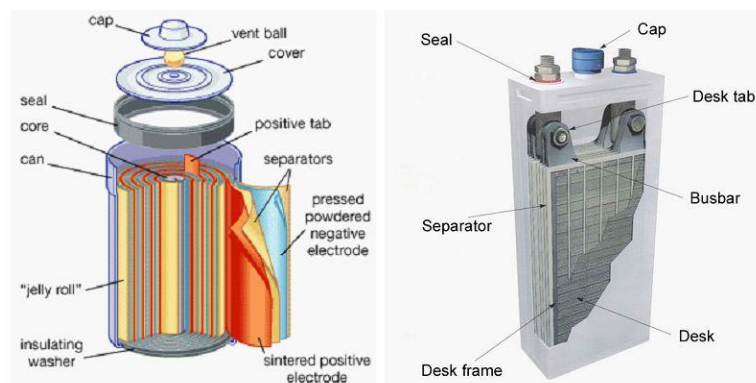
Technologie NaS baterií byla vyvinuta v 60. letech 20. století. Z hlediska konstrukce je katoda tvořena roztavenou sírou a anoda roztaveným sodíkem. Elektrody jsou odděleny keramikou (sodíkem dopovaný oxid hlinitý, resp. hlinitan sodný), která propouští sodné ionty ke druhé elektrodě. Při vybíjení se sodík zbavuje elektronu, který je pak veden vnějším obvodem zpět na kladnou elektrodu. Jedinou nevýhodou je teplota, při které tento typ baterie pracuje. Je nutná pracovní teplota 300-350 °C. Avšak oproti Li-ion bateriím mají větší účinnost (asi 90%). Materiály, tedy síra a sodík, jsou poměrně levné a z hlediska toxicity se neřadí mezi zvláště nebezpečné látky pro životní prostředí. V současné době jsou tyto baterie úspěšné především v Japonsku, kde se používají pro stabilizaci dodávek energie z větrných elektráren [55].



Obr 17. Schéma NaS baterie [56]

3.4.3 Ni-Cd

Posledním poměrně významným typem pevných akumulátorů je typ Ni-Cd. Komerční výroba začala v roce 1910. Elektrolytem je hydroxid sodný rozpuštěný ve vodě. Elektrody jsou tvořeny oxo-hydroxidem nikelnatým jako katoda a kadmíem jako anoda, které reaguje s kyslíkem za vzniku CdO. Účinnost těchto baterií se pohybuje mezi 70-90 %. Hodnota hustoty energie je 40-60 Wh/kg a napětí 1,2 V. Velkým nedostatkem Cd-Ni baterií je samotné kadmium, které je velmi toxické pro životní prostředí. Společnost GVEA provedla v roce 2003 instalaci tohoto systému v Japonsku, který může při výpadku energie poskytnout 27 MW po dobu 15 minut [57,53].



Obr 18. Schéma Cd-Ni baterie [58]

3.5 Technické parametry některých baterií

Tab. 19. Technické parametry vybraných baterií

Parametry	Zn-Br	VRB	Li-ion	NaS	Ni-Cd
hustota energie [Wh/kg]	50	15 - 25	150 - 200	150 - 250	40 - 60
napětí [V]	1,8	1,4 - 1,6	3,7	2	1,2
účinnost [%]	65 - 75	80	80 - 90	90	70 - 90
životnost [cyklů]	více než 2000	10000	500 - 1200	2500 - 4000	až 2000
pracovní teplota [°C]		< 40		300 - 350	< 70

3.6 Výhody a nevýhody

Palivové články na bázi čistého vodíku při výrobě elektrické energie nevypouštějí do ovzduší znečišťující látky. Dalšími produkty jsou pouze teplo a voda. Nevýhodou je potenciálně dodávka samotného čistého vodíku jako paliva, zatímco palivové články, které používají reformátory paliva, jako jsou zemní plyn nebo metanol, mohou uvolňovat malé množství znečišťujících látek a mají nižší účinnost oproti palivovým článkům na bázi čistého vodíku. Z hlediska ekonomického představují palivové články poměrně nákladné investice v rámci technologického vývoje, neboť se investice firem do vývoje pohybují ve stovkách milionů dolarů ročně. Avšak mohou být instalovány relativně rychle bez nutnosti nákladnějších a rozsáhlejších změn. Na rozdíl od baterií, které je nutné po čase likvidovat, mohou palivové články teoreticky poskytovat elektrickou energii nepřetržitě po celou dobu životnosti [59].

Redoxové průtokové baterie lze okamžitě dobít výměnou elektrolytů, mají vyšší životnost vůči pevným akumulátorům nap. lithium iontové baterie, které relativně v krátké době stárnou. Průtokové baterie, díky efektu nízkého samovybíjení, se využívají jako záložní zdroj s možností rychlého najezení na plný výkon. Jsou proto vhodné k instalaci např. do vojenských základů jako záložní zdroj energie či do datových center. V neposlední řadě jsou průtokové baterie poměrně dobře recyklovatelné. Avšak z hlediska účinnosti jsou, např. pro mobilní zařízení či notebooky, vhodnější lithium iontové baterie, tedy pevné akumulátory, neboť vykazují vysokou hustotu energie [60].

4 ZÁVĚR

V závěru práce je nutné upozornit na nutnost využívat obnovitelné zdroje energie, neboť v současné době lidstvo, jednotlivé státy stále primárně spoléhají na energii z neobnovitelných zdrojů. Je nutností si uvědomit, že zásoby těchto zdrojů (ropy, uhlí) jsou konečné a v budoucnu, po vyčerpání veškerých zdrojů fosilních paliv, budou státy, které budou využívat ve větší míře obnovitelných zdrojů, schopny udržet stabilní energetiku. Bohužel dnešní politika států nenasvědčuje komplexnímu využívání obnovitelných zdrojů. Stále převládá stránka finanční nad stránkou ekologickou, neboť je výroba elektrické energie v současné době výhodnější z neobnovitelných zdrojů. Dalším problémem, proč je nutné zamyslet se nad využitím obnovitelných zdrojů, je otázka globálního oteplování a s tím související zvedání hladiny moří a oceánu a v neposlední řadě výrazného zhoršování kvality ovzduší.

Práce je zaměřena na palivové články a průtokové redoxní baterie jako možné způsoby obnovitelných zdrojů energie. Avšak existují i další možnosti, které jsou uvedeny v první části této práce. Vodní, větrná, geotermální nebo sluneční energie zastupují důležitou úlohu při výrobě elektrické energie. Důvodem, proč by mohly být tyto zdroje hojněji využívány, je hrozba z vyčerpání především ropy, jejíž zásoby se odhadují na 50 až 60 let.

Jak již bylo uvedeno, práce je primárně zaměřena na popis a fungování jednotlivých typů palivových článků a redox průtokových baterií. Od vzniku prvních palivových článků a baterií uplynulo několik desítek let a za tuto dobu procházejí neustálým vývojem, neboť je nutné hledat optimální technická řešení pro jejich využití v běžném provozu. Nacházejí totiž široké uplatnění v dopravě, elektrárnách, datových centrech nebo ve vojenských základnách. Princip vývoje spočívá v inovaci především elektrolytů, membrán a hledání vhodných materiálů jednotlivých komponent palivových článků a baterií. Cílem technických řešení je snaha o dosažení co nejvyšší hustoty energie jednotlivých zdrojů.

Využití těchto zdrojů by mělo být v budoucnosti primárním cílem. Dále by se měla zvyšovat povědomost populace o nutnosti a možnostech využívání alternativních zdrojů energie.

5 POUŽITÁ LITERATURA

1. ŠKORPÍK, J. [2011] *Fosilní paliva, jejich využití v energetice a ekologické dopady, Transformační technologie*, [on-line]. [cit. 2018-03-02] Dostupné z: <http://www.transformacni-technologie.cz/07.html>, ISSN 1804-8293
2. NATIONAL GEOGRAPHIC, [2018] *Kdy dojde ropa a co se stane? V optimistické verzi za 60 let. A v pesimistické...* [on-line]. [cit. 2018-03-02] Dostupné z: <https://www.national-geographic.cz/clanky/kdy-dojde-ropa-v-optimisticke-verzi-za-60-let-a-v-pesimisticke.html>
3. KADOUMIOVÁ, D. [2011] *Světové zásoby a těžba uhlí od 2.poloviny 20. století* [on-line]. [cit. 2018-03-02] Dostupné z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/51137/BPTX_2010_1__0_262400_0_92874.pdf?sequence=1&isAllowed=y
4. BP GLOBAL, *Natural gas reserves* [on-line]. [cit. 2018-03-02] Dostupné z: <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/natural-gas/natural-gas-reserves.html>
5. MORSS, L., *Uranium* [on-line]. [cit. 2018-03-03] Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/uranium>
6. SDRUŽENÍ ŘÍDÍCÍHO SMĚNOVÉHO PERSONÁLU JADERNÝCH ELEKTRÁREN, *Stav světových zásob uranu* [on-line]. [cit. 2018-03-05] Dostupné z: <http://www.dukovany.cz/stav-svetovych-zasob-uranu.html>
7. BP GLOBAL, *Statistical review of world energy June 2017* [on-line]. [cit. 2018-03-06] Dostupné z: <https://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf>
8. SOLÁRNÍ ENERGIE.INFO, *Využití solární energie* [on-line]. [cit. 2018-03-06] Dostupné z: <http://www.solarni-energie.info/vyuziti.php>

9. ŠKORPÍK, J. Sluneční záření jako zdroj energie, *Transformační technologie*, [on-line] [cit. 2018-03-06] Dostupné z: <http://www.transformacni-technologie.cz/02.html>, ISSN 1804-8293
10. VÍTEJTE NA ZEMI..., *Větrná energie* [on-line]. [cit. 2018-03-06] Dostupné z: http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=vetrna_energie&site=energie
11. NAZELENO.CZ, *Vodní energie* [on-line]. [cit. 2018-03-08] Dostupné z: <https://www.nazeleno.cz/vodni-energie.dic>
12. OENERGETICE.CZ, *Geotermální energie* [on-line]. [cit. 2018-03-11] Dostupné z: <http://oenergetice.cz/elektrina/geotermalni-energie>
13. VÍTEJTE NA ZEMI..., *Biopaliva* [on-line]. [cit. 2018-03-15] Dostupné z: <http://www.vitejtenazemi.cz/cenia/index.php?p=biopaliva&site=doprava>
14. WIKIPEDIA *Palivové články* [on-line]. [cit. 2018-03-16] Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Palivov%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek
15. PORŠ.Z, *Palivové články* [cit. 2018-03-18]
16. HYDROGENICS, *Fuel cells* [on-line]. [cit. 2018-03-18] Dostupné z: <http://www.hydrogenics.com/technology-resources/hydrogen-technology/fuel-cells/>
17. LARMINIE, James; DICKS, Andrew. Fuel cell systems analysed. *Fuel Cell Systems Explained, Second Edition*, 2013, 369-389.
18. ENERGY.GOV, *Types of fuel cells* [on-line]. [cit. 2018-03-23] Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/types-fuel-cells>
19. ČESKÁ ENERGETICKÁ AGENTURA, *Palivové články*, [on-line]. [cit. 2018-03-24] Dostupné z: <https://www.mpo-efekt.cz/dokument/3111.pdf>
20. MAWDSLEY, Jennifer R., et al. Composite-coated aluminum bipolar plates for PEM fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2013, 231: 106-112.
21. YAN, X. H., et al. A monolayer graphene–Nafion sandwich membrane for direct methanol fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2016, 311: 188-194.

22. ZARRIN, Hadis, et al. High performance porous polybenzimidazole membrane for alkaline fuel cells. *International journal of hydrogen energy*, 2014, 39.32: 18405-18415.
23. NAUGHTON, Matt S.; BRUSHETT, Fikile R.; KENIS, Paul JA. Carbonate resilience of flowing electrolyte-based alkaline fuel cells. *Journal of Power Sources*, 2011, 196.4: 1762-1768.
24. KARGUPTA, Kajari, et al. Performance enhancement of phosphoric acid fuel cell by using phosphosilicate gel based electrolyte. *Journal of fuel chemistry and Technology*, 2012, 40.6: 707-713.
25. AINDOW, T. T.; HAUG, A. T.; JAYNE, D. Platinum catalyst degradation in phosphoric acid fuel cells for stationary applications. *Journal of Power Sources*, 2011, 196.10: 4506-4514.
26. HE, Q., et al. Enhanced Pt stability in MO₂ (M= Ce, Zr or Ce_{0.9}Zr_{0.1})-promoted Pt/C electrocatalysts for oxygen reduction reaction in PAFCs. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 381.1-2: 54-65.
27. WANG, Hsueh-Sheng, et al. A high-yield and ultra-low-temperature methanol reformer integratable with phosphoric acid fuel cell (PAFC). *Energy*, 2017, 133: 1142-1152.
28. BARON, Robert, et al. Dual ionic conductive membrane for molten carbonate fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43.16: 8100-8104.
29. ZAZA, Fabio, et al. Studies on sulfur poisoning and development of advanced anodic materials for waste-to-energy fuel cells applications. *Journal of Power Sources*, 2010, 195.13: 4043-4050
30. ZHANG, Yuxuan, et al. Pentlandite-MoS₂ as sulfur tolerant anode materials for solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 2018, 737: 477-483.
31. MAJHI, S. M., et al. Anode supported solid oxide fuel cells (SOFC) by electrophoretic deposition. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36.22: 14930-14935.
32. WIKIPEDIA *Electrophoretic deposition* [on-line]. [cit. 2018-04-05] Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Electrophoretic_deposition

33. PERIODICKÁ TABULKA, *Vodík* [on-line]. [cit. 2018-004-06] Dostupné z:
<http://www.prvky.com/1.html>
34. HYTEP, *Výroba vodíku* [on-line]. [cit. 2018-04-08] Dostupné z:
<https://www.hytep.cz/cs/vodik/informace-o-vodiku/vyroba-vodiku/664-vyroba-vodiku>
35. PETROLEUM.CZ, *Výroba vodíku parním reformováním* [on-line]. [cit. 2018-04-11]
Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-43.aspx>
36. WIKIPEDIA, *Elektrolýza* [on-line]. [cit. 2018-04-11] Dostupné z:
<https://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrol%C3%BDza>
37. ENERGY STORAGE ASSOCIATION, *Flow batteries* [on-line]. [cit. 2018-04-14]
Dostupné z: <http://energystorage.org/energy-storage/storage-technology-comparisons>
38. SOLAR POWER WORLD, [2017] *What is flow battery* [on-line]. [cit. 2018-04-14]
Dostupné z: <https://www.solarpowerworldonline.com/2017/12/what-is-a-flow-battery/>
39. FLOW GRID, *What is it and how a flow battery* [on-line]. [cit. 2018-04-16] Dostupné z:
<http://www.flow-grid.com/en/flow-batteries-what-is.php>
40. JEON, Jae-Deok, et al. Dual function of quaternary ammonium in Zn/Br redox flow battery: Capturing the bromine and lowering the charge transfer resistance. *Electrochimica Acta*, 2014, 127: 397-402.
41. YANG, Jung Hoon, et al. Effect of a surface active agent on performance of zinc/bromine redox flow batteries: Improvement in current efficiency and system stability. *Journal of Power Sources*, 2015, 275: 294-297.
42. WU, M. C., et al. Improved electrolyte for zinc-bromine flow batteries. *Journal of Power Sources*, 2018, 384: 232-239.
43. CHEMPOINT, [2011] *Vanadové redoxní baterie* [on-line]. [cit. 2018-05-07] Dostupné z:
<http://www.chempoint.cz/vanadove-redoxni-baterie>
44. CHOI, Chanyong, et al. A review of vanadium electrolytes for vanadium redox flow batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 69: 263-274.

45. CLEANTECHNICA, [2015] *Flow battery vs. Tesla battery smackdown looming* [on-line]. [cit. 2018-05-08] Dostupné z: <https://cleantechnica.com/2015/06/21/flow-battery-vs-tesla-battery-smackdown-looming>
46. TENG, Xiangguo, et al. PTFE/SPEEK/PDDA/PSS composite membrane for vanadium redox flow battery application. *Journal of Materials Science*, 2018, 53.7: 5204-5215.
47. WANG, Yufei, et al. Preparation and characterization of a novel layer-by-layer porous composite membrane for vanadium redox flow battery (VRB) applications. *international journal of hydrogen energy*, 2014, 39.28: 16088-16095.
48. JIA, Chuankun; LIU, Jianguo; YAN, Chuanwei. A multilayered membrane for vanadium redox flow battery. *Journal of Power Sources*, 2012, 203: 190-194.
49. DAI, Jicui, et al. A sandwiched bipolar membrane for all vanadium redox flow battery with high coulombic efficiency. *Polymer*, 2018, 140: 233-239.
50. WIKIPEDIA *Flow battery* [on-line]. [cit. 2018-05-010] Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Flow_battery
51. TESLAFAN, [2017] *Pevné akumulátory jsou realitou, dostane je i Tesla?* [on-line]. [cit. 2018-05-15] Dostupné z: <https://www.teslafan.cz/clanky/pevne-akumulatory-jsou-realitou-dostane-je-i-tesla>
52. BATTERY UNIVERSITY, [2017] *Types of lithium-ion* [on-line]. [cit. 2018-05-20] Dostupné z: http://batteryuniversity.com/learn/article/types_of_lithium_ion
53. ENERGETICKÉ SYSTÉMY ZEPPELIN CZ, [2011] *Akumulace elektřiny* [on-line]. [cit. 2018-05-19] Dostupné z: <https://oze.tzb-info.cz/7435-akumulace-elektriny>
54. HYBRID.CZ, [2014] *Sakti3 představil průlomovou li-ion baterii* [on-line]. [cit. 2018-05-21] Dostupné z: <http://www.hybrid.cz/sakti3-predstavil-prulomovou-li-ion-baterii>
55. ENERGY STORAGE ASSOCIATION *Sodium sulfur (NAS) Batteries* [on-line]. [cit. 2018-05-21] Dostupné z: <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/sodium-sulfur-nas-batteries>

56. DAVID DARLING, *NAS battery* [on-line]. [cit. 2018-05-7] Dostupné z:
http://www.daviddarling.info/encyclopedia/N/AE_NAS_battery.html
57. ENERGY STORAGE ASSOCIATION *Nickel Cadmium (NI-CD) batteries* [on-line]. [cit. 2018-06-07] Dostupné z: <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/nickel-cadmium-ni-cd-batteries>
58. ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE, [2013] *Electrochemical energy storage* [on-line]. [cit. 2018-06-08] Dostupné z: https://www.intechopen.com/books/energy-storage-technologies-and-applications/electrochemical_energy_storage
59. ALTERNATIVE ENERGY *Fuel cells* [on-line]. [cit. 2018-06-11] Dostupné z:
http://www.altenergy.org/renewables/fuel_cells.html
60. ENERGY STORAGE ASSOCIATION *Redox flow batteries* [on-line]. [cit. 2018-06-13] Dostupné z: <http://energystorage.org/energy-storage/technologies/redox-flow-batteries>