



**VŠB – TECHNICKÁ UNIVERZITA
OSTRAVA**

Fakulta elektrotechniky a
informatiky

ČESKÁ ENERGETICKÁ AGENTURA



STUDIE POHONU MOBILNÍHO PROSTŘEDKU S PALIVOVÝM ČLÁNKEM

Ing. Bohumil HORÁK, Ph.D.

Ing. Jiří KOZIOREK, Ph.D.

Ing. Miroslav KOPŘIVA

Ing. Martin PAPOUŠEK

Ing. Zdeněk SLANINA

Katedra měřicí a řídicí techniky, Katedra elektroenergetiky, FEI VŠB-TU Ostrava

Anotace: Studie se zabývá alternativními pohony motorových vozidel. V úvodní části jsou rozebrány možnosti pohonů a jejich rozvoj v blízké budoucnosti. Shrnutí této kapitoly směřuje k budoucím aplikacím palivových článků v elektromobilech. Jádrem studie se zabývá palivovými články, jejich rozdělením, základními poznatky a specifikací konceptu pohonu. Studie je zakončena kapitolou o řídicích a diagnostických systémech a seznámením s realizovaným laboratorním řešením.

Studie je určena okruhu technické veřejnosti zabývající se oblastmi alternativních zdrojů energií a jejich využití v mobilních a/nebo transportních prostředcích.

Publikace je určena pro poradenskou činnost a je zpracována v rámci Státního programu na podporu úspor energie a využití obnovitelných zdrojů energie pro rok 2005-část A.

Ostrava, říjen 2005

OBSAH

OBSAH.....	2
-------------------	----------

ÚVOD.....	4
------------------	----------

1 Alternativní pohony motorových vozidel v současnosti.....	5
--	----------

1.1 Úvod do problematiky.....	5
1.2 Přehled současného stavu řešení problematiky.....	5
1.3 Pohony využívající elektrickou energii.....	12
1.4 Kritéria k posouzení alternativních pohonů a paliv.....	13
1.5 Vodíkový pohon.....	14
1.6 Vlastnosti vodíku a vodíková bezpečnost.....	23
1.7 Příprava vodíku.....	42
1.8 Skladování vodíku.....	45
1.9 Shrnutí.....	58
1.10 Laboratorní koncept HydrogenIX.....	58

2 Palivové články a jejich vlastnosti.....	62
---	-----------

2.1 Úvod do palivových článků.....	62
2.2 Typy palivových článků.....	73
2.3 Základy palivových článků typu PEM.....	86

3 Pohony s palivovými články, palivové články.....	104
---	------------

3.1 Účinnost a napětí naprázdno palivového článku.....	104
3.2 Pracovní napětí palivového článku.....	118
3.3 Popis laboratorního řešení projektu Hydrogenix v roce 2005.....	138
3.4 Úvod do problematiky elektrických pohonů s palivovými články.....	147
3.5 Rozbor současného stavu řešení problematiky elektrických pohonů.....	147
3.6 Návrh pokročilého konceptu pohonu a jeho vyhodnocení.....	156
3.7 Shrnutí problematiky pohonu.....	164

4 Řídící a diagnostické systémy.....	165
---	------------

4.1 Úvod do problematiky.....	165
4.2 Návrh pokročilého konceptu řešení problematiky.....	165



4.3	Popis řešení řídicího systému v rámci projektu Hydrogenix v roce 2005	172
4.4	Shrnutí.....	188

Zhodnocení	190
-------------------------	------------

Použitá literatura	192
---------------------------------	------------

Publikace autorského týmu k dané problematice.....	194
---	------------

Řešené projekty.....	194
Mezinárodní aktivity	194
Publikované odborné práce	194
Vybrané publikované populárně-naučné články	194

Seznam příloh	196
----------------------------	------------

ÚVOD

Významné vynálezy v dějinách lidstva neměly a nemají jen pozitivní stránky při jejich využívání. S automobilem je to obdobné. Budoucí rozvoj automobilismu a dopravy není možný bez rozvoje lidského potenciálu, výzkumu a vývoje alternativních paliv, pohonů, řízení a dopravní infrastruktury. Velkou roli zde hraje symbióza školy s technickou praxí. Technická praxe, výrobci a dodavatelé jsou obecně „hybatelem“ a garantem budoucího pozitivního rozvoje.

V následujícím textu studie se budeme zabývat aspekty alternativních paliv pro pohony dopravních prostředků. Budeme se zabývat s pojmy biopaliva i palivové články. Text studie je strukturován do obecné části o alternativních palivech a pohonech a následně do kapitol detailně osvětlujících základní funkční skupiny konceptu dopravního prostředku budoucnosti. Teoretická část je doplněna o popis praktické laboratorní aplikace spojené s analýzou potřeb souvisejících s jejich realizací a závěry ze získaných výsledků a měření. Teoretická část studie a popis praktické realizace pohonu mají v čitateli probudit zájem o tuto problematiku, prohloubit jeho znalosti v tomto odvětví automobilní techniky, evokovat souvislosti a navodit povědomí o skutečnosti, že alternativní pohony jsou realitou realizovatelnou v oprávněných případech již nyní.

Analýza informací vedla ke krátkému ucelenému textu jako výtahu ze známých studií a podkladů. Takto vzniklý text uvedený v prvních kapitolách osvětluje v úvodu do problematiky a analýzy a rozboru současného stavu možné varianty alternativních paliv použitelných k pohonu dopravních prostředků. Jsou uváděna alternativní paliva stlačený zemní plyn (CNG), zkapalněné ropné rafinérské plyny (LPG), bioplyn, bionafta a paliva na základě metylesteru řepkového oleje, paliva s využitím alkoholů (etanol a metanol), vodík a elektrický proud jako paliva vhodná pro pohon dopravních prostředků blízké i vzdálené budoucnosti.

Další kapitoly se zabývají pohony využívajícími elektrickou energii a kritérii k posouzení alternativních pohonů a paliv. Další kapitoly první části studie se zabývají vodíkovými technologiemi. Jsou zmiňována témata struktury vodíkového pohonu, vlastnosti vodíku a vodíková bezpečnost, příprava a skladování vodíku. V závěru první části textu je uvedeno shrnutí znalostí a představení konceptu projektu HydrogenIX.

Následují části hluboce pronikající do problematiky palivových článků a jejich vlastností, do oblasti elektrických pohonů s palivovými články, do oblasti řídicích a diagnostických systémů. Je předpoklad, že se čtenář seznámí s historií palivových článků, výhodami a nevýhodami palivových článků oproti konvenčním zdrojům elektrické energie, srovnáním se současnými technologiemi, fyzickou strukturou palivových článků typu PEM, jeho účinností a celkovou účinností systému, provozními charakteristikami (polarizační křivka, výkonová křivka; vliv teploty, tlaku, poměrného zastoupení užitečné látky a účinek vlhkosti).

1 ALTERNATIVNÍ POHONY MOTOROVÝCH VOZIDEL V SOUČASNOSTI

1.1 Úvod do problematiky

Automobil je jedním z významných vynálezů v dějinách lidstva. Vzhledem k docházejícím zásobám ropy a prohlubujícím se problémům se znečištěním životního prostředí bylo před dvaceti lety započato hledání alternativních zdrojů energie. Šlo a dosud jede o hledání zdrojů energií, které budou méně škodit životnímu prostředí a zajistí dlouhodobě další rozvoj dopravy a transportu.

Zaměříme-li se na pozemní dopravu, je zde možno vybírat z několika druhů alternativních pohonů. Významnými alternativami k současnému majoritnímu využívání benzínu a nafty jako paliva k pohonu dopravních prostředků jsou paliva na bázi uhlovodíků v podobě stlačených plynů a kapalin a na bázi vodíku. Vyvíjejí se i pohony solární a pohony pracující se stlačeným vzduchem. Na významu nabývají pohony hybridní a elektrické. Prosazení těchto alternativ doprovází řada problémů k vyřešení souvisejících s výkonem, trvanlivostí, dojezdem a náklady ale také infrastrukturou dopravy apod.

1.2 Přehled současného stavu řešení problematiky.

Za alternativní paliva k automobilovému benzínu a motorové naftě se považují zejména:

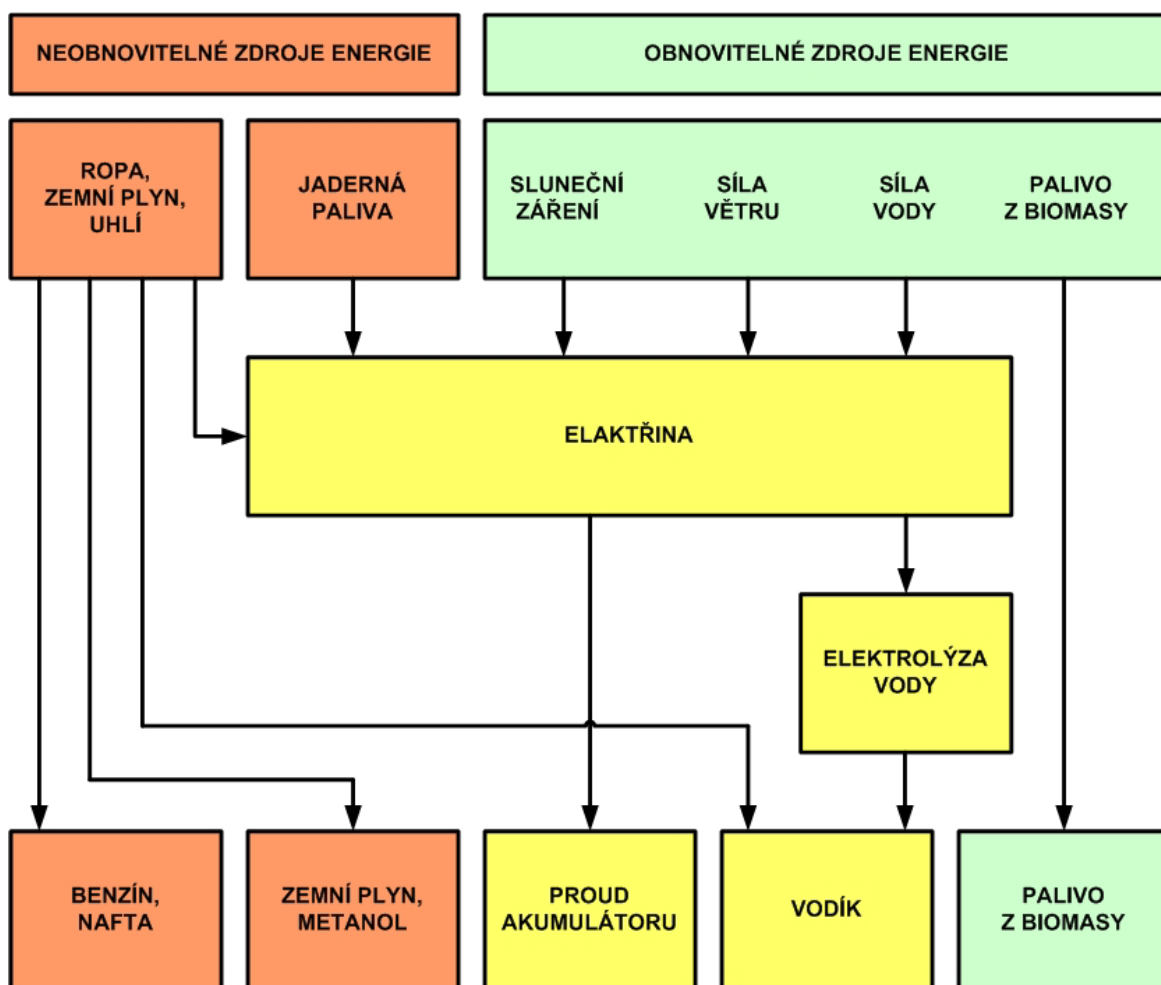
- stlačený zemní plyn (CNG),
- zkapalněné ropné rafinérské plyny (LPG),
- bioplyn,
- bionafta a paliva na základě metylesteru řepkového oleje,
- paliva s využitím alkoholů (etanol a metanol),
- vodík,
- elektrický proud.

Je zřejmé, že „spalovat ropu“ je značný luxus, protože ta bude jednou chybět chemickému průmyslu, který je na ní závislý. Vznětové motory dnes mohou pracovat na chemicky připravené palivo například z řepky olejné, které známe pod názvem bionafta. Oproti klasické naftě má ve spalovacím procesu tepelného motoru přednosti projevující se například v menším množství škodlivin ve výfukových plynech. Bionafta však problém řeší jenom částečně. Např. proto, že pěstování monokultur na obrovských plochách je možné jenom v odlehlých částech světa. Situaci obnovitelných a neobnovitelných zdrojů paliv použitelných v dopravě a transportu je nastíněna ve formě blokového diagramu na obrázku 1-1.

V současnosti je nejrozšířenějším alternativním palivem propan-butan označovaný jako LPG (Liquefied Petroleum Gas). Propan-butan je směs uhlovodíků získaná jako vedlejší produkt rafinace ropy. Tento plyn je možné ochlazením nebo stlačením převést do kapalného stavu, ve kterém má malý objem. Verze s pohonem tímto palivem někteří výrobci automobilů standardně nabízejí. Širšímu využívání tohoto paliva přes jednoduchou úpravu zážehových motorů a příznivou cenu brání vyšší spotřeba paliva, úbytek výkonu motoru a zvýšení hmotnosti vozidla.



LPG vzniká při rafinaci ropy anebo jako kapalná frakce separovaná od metanu v průběhu těžby zemního plynu. LPG je levné, z ekologického pohledu příznivé palivo. Díky vazbě na ropu je ale otázkou, zda může být LPG považován za alternativní pohonnou hmotu.



Obrázek 1-1: Různé druhy energie pro pohon vozidel (Autoexpert 2002/6)

Další variantou, která dosahuje v poslední době velkého rozvoje, je provoz dopravních prostředků na zemní plyn. Lze jej využít v minimálně upraveném zážehovém motoru. Jeho světové zásoby jsou velké (jejich vyčerpání by mohlo dojít za více než 150 let). Zemní plyn je fosilním palivem, při jehož hoření se uvolňují do atmosféry z výfukových plynů škodliviny, byť v daleko menším množství. Použití moderních katalyzátorů výfukových plynů zajistí splnění emisních standardů pro automobily s mimořádně nízkými emisemi ULEV (Ultra-Low-Emission-Vehicles). Tyto odpovídají škodlivým emisím elektromobilu s přihlédnutím na vznik emisí při výrobě elektrického proudu. Na zemní plyn je provozováno celosvětově okolo miliónu dopravních prostředků. Přitom lze rozlišovat mezi stlačeným plynem (CNG - Compressed Natural Gas) a kapalným plynem (LNG - Liquified Natural Gas). CNG se používá u lehčích vozidel, kdežto LNG u nákladních aut a autobusů. Obdobně jako u LPG nádrže na palivo zabírají příliš mnoho místa. Vozidlo provozované na zemní plyn má oproti vozidlu na benzín nebo naftu menší dojezd a motor má nižší výkon.

Náročnější je i systém zásobování a čerpání paliva. Hospodárnost provozu vozidel příznivě ovlivňuje cena nižší než u LPG, značné investice jsou však nezbytné pro vybudování čerpacích stanic. Z hlediska vlivu na životní prostředí se vozidla na zemní plyn vyznačují nižšími emisemi kysličníku uhelnatého, uhlíčitého, pevných částic a organických látek. Oproti běžnému palivu produkuje o 95 % méně škodlivin. Předpokládá se využití zejména u vozidel městské hromadné dopravy, vozidel pro svoz komunálního odpadu apod. Tedy především v městských a příměstských aglomeracích, kde je největší emisní zatížení.

Elektromobil je poháněn elektrickým motorem a během provozu produkuje minimum škodlivin. Elektromotor je napájen z elektrochemických akumulátorů. Rozvoji elektrických pohonů v dopravě brání v současnosti malý dojezd na jedno nabití, dlouhá doba nabíjení a nízká životnost, velká hmotnost a vysoká cena vestavěných elektrochemických akumulátorů. Právě zde na úrovni elektrochemických akumulátorů je nutno hledat majoritní zatížení životního prostředí škodlivinami.

Významnými výhodami jsou minimální emise do ovzduší při provozu elektromobilu, jeho tichý chod a nízké náklady na údržbu.

Ve snaze vyřešit problém omezeného dosahu je možno elektromobil vybavit elektrickým motorem a spalovacím motorem. Dopravní prostředek s hybridním pohonem využívá na malé vzdálenosti a v nenáročném terénu k pohonu elektřinu. Spalovací motor se použije teprve v náročném terénu a na větší vzdálenosti. Tím se optimalizují výkon a dojezd při zvýšené šetrnosti k životnímu prostředí, nehlučnosti a nízké náklady. Je možné, že po jistou přechodnou dobu najdou v dopravě uplatnění právě hybridní soustavy pohonu. Cílem je takové jejich propojení, aby se využilo co nejvíce z jejich specifických předností. Dopravní prostředky s hybridními pohony jsou v současnosti již v sériové výrobě řady automobilek na celé světě. Hybridní pohon by se v budoucnu mohl stát velmi kvalitní alternativou, pokud bude vyvinut vyhovující zdroj energie elektromotoru, tj. akumulátor.

Největší perspektivu ovšem poskytuje pohon elektromotorem pro svoji výhodnou momentovou charakteristiku se zdrojem proudu z palivového článku, který mění chemickou energii paliva (vodík nebo uhlovodíky) přímo v elektrický proud.

Zkušenosti získané provozem automobilů jezdících na zemní plyn slouží k vývoji perspektivních vozidel s vodíkovým pohonem. Manipulace s vodíkem je v současnosti problematická a má dokonce ještě větší energetické nároky než manipulace s uhlovodíky. Při zkapalňování je nutno jej zchladit až na teplotu -253°C . Pro transport a skladování vodíku přichází prakticky v úvahu jenom jeho kapalná forma, nicméně i ta je pro tankování choulostivá. Bohužel samotná výroba vodíku je náročná na elektrickou energii.

K přednostem vodíku patří, že jediným produktem jeho hoření je vodní pára. Způsob spalování vodíku v konvenčním spalovacím motoru, není však pro jeho malou účinnost dlouhodobě perspektivní.

V současnosti je mnohaletý výzkum a vývoj palivových článků připravován k jejich postupnému uvedení do sériové výroby. Vyřazené palivové články ve vztahu ke konvenčním elektrochemickým akumulátorům elektrické energie nezatěžují životní prostředí těžkými kovy a jejich životnost je srovnatelná nebo delší. Palivové články vyrábějí elektrickou energii z vodíku a kyslíku. Využívají řízené fyzikální reakce obou plynů, která je založena na výměně protonů. Potřebný kyslík se získává přímo z okolního vzduchu. Stlačený vodík je však nutno vézt ve speciální nádrži.

Vodík může být získáván chemickou přeměnou z uhlovodíkových paliva v jednotce (reformeru) přímo spojené s palivovým článkem. To představuje technickou komplikaci, snížení

účinnosti, zvýšení hmotnosti a další problémy. Nejsou však neřešitelné, a proto se dnes vývoji palivových článků věnují takřka všechny velké automobilky (General Motors, DaimlerChrysler, Ford, Mazda, Honda, Mitsubishi).

Automobily na sluneční pohon převádějí sluneční záření na elektřinu. S tímto druhem pohonu je spojena řada problémů. Převod energie fotonů na elektrickou energii má malou účinnost. Solární fotovoltaické články zabírají příliš velkou plochu.

Přes stále se zpřísnující legislativní emisní předpisy (EURO) je roční nárůst vyráběných vozidel takový, že se celkové množství emisí v ovzduší nadále zvětšuje. Nejobávanější je přitom CO_2 , který způsobuje skleníkový efekt se všemi negativními důsledky. Zvýšená koncentrace CO_2 v atmosféře destabilizuje vysoce komplexní klimatický systém. Lze pozorovat nárůst globální povrchové teploty, stoupající hladiny moří a posun zemských pásem. Trend k zastavení uvedených jevů umožňují pohony dopravních prostředků, z nichž jako nejvýznamnější se jeví pohon elektromotorem, zejména pro jeho výhodnou charakteristiku a bezemisní provoz. Významné jsou v současnosti hybridní pohony, pohony dvěma nebo více na sobě nezávislými zdroji energie. Nejvhodněji se jeví spalovací motor a elektromotor. Tyto hybridní systémy bývají někdy doplňovány třetím zdrojem - setrvačником nebo ultrakapacitorem pro rekuperaci energie při brzdění, a to jak u nejmenších automobilů, tak i u autobusů a trolejbusů. V závislosti na okolnostech jízdy (akcelerace, nabití) automobil využívá nejvýhodnější režim. Protože dochází k průběžnému dobíjení baterií v průběhu jízdy, baterie mohou být menší (a levnější) než u klasických elektromobilů. Dva motory a další technická vylepšení zvyšují cenu a hmotnost vozidla. Na trhu je k dispozici již několik modelů hybridních automobilů (např. Toyota Prius).

Největší perspektivu poskytuje pohon elektromotorem se zdrojem proudu z palivového článku, který mění energii obsaženou v palivu (vodík nebo uhlovodík) přímo na elektrický proud. V současnosti probíhají dlouhodobé ověřovací zkoušky. Jedná se o ověření prototypů za účelem zavedení sériové a hromadné výroby. Základním problémem palivového článku je vývoj elektrolytu splňujícího kriteria hromadné výroby, výkonové účinnosti, životnosti a ceny.

Světová zásoba ropy je druhořadým problémem, který se vyřeší využíváním obnovitelných zdrojů energie (vítr, voda a slunce) pro výrobu vodíku. Ropa se podílí asi 40 % na světové spotřebě energie, v současnosti je nejdůležitějším nosičem energie světového hospodářství.

V prosinci 2001 Evropská komise (European Commission - EC) přijala akční plán a dva návrhy směrnic zabývajících se využitím alternativních paliv v dopravě. Akční plán načrtl strategii, jak dosáhnout 20% náhrady benzínu a nafty alternativními palivy v silniční dopravě do roku 2020. Závěr je, že pouze 3 alternativní paliva/technologie mají šanci nahradit z více než 5% spotřebu motorových paliv v příštích 20 letech:

- biopaliva, v současnosti již používaná,
- zemní plyn ve střednědobém horizontu,
- vodík a palivové články v dlouhodobém horizontu.

První navrhovaná směrnice se zabývá zvýšením podílu využívání biopaliv v členských státech EU i stanovením povinnosti přidávat stanovená procenta biopaliv do benzínu a nafty. Druhá navrhovaná směrnice dává členským státům EU rámec pro uplatňování rozdílných daní ve prospěch biopaliv. Tyto nové iniciativy EC demonstrují první evropskou legislativní podporu alternativním palivům a pohonům v dopravě.

Každé radikální změny v zásobování palivy nebo v technologiích pohonů dopravních prostředků znamenají řadu problémů. Nové pohonné hmoty budou vyžadovat různé typy a úrovně investic v infrastrukturu a vybavení.

Nejjednodušší je náhrada několika procent nafty nebo benzínu bionaftou nebo etanolem, založení ploch pro produkci těchto alternativních paliv je pouze "dlouhodobá" investice.

Na druhou stranu palivové články poháněné vodíkem jsou nejvíce komplikovanou alternativou díky značným investicím do výroby vodíku a kompletně novému systému jeho distribuce.

Přesun k dopravnímu systému založenému na vodíku je klíčové rozhodnutí, které bude mít smysl pouze ve velkém měřítku, v dlouhodobé strategii, celosvětově, nikoli pouze v Evropské unii.

Biopaliva

Již od první ropné krize v roce 1973 je biomasa uplatňována jako alternativní zdroj energie k fosilním palivům, jejímu využití bylo ale zatím věnována malá pozornost, zaměření dopravy bylo téměř výhradně na ropu.

Biologický materiál může být užíván jako pohonná hmota několika způsoby:

- rostlinné oleje (řepka, slunečnice, soja) mohou být přeměněny na náhradu nafty, která může být užívána ve směsi s klasickou naftou nebo přímo jako čistá bionafta,
- cukrová řepa, obilí a další rostliny mohou být prostřednictvím fermentace přeměněny na alkohol - bioetanol, který může být užit jako součást benzínu, nebo přímo v čisté formě jako motorové palivo. Budoucí vývoj umožní ekonomicky vyrábět bioetanol ze dřeva nebo slámy,
- organický odpad může být přeměněn na energii, která může být využita jako automobilové palivo (odpadní olej jako součást bionafty, domácí a zvířecí odpad jako bioplyn).

Množství organického odpadu je sice limitováno, ale cena odpadu je minimální a náklady odpadového hospodářství klesají. Technologický pokrok indikuje ve střednědobém horizontu další kapalná a plynná biopaliva získávaná termochemickými procesy z biomasy jako např. biodimetyler, biometanol, pyrolýzní oleje a vodík.

V principu biopaliva nabízejí ideální alternativu založenou na přebytečné rostlinné výrobě a z hlediska globálních emisí nulové CO₂, na druhou stranu jsou biopaliva nákladnější než klasické pohonné hmoty.

Přestože je vyšší podíl biopaliv limitován velikostí obdělávaných ploch, z krátkodobého pohledu je jejich využití nejsnazší. Mohou být užívána ve stávajících vozidlech a distribuční systém nevyžaduje nákladné investice.

Etanol

Je zřejmé, že etanol jako „biopalivo“ nemůže nahradit úplně klasická paliva, může však přispět k nahrazení části ropy a ozdravení životního prostředí hlavně ve městech. Etanol je možné použít buď jako palivo pro speciálně upravené motory nebo jako přísadu do benzínu v rozsahu 3 až 15 %. Nejdůležitější odlišnosti motorů na etanol od klasického benzínového motoru jsou vyšší kompresní poměr, odlišný tvar spalovacího prostoru, palivové čerpadlo, palivové

potrubí aj. jsou z nerezavějících materiálů. Výhody použití etanolu v motorových vozidlech jsou zejména v dokonalejším spalení směsi v motoru a nižší emise ve spalínách. Nevýhody spočívají v rychlejší korozi kovových materiálů (etanol má detergentní účinek), výpary mají negativní účinek na lidský organismus. Etanol má nižší energetický obsah než motorová nafta a proto je spotřeba paliva cca o 75 % vyšší.

Metanol

Vozidla jezdící na metanol se z hlediska výkonu a dojezdu podobají vozidlům na benzín nebo naftu. Motor vyžaduje provedení určitých úprav. Emise vozidel na metanol závisí na výchozí látce, z níž je metanol vyroben. Např. metanol vyrobený ze dřeva a použitý jako náhrada za benzín se vyznačuje nižšími emisemi všech škodlivin v průměru o 20 až 70 %.

Metanol má v porovnání s benzínem vyšší oktanové číslo, což umožňuje vyšší kompresi a následně lepší účinnost motoru. Nevýhodou metanolu je, že způsobuje rychlejší korozi kovových materiálů, má obdobně jako etanol detergentní účinek (odstraňuje olej z míst, kde je zapotřebí) a negativně ovlivňuje plastické materiály. Metanol je toxický.

Bionafta

Při výrobě bionafty se u nás nejčastěji používá řepkový olej. Olej se esterifikací upravuje na metylester označovaný jako MEŘO, v zahraničí se používá tennín RME (rape seed metyl ester - metyl ester řepkového semene). MEŘO má dobré ekologické vlastnosti. Při jeho spalování se vyprodukuje méně emisí než u nafty. Hlavní výhody používání bionafty jsou kladná energetická bilance, nízké emise škodlivin a snižování emisí CO₂, hospodárné a ekologické využití půdy vyňaté z produkce potravinářských plodin, bezpečnost při zacházení. Během skladování dochází ke snižování kvality paliva. Převládá použití esterifikovaného oleje MEŘO hlavně jako přísady do klasické nafty.

Zemní plyn

Zemní plyn je primárně složen z metanu a může být užíván jako motorové palivo v klasických benzínových motorech. Pro využívání zemního plynu ve vozidlech je zapotřebí speciální zásobník plynu a vstřikovací systém.

Zemní plyn lze využívat jednak ve formě stlačeného plynu (tlak 200 barů), tak ve zkapalněné formě (při teplotě -162°C). Varianta stlačeného plynu je v současnosti preferovanější variantou.

Technologie zemního plynu je plně vyvinuta a vyzkoušena. V Evropě jezdí okolo 450 tisíc vozidel na zemní plyn, počet plnicích stanic je zhruba 900. Zemní plyn má velký potenciál pro využití jako motorové palivo. Je levný, má vysoké oktanové číslo a nemá problémy se současnými i budoucími emisními limity. Nabízí potenciál 20 - 25% snížení emisí CO₂ v porovnání s benzínem, v porovnání s naftou je snížení CO₂ nevýznamné díky vyšší účinnosti naftových motorů. Přestože v budoucnu budou ropa i zemní plyn převážně importovány, z pohledu dlouhodobé "bezpečnosti" zajištění dodávek je výhodnější zemní plyn. Delší „životnost“ zásob zemního plynu oproti ropě a rovnoměrnější rozložení nalezišť zemního plynu ve světě je velmi významnou skutečností. Vybudování dostatečné infrastruktury plnicích stanic nebude představovat vysoké náklady díky existujícím distribučním systémům zemního plynu v EU.

Metanol a dimetylteter (DME)

Obojí jsou alternativní paliva, běžně získávaná ze zemního plynu. Metanol může být užíván v benzínových motorech, DME jako náhrada nafty. Metanol nabízí několik výhod v porovnání se zemním plynem, zejména proto, že se jedná o kapalinu (menší objem nádrže). Důsledkem konverze metanu na metanol je celková nižší účinnost a vyšší emise CO_2 oproti tomu, kdy je zemní plyn užit jako palivo přímo. Navíc vysoká toxicita metanolu a korozivní agresivita k v současnosti používaným materiálům nádrží a těsnění je příčinou menšího zájmu o toto alternativní palivo.

DME má fyzikální vlastnosti obdobné LPG. Při pokojové teplotě je v plynné fázi, tlakem několika atmosfér zkapalňuje. Jako palivo pro naftové motory nabízí vyšší efektivnost než paliva pro benzínové motory, tato výhoda je kompenzována ztrátou energie při konverzi ze zemního plynu. Další výhodou DME je fakt, že oproti naftě spalováním vzniká méně emisí. Z tohoto důvodu je DME jako alternativní palivo zajímavý pro výrobce autobusů a nákladních vozidel.

Nafta vyráběná ze zemního plynu Je vyráběna pomocí Fischer Tropschovy syntézy a nabízí se jako alternativa k naftě vyráběné klasickým způsobem. Konverze zemního plynu na naftu prochází několika kroky s významnou spotřebou energie a tomu odpovídajícími emisemi CO_2 . Výhodou je zajištění zvýšení „bezpečnosti“ zásobování, neboť rozšiřuje řadu možných motorových paliv, má výborné vlastnosti (cetanové číslo) pro přimíchávání do různých druhů nafty i vyráběné z ropy.

Vodík

Vodík je předmětem současného intenzivního výzkumu jako potenciální palivo pro motorová vozidla. Vodík není zdrojem ale přenašečem energie. Užití vodíku není omezeno pouze na palivové články, vodík je výhodné palivo i pro klasické spalovací (benzínové i naftové) motory. Užitím vodíku ve spalovacích motorech vznikají NO_x , i když jako jediné polutanty. Díky mnohem menším nákladům na úpravu spalovacích motorů pro provoz na vodíkové palivo v porovnání s palivovými články se jeví varianta spalování vodíku v nich jako přechodně preferovanější řešení do doby výrazného snížení nákladů na palivové články nebo do doby zvýšení jejich účinnosti.

Je potřeba zdůraznit, že vodík není energetickým zdrojem, ale nosičem energie. Pro budoucí hlavní výrobu vodíku prostřednictvím elektrolýzy vody je nutný další významný energetický nosič - elektřina. Obdobně jako u elektřiny, výhody užití vodíku jako závisí na tom, jak je vodík vyráběn. Je-li vodík vyráběn pomocí elektřiny např. vyráběné z uhlí, zvýší se sice bezpečnost zásobování, ale výrazně se zvýší emise CO_2 . Je-li vodík vyráběn pomocí elektřiny z nefosilních zdrojů (nukleární nebo obnovitelné), zvýší se bezpečnost zásobování a sníží emise CO_2 , ale přidávají se další vlivy tohoto způsobu výroby elektřiny (př. nedořešení uložení jaderného odpadu, omezenost obnovitelných zdrojů). Umístění dostatečného množství paliva ve vozidle je další problém, který dnes není uspokojivě vyřešen.

Vodík jako budoucí rozšířený energetický nosič má výhody (obdobně jako elektřina) v tom, že může být vyráběn různými energetickými zdroji a (na rozdíl od elektřiny) může být skladován.

Hlavní výhodou vodíku jako energetického nosiče je, že nabízí cestu k decentralizovanému energetickému trhu na bázi nefosilních paliv.

Je zřejmé, že potenciální výhody vodíku jako motorového paliva budou dosaženy po dalším úspěšném technologickém vývoji zásobníků vodíku a technologie palivových článků a po nákladných investicích do výroby vodíku a jeho distribuce. Ostatní alternativy mohou být

využívány v již existujících vozidlech (biopaliva), dosažitelnými palivy (zemní plyn), vybudovanou infrastrukturou (biopaliva, částečně zemní plyn). Využití vodíku ve spojení s palivovými články se v současnosti jeví jako počátek nové éry. Jedná se rozhodně o nejnadějnější alternativu ke klasickým benzínem nebo naftou poháněným dopravním prostředkům. Je nutno však počítat s tím, že pokračující výzkum a vývoj může trvat řadu let, než dojde k plně komerčnímu využití. Další vývoj technologií vodíku a palivových článků bude záviset na investicích v automobilového průmyslu v řádu stovek milionů eur.

Vodík je možné používat ve vozidle jako palivo buď přímo ve spalovacím motoru nebo jako zdroj elektrické energie v palivovém článku v elektromobilu. Při výrobě vodíku elektrolyzou vody použitím elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů, je vodík nejčistším současným palivem. Z hlediska snižování emisí skleníkových plynů je podstatné, že automobily jezdící na vodík, oproti elektromobilům využívajících elektřinu z fosilních paliv, nevytváří žádné emise oxidu uhličitého. Použití vzduchu jako palivové složky při využití nízkoteplotních palivových článků nepřináší emise NO_x . Problémy s bezpečností a cena vozidel s přímým spalováním vodíku jsou však hlavní důvody, proč se současný vývoj využití vodíku v automobilech orientuje spíše na palivové články, kde se vodík využívá na výrobu elektrické energie.

1.3 Pohony využívající elektrickou energii

Tyto je možno rozdělit na:

- Pohony s akumulovanou energií,
- pohony s výrobou energie přímo ve vozidle,
- hybridní pohony.

Pohony využívající elektrickou energii s akumulovanou energií. Klasický elektromobil stále naráží na zásadní problém akumulátorů, které při současné kapacitě neumožňují dlouhý dojezd a zvyšují hmotnost vozidla. V tomto směru nelze v nejbližší budoucnosti čekat zásadní řešení. Velkou nevýhodou jsou i vysoké ceny elektromobilů v porovnání s vozidly vybavenými klasickými benzínovými a naftovými motory. Stále více je poukazováno na to, že při započtení emisí vznikajících při výrobě elektrické energie, již ekologický přínos elektromobilů nemusí být tak jednoznačný. V posledních letech se rovněž změnilo hodnocení významu jednotlivých složek emisí, pozornost je v současnosti věnována oxidu uhličitému patřícímu mezi hlavní tzv. skleníkové plyny, který přitom ještě nedávno nebyl považován za látku negativně ovlivňující životní prostředí. Příspěvek ke zlepšení globální ekologické situace je sice problematický, ovšem přínos pro přetížené lokální prostředí je nepochybný.

Pohony využívající elektrickou energii s výrobou energie přímo ve vozidle se rozumí vozidla s palivovými články - pro pohon je využíván elektrický proud vytvořený elektrochemickou reakcí. Palivové články jsou pro pohon vozidel příštích let snad vůbec nejperspektivnější. Z ekologické stránky je to pro automobil, viděno dnešními očima, ideální řešení. Elektrická energie k pohonu elektromotoru se získává přímo ve voze, a to bez škodlivých emisí naprosto čistým způsobem, proces v palivových článcích probíhá kontinuálně bez hluku.

Přechod na palivové články si vyžádá značné náklady nejen na vývoj, ale i na vytvoření nezbytné infrastruktury. Nicméně palivové články se jeví jako nejperspektivnější technologie, která by mohla splnit v budoucnosti požadavky na ekologicky čistou a spolehlivou dopravu.

Hybridní pohony tvoří kombinace elektromotoru a spalovacího motoru. Elektronický řídicí systém udržuje oba zdroje pohonu v ekologicky nejvýhodnějším režimu spolupráce. Výsledkem je významné snížení všech škodlivin včetně hluku, a to bez omezení ostatních užitečných hodnot.

Typickým příkladem jsou sériově vyráběná hybridní vozidla Toyota Prius a Honda Insight s paralelním uspořádáním. Jejich výhodou oproti klasickému pohonu spalovacím motorem jsou snížené emise a snížená spotřeba paliva zvláště v městském provozu díky lepšímu využití energie.

Je zřejmé, že v současnosti je po technické stránce připravena v oblasti vozidel šetrnějších k životnímu prostředí řada řešení, která jsou schopna přispět ke snížení spotřeby energie a množství emisí škodlivin ze silniční dopravy. Rozhodnutí, které z uvedených paliv je nejvhodnějším z hlediska životního prostředí, je problematické vzhledem k množství ovlivňujících veličin. Na významu nabývá specializace dopravních prostředků, neboť neexistuje žádný druh pohonu, který by měl optimální vlastnosti jak pro provoz městský, mimoměstský atd. Je zřejmé, že bude žádoucí přistoupit v budoucnu k užívání vozidel speciálně konstruovaných pro určitý druh provozu a určitou oblast např. elektromobily pro městská centra, resp. další ekologicky citlivé oblasti, hybridní pro periferie a vozidla s klasickými spalovacími motory pro dálkovou dopravu. Významná role při prosazování moderních nízkoemisních dopravních prostředků připadá státu, který má pro tento účel k dispozici celou řadu účinných nástrojů (daně, dotace apod.).

1.4 Kritéria k posouzení alternativních pohonů a paliv

Všechny souvislosti spojené se změnou paliva (pohonu) musí být systematicky posouzeny z následujících hledisek:

- energetické nároky pro splnění hlavního (zamýšleného) výstupu,
- materiálové nároky pro splnění hlavního výstupu, s rozlišením recyklovatelných a nerecyklovatelných materiálů recyklace má zpětnou vazbu na předchozí bod, obvykle zvyšuje energetické nároky,
- vedlejší (nezamýšlené) emise škodlivých látek a energií,
- vedlejší následky se zpětnou vazbou do jiných akcí (např. zvýšení hmotnosti vozidla po použití alternativního paliva s jeho vlivem na výsledné parametry vozidla). Odhad následků zpětných vazeb (resp. jejich nalezení) bývá nejslabším článkem celého řetězce optimalizace, avšak primitivní chyby se vyskytují i v zanedbání přímých vedlejších dopadů, někdy dokonce i v nedostatečně široce pojatém posouzení předpokladů splnění hlavního cíle.

Dílejší akce musí v každém případě obsahovat následující položky, u nichž je třeba kvantifikovat všechna čtyři předcházející hlediska:

- výroba vozidla (včetně jeho pohonného agregátu a zásobníku zdroje energie), a to včetně výroby materiálů a polotovarů,
- údržba vozidla (včetně jeho pohonného agregátu a zásobníku zdroje energie) během technického života,
- likvidace nebo recyklace opotřebovaných dílů a provozních hmot,
- likvidace a recyklace celého vozidla po ukončení technického života,

- výroba zdroje energie z primárního zdroje (dříve obvyklá pouhá těžba a rafinace uhlovodíkového paliva nahrazena např. jeho chemickým přetvořením s různými nároky na zdroj další energie i zatížení životního prostředí (sledování všech vstupů a výstupů); pro elektrickou energii nutno posoudit výrobu samotnou i rozvod; pro plynná paliva nutno vzít v úvahu nároky na případnou výrobu generátorové plyny, vodík, dále stlačování, případně zkapalňování atd.),
- uvolnění zdroje energie ze zásobníku na vozidle, případně jeho chemická konverze; stabilita zásoby v čase (důležité zejména u zkapalněných plynů a elektrochemických akumulátorů),
- transformace zdroje energie na vstupní energii pro převodné ústrojí (mechanická práce, elektrická energie); u hybridních systémů se může vyskytnout několik paralelních větví,
- transformace energie v převodném ústrojí na mechanickou práci hnacího členu vozidla (kola); využití přebytků pro případnou akumulaci, kryjící následující nedostatek zdroje,
- využití mechanické práce na přemístění vozidla v daném čase a její případná recyklace (závislost na hmotnosti vozidla; akumulace kinetické energie při brždění, atd.).

Všechna hlediska musí být pro skutečnou optimalizaci v ideálním případě kvantifikována (a to včetně dopadů vedlejších účinků na životní prostředí) a vztažena na požadovaný výstup za technický život vozidla. V praktických případech mnoho údajů chybí, a to často velmi zásadních. Neumíme například porovnat míru škodlivosti CO_2 s ohledem na možné důsledky skleníkového efektu s vlivem částic ze vznětových motorů na lidské zdraví. V těchto případech je nutno stanovit dohodou limity respektující reálně dosažitelné hodnoty.

1.5 Vodíkový pohon

Energie obsažená ve vodíku, jak bylo uvedeno již dříve, může být uvolněna ve dvou formách, buď přímo ve spalovacím motoru, nebo ve "studené" formě v palivovém článku přímou přeměnou v elektrický proud.

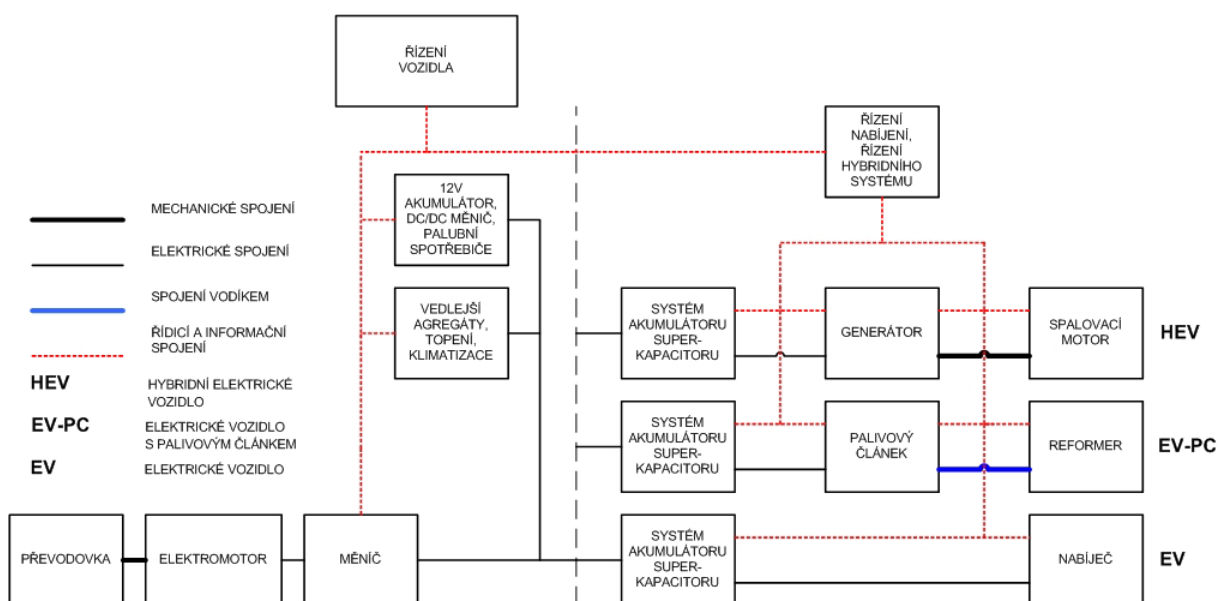
V prvním případě je palivový systém motoru vybaven elektronickým směšovacím systémem, který určuje směšovací poměr vodíku a vzduchu. Spalování probíhá s přebytkem vzduchu. Přídavný vzduch ve spalovacím prostoru odnímá teplo a tím klesá teplota plamene pod kritickou mez, nad níž by se směs mohla sama vznítit. Vznikající oxidy dusíku (NO_x) jsou neutralizovány v redukčním katalyzátoru. Bez dalších přídavných zařízení pracují vodíkové motory prakticky bez emisí, oproti benzínu jsou všechny emisní komponenty sníženy až o 99,9%.

Druhý systém využívá akumulátor pro zásobování palubní sítě elektrickou energií. Palivový článek přebírá funkci konvenčního elektrochemického akumulátoru, má účinnost i vyšší než 50 % a je neustále v provozu.

Ačkoliv jsou vozidla s palivovým článkem ještě na počátku svého vývoje, jsou zajímavou alternativou pro budoucnost. Mohou v budoucnu dosahovat podstatně vyšší účinnosti ve srovnání s konvenčním pohonem a produkovat malé, popřípadě žádné škodlivé emise. Bude-li v počátku, v přechodném období, jako paliva pro palivové články použito metanolu nebo jiného uhlovodíku, nebude nutné provádět změny v infrastruktuře zásobování palivem. Současná síť čerpacích stanic může být zachována a průběh tankování bude probíhat jako obvykle.

Vodíkem poháněné vozidlo současnosti nemá zatím výslednou účinnost vyšší než klasická koncepce pohonu (je nutno započítat celý řetězec od výroby přes skladování a čerpání až po konečnou spotřebu, kdy právě výroba vodíku je velmi nákladná). Pokud by byl vodík v současnosti vyráběn elektrolýzou vody s využitím elektřiny z jaderných elektráren, nebude jeho využívání přispívat ani k emisi skleníkových plynů. Přes značné prostředky věnované výzkumu palivových článků a přes jistotu, že první malosériově vyráběná vozidla s palivovými články se objeví zřejmě do roku 2010, není bezprostřední hromadné rozšíření využívání palivových článků jako zdrojů energie v dopravě jisté. Současná vysoká cena spolu s poměrně velkým objemem a hmotností technologie (zejména nádrží) vedou k nutnosti omezit ve vozidle instalovaný výkon pod hranici běžnou pro vozidla se spalovacími motory. U palivového článku hrozí ztráta účinnosti při vysokém zatížení (spíše sériový charakter ztrátového odporu na rozdíl od významného paralelního odporu pístového motoru). Kromě toho existují další řešitelné, i když nepříjemné provozní problémy (provoz za mrazu, nutnost ohřevu palivového článku na provozní teplotu před rozjezdem vozidla atp.).

Proto se uvažuje o hybridních uspořádáních, obecně v kombinaci spalovací motor/alternátor palivový článek - elektrochemický akumulátor/superkapacitor - trakční elektromotor. Akumulovaná energie přispěje ke krytí potřebných výkonových špiček, přičemž spalovací motor by byl zmenšen a palivový článek zvětšen na optimální velikost, zabezpečující vysokou účinnost při provozu na plné vytížení. Kromě toho lze využít i rekuperace kinetické energie vozidla při brzdění. Situaci nastiňuje blokové schéma na obrázek 1-2.



Obrázek 1-2: Blokové schéma alternativního pohonu a stavba jednotlivých modulů.

1.5.1 Příklady vodíkových pohonů

Téměř všechny větší firmy, které se zabývají výrobou osobních automobilů, se zajímají o možnosti jejich alternativního pohonu. Z amerických a kanadských firem lze jmenovat Chrysler (Daimler-Chrysler), General Motors, Ford a Ballard, z evropských Daimler-Benz, Volkswagen, BMW, Renault, Fiat a Peugeot/Citroen a z japonských Toyota, Mazda, Nissan, Honda, Suzuki.

General Motors představila svůj první automobil poháněný palivovými články už před více než třiceti lety. Jednalo se o dodávku, do které byla zabudována sada 32 sériově propojených palivových článků. Palivo bylo dodáváno z ocelových válcových nádrží naplněných vodíkem. Motor tohoto vozu měl výkon 32 kW, maximální akční rádius činil asi 200 kilometrů. I přes nadějné výsledky byl výzkum později zastaven, protože v šedesátých letech nebyly ještě příznivé podmínky pro systematické zavádění technologie palivových článků do praxe. Cena tradičních pohonných hmot byla velmi nízká a ekologické povědomí ve společnosti bylo minimální.

K technologii palivových článků se specialisté General Motors naplno vrátili v polovině osmdesátých let, kdy vyvinuli nový, mnohem kompaktnější typ výkonných palivových článků s protonovou membránou označovaných jako PEM.

V následujících letech začaly všichni velcí producenti automobilů sestavovat vlastní týmy vědců a techniků. Některé z těchto výzkumných týmů byly podporovány i vládními institucemi. Souběžně s vlastními palivovými články se vyvíjela i potřebná elektronika, důležitá pro optimální regulaci systémů pohonu.

V následujících letech intenzivního základního výzkumu a testování se společností **Opel** a **General Motors** rozhodly zkoncentrovat a koordinovat své úsilí ve vývoji palivových článků a došlo k založení Globálního centra alternativních pohonů (**Global Alternative Propulsion Center - GAPC**).

V září 1998 centrum GAPC představilo, na podzimním pařížském autosalonu, experimentální studii, technicky vycházející z kompaktního velkoprostorového modelu Opel Zafira. Tento prototyp poháněl třífázový asynchronní elektromotor, jemuž potřebnou elektrickou energii dodávala sada vodíkových palivových článků o výkonu 50 kW. Potřebný vodík pro palivové články se připravoval v reformační jednotce z metanolu. Dokázal vyvinout rychlost až 120 km/h a z klidu na 100 km/h zrychloval za 20 sekund. Projekt prototypu Opel Zafira s elektrickým pohonem a napájením soustavou palivových článků je neustále aktivní a je postupně připravován pro zahájení jeho sériové výroby.

HydroGen 1 (na platformě Opel Zafira) je automobil poháněný čistým vodíkem, který docílil při testech v Arizoně celkem 15 světových rekordů mezi vozidly s palivovými články. Tento pětisedadlový experimentální automobil má pod kapotou pohonnou jednotku s elektromotorem o hmotnosti 300 kg. Palivové články tvoří blok ze dvou stovek sériově zapojených článků. Ten je svými rozměry 590 x 270 x 500 mm srovnatelný s rozměry běžného spalovacího motoru. V závislosti na podmínkách dává systém palivových článků v experimentálním vozidle při konstantním zatížení výkon 80 kW, špičkový výkon činí asi 120 kW. Vznikající stejnosměrný elektrický proud se v elektronické řídicí jednotce systému mění na proud střídavý o napětí 250 až 380 V. Ten pak napájí třífázový asynchronní motor o výkonu 55 kW (75 k), pohánějící přední kola prototypu HydroGen 1. Vodík potřebný pro palivové články je v tomto automobilu uložený ve zkapalněném stavu ve speciální nádrži z ušlechtilé oceli při teplotě minus 253°C. Nádrž je izolována několika vrstvami skelné tkaniny s velmi vysokou termoizolační schopností. Při průměru 400 mm a délce jednoho metru má tato nádrž objem zhruba 75 litrů, což v hmotnostním vyjádření činí asi pět kilogramů vodíku.

Prototyp HydroGen 3 je vyvíjen v německém Mainz-Kastelu a ve Warrenu a Rochesteru v USA. Cílem při vývoji HydroGenu 3 bylo zlepšení výkonnosti a denní provozní způsobilosti pohonného systému. V rámci změn oproti HydroGenu 1 byla zaměřena pozornost vývoje na jednotlivé komponenty. Dalším efektem byla redukce hmotnosti vozidla dosažením cílové hodnoty 1590 kg. Obecně hlavním stavebním prvkem systému je vysokovýkonný akumulátor.

Ten jako zásobník energie sloužil u HydroGenu 1 současně k pokrytí výkonových špiček pohonu. U HydroGenu 3 je systém palivových článků tak optimalizován tak, že potřeba energie z akumulátoru odpadá. Tento pokrok přinesl úsporu hmotnosti téměř o 100 kg. Další výhodou je, že úroveň podlahy zavazadlového prostoru vodíkové „Zafiry“ odpovídá sériovému provedení.

Dále byl zdokonalen celý trakční systém, který je nyní kompaktnější. Komplet sestávající z usměrňovače, elektromotoru, převodů s parkovacím zařízením a diferenciálem je samostatný modul mezi měničem stejnosměrného napětí a hnací hřídelí, vážící celkem jen 92 kg. K tomu přistupuje výhoda sdílení stejných bodů uložení pohonné jednotky jako i benzínové varianty. V tom je možno vidět velký pokrok ve směru zavedení sériové výroby.

Svazek palivových článků HydroGen 3 dodává trvalý výkon 94 kW a špičkově až 129 kW. Proces přeměny energie vodíku a kyslíku reagující elektrochemicky na vodu se děje při teplotě 80°C a podle stavu zatížení se vyvíjí elektrické napětí mezi 125 a 200 V. Toto napětí je stejnosměrným měničem převáděno na 250 až 380 V, pomocí výkonové elektroniky dále měněno na střídavé napětí a přiváděno na asynchronní elektromotor s max. výkonem 60 kW.

Agregát s maximálním točivým momentem 215 Nm a otáčkami 12 000 min⁻¹ pohání pomocí jednostupňového planetového převodu s poměrem 8,76 : 1 přední nápravu. S uvedenými výkonovými parametry zrychluje vozidlo z 0 na 100 km/h za 16 s a dosahuje max. rychlosti 150 km/hod.

Opel HydroGen3 (General Motors) existuje ve dvou verzích (stav v roce 2003) - Compressed 700 (dvě kompozitové nádrže stlačeného vodíku s pracovním tlakem 700 barů) a Liquid (jedna nádrž podchlazeného kapalného vodíku z nerezavějící oceli).

Pozn.: Nevýhodou uchování vodíku v kapalném stavu je extrémně nízká teplota - 253°C, která vyžaduje účinnou izolaci nádrže. Přes všechna opatření se však po zastavení vozidla teplota v nádrži zvyšuje, vodík se odpařuje, musí se odvádět pojistným ventilem a v katalyzátoru se mění na vodu i bez „spalování“. Při delším parkování se tedy nádrž samovolně vyprázdňuje. Teprve při každodenním využívání vozidla (minimálně 25 km denně) se vodík neztrácí. Občasný řidič by se ztrátami až 25 % vodíku nebyl spokojen, a proto vznikla verze na stlačený vodík, který sice tuto nevýhodu eliminuje. Ale dovoluje menší dojezd. Vodík je stlačen na 700 barů, nádrž je zdvojená (hlavní a pomocná) a je vyrobena z kompozitových materiálů (uhlík/kevlar) pro sendvičovou vícevrstvou konstrukci (hliník/polyetylen). V obou verzích jsou nádrže uloženy pod zadním sedadlem.

Uvedené hodnoty dokazují pokročilý stav ve vývoji techniky Opel Zafira HydroGen 3, která se svými parametry značně přibližuje požadavkům praxe.

GM Hy-wire (pětimístný sedan) má být prvním krokem k sériové výrobě vozidel s vodíkovými palivovými články společnosti General Motors. Funkční Hy-wire byl představen na Pařížském autosalonu 2002. Hy-wire má pohon předních kol, asynchronní elektromotor o výkonu 60kW s jednostupňovou planetovou převodovkou je uložen vpředu napříč přední nápravou, palivové články dávají trvalý/nejvyšší výkon 94/129 kW. Řízení vozidla ovládá elektronika a odpadají tedy mechanické vazby. Systém drive-by-wire na volantu slouží nejen řízení, ale stlačením brzdí a otočnou rukojetí zrychluje vůz.

Hy-wire je dlouhý 5,0 m, má hmotnost 1600 kg a dosahuje rychlosti 160 km/h (jako Opel Zafira Hydrogen3). Vysokotlaké nádrže pro vodík se naplní za pět minut. Prototyp vozidla byl postaven v italské karosářské firmě Bertone.

Celé hnací Ústrojí automobilu GM Hy-wire a palivové články jsou uloženy v plochém podvozku (hliníkový prostorový obdélníkový rám z podélných a příčných profilů). Palivové

články napájí vodík, který lze skladovat v tlakových nádržích buď ve stlačeném stavu (u H-wire tři válcové nádrže dlouhé 1161 m o průměru 241 mm umístěné mezi nápravami, kapacita 2 kg, tlak 350 barů, celková hmotnost včetně izolací 75 kg) nebo v kapalném stavu (podmínkou je extrémně nízká teplota - 253°C).

Daimler-Chrysler vyvíjí od roku 1993 experimentální automobil NECAR (New Electric Car). Pohon automobilu je založen na elektrické energii dodávané z palivových článků s tuhým elektrolytem firmy Ballard. Vedlejším produktem je pouze vodní pára. Palivem je vodík, který byl u první varianty uložen ve dvou tlakových kontejnerech na střeše vozidla. Odtud byl hadicemi rozváděn do článků. Vzduch je do palivových článků vháněn pomocí kompresoru. Celý proces je řízen elektronicky.

Parametry automobilu NECAR 3 z roku 1997 byly následující: nejvyšší rychlost 110 km/h, dojezd na jednu náplň palivové nádrže v rovinatém terénu 250 km, pohon je realizován trojfázovým motorem 33 kW. Obsah palivových nádrží je 2x 140 l při tlaku 2,5 MPa, hmotnost 80 kg. Délka vozidla 4659 mm, šířka 1870 mm, výška s nádržemi 2380 mm. Výkon článků 50 kW, napětí (ve voze jsou dvě kompaktní jednotky) 180 až 280 V. Hmotnost soustavy palivového článku je 300 kg (tj. 6 kg/kW).

U vozu NECAR 4 (1999) se zvýšila maximální rychlost na 145 km /hod a dojezd na 450 km. Reformer metanolu k výrobě vodíku je uložen v sendvičové podlaze vozidla Mercedes Benz třídy A. Palivové články, v nichž vzniká chemickou reakcí vodíku a kyslíku ze vzduchu elektrická energie k pohonu vozidla, jsou rovněž pod prostorem posádky vozidla. Elektromotor je umístěn vpředu pod kapotou a nádrž na metanol v zadní části vozu. Tímto uspořádáním je vytvořeno ve vozidle více místa než v konvenčním voze. Pohon má vyšší účinnost a vozidlo může být tankováno s různými palivy - metanolem nebo vodíkem. Velkou výhodou tohoto systému je provoz s nulovými emisemi. Elektromotor dodává vysoký točivý moment, při rozjezdu odpadá řazení, jízda je vysoce komfortní. Pohyblivé části pohonu jsou palivovým článkem silně redukovány, nedochází tedy k opotřebení, vozidlo jede velmi tiše. Palivové články umožňují další integraci elektrických komponentů a funkcí ve vozidle, jako např. provoz klimatizace bez chodu motoru.

V roce 2000 Daimler-Chrysler prezentoval 2 automobily s pohonem na palivové články NECAR 5 a Jeep Commander 2. NECAR 5 je postaven na platformě vozidla Mercedes-Benz třídy A. Prostor pro posádku i zavazadlový prostor nejsou nijak kráceny. Vůz je vybaven elektromotorem (55 kW) dosahuje rychlosti až 150 km/h, jízdní dosah 450 km. Chemická energie uložená ve vodíku konvertuje na elektrickou s účinností přibližně 80%. Palivové články dodávají proud 340 A. Jako pohonné jednotky jsou použity reluktanční elektromotory. Cenu pohonné látky spotřebované na 100 km je možno porovnat s cenou dvou litrů benzínu. Absolutně nulová emise spalin.

Mercedesy třídy A "F-Cell" s vodíkovým pohonem přepravovaly návštěvníky frankfurtského autosalonu v roce 2003.

Automobilka Mercedes-Benz nabízí vodíkem poháněné městské autobusy na bázi platformy autobusu Citaro. V příštích letech jich má být v evropských velkoměstech nasazeno 30. Již v roce 1997 byl představen NEBUS, městský autobus s nulovými emisemi. NEBUS obsahoval systém palivových článků složených z 10 bloků po 25 kW. Pětapadesátiprocentní účinnost palivového systému byla o 15 % vyšší než u naftového motoru. Sedm hliníkových tlakových nádob na střeše autobusu s celkem 21 kg vodíku umožňovalo dojezd 250 km.

Autobusy jsou logickým startovacím členem pro uvedení technologie palivových článků do sektoru přepravy hned z několika důvodů:

- nabízejí poměrně rozvinutou základnu pro systémové součástky a uskladnění paliva,
- mohou být plněny v centrálních palivových stanicích,
- jsou pravidelně udržovány trénovaným personálem.

Ford má v Evropě zřízeno výzkumné centrum FFA pro vývoj technologie palivových článků v Aachen (Čáchy). Při vývoji budoucí technologie palivových článků spolupracuje zejména s firmami Ballard (palivové články typu PEM) a Power Systems (palivové články), Xcellsis (systémy palivových článků) a Ecstar (elektrické pohony).

Prototyp Ford Focus FCV využívá vodíku přímo z nádrže, není tedy získáván reformací z metanolu. Palivová nádrž je umístěna v zavazadlovém prostoru, svazek palivových článků v podlaze pod řidičem. Pod kapotou nad elektromotorem jsou konvertory, chladič vody a elektronika. Elektromotor vozu Focus FCV má maximální točivý moment 190 Nm. Přepočtem obsahu energie vodíku na benzin má vůz spotřebu podle cyklu ECE menší než 4l/100 km. Vůz byl zkoušen v rámci běžných podmínek USA v rámci "Californian Fuel Cell Partnership" (FCP). Vodík je uchováván v nádrži 178 l stlačený na 350 barů. Vůz je poháněn 65 kW elektromotorem s 216 V jednotkou která umožňuje dojezd přes 300 km. Nejvyšší rychlost je fixně omezena na 130 km/h a v případě potřeby výkonu například při předjíždění se automaticky přiřazují paralelně k palivovým článkům Ni-MH baterie, čímž se získá až 18 kW navíc.

Sériovou výrobu vozidel s palivovými články plánuje Ford po roce 2010. Mimo uvedený prototyp FCV nabízí Ford malý městský automobil (délka 2,9 m, šířka 1,6 m a výška 1,56 m) poháněný třífázovým vodou chlazeným elektromotorem o výkonu 27 kW (napětí 114 V; NiCd baterie) s dojezdem 85 km a max. rychlostí 90 km/hod.

Koncern PSA Peugeot Citroen je aktivní ve zlepšování kvality a podílí se na vývoji pohonné jednotky s pohonnými médii založenými na biopalivech.

Pro různé modely jsou připraveny hnací koncepce s LPG, zemním plynem CNG nebo s biopalivy. Palivový článek je využíván jako primární zdroj energie, jako přídatný proudový generátor ve vozidle se spalovacím motorem nebo přídatný generátor pro elektromobil a hybridní vozidlo ke zvětšení dojezdu a snížení hmotnosti akumulátorů. Na tomto funkčním principu má PSA vyvinutou technologickou studii Peugeot Partner. Projekt byl navržen jako vozidlo taxi pro dopravu v chráněných bezemisních oblastech. Během vývoje bylo vozidlo nasazeno i u běžné taxislužby, aby byly získány zkušenosti z provozu.

Peugeot Partner jako taxi s palivovým článkem obsahuje mimo elektromotor a svazek palivových článků pod přední kapotou úsporný Ni-MH akumulátor a v zadní části výměnnou nádrž s lahvemi vodíku. Elektromotor má jmenovitý výkon 22 kW. Krátkodobý maximální výkon je 36 kW, maximální točivý moment 210 Nm, který je k dispozici, jako u každého elektromotoru, okamžitě při rozjezdu. Automobil dosahuje max. rychlosti 95 km/h a má dojezd 200 až 300 km (v závislosti na rychlosti). Nabíjení akumulátorů je prováděno během jízdy ze systému palivového článku a zpětného získávání energie při brzdění. Za klidu jsou dobíjeny z veřejné elektrické sítě o napětí 230 V. Nabíjecí doba je 9 hodin při plně vybitém akumulátoru. Jedna nabíjecí hodina odpovídá dojezdu 15 km. Užitečný výkon je 24 až 30 kW.

Systém palivových článků dosahuje výkonu 5 kW při napětí 86 V. Účinnost celého systému je 48%, účinnost vlastních palivových článků je 58%. Do článků je vháněn vzduch o tlaku 1,2 baru a voda o tlaku 1,6 baru. Chlazení je vodním okruhem s nuceným oběhem.

Palivovou nádrž tvoří zásuvná schránka s devíti obvyklými tlakovými lahvemi vodíku, které jsou vzájemně spojeny. Pracovní tlak je 300 barů, kapacita 80l (to odpovídá 1,5 kg vodíku).

K napájení palivových článků je tlak redukován z 300 na 7 barů. Umístění nádrže je vzadu pod zavazadlovým prostorem a její výměna zabere pouze několik minut. Bezpečnost při provozu je zajištěna kontrolou obsahu vodíku ve dvou oddělených zónách. Přívod vodíku a palivové články jsou kontrolovány snímači. Přetlak v nádrži je jištěn ventilem.

BMW je spoluiniciátorem vládní dopravně hospodářské strategie (VES) formulující již detailněji zavedení vodíku na trh. Rovněž zpracovává na Úrovni EU s European Integrated Hydrogen Project (ETHP II) návrhy pro vývoj a harmonizaci předpisů a zákonů skladování, transportu i použití kapalného vodíku.

BMW 745h je vozidlo s osmiválcovým motorem o objemu 4,4 l poháněné vodíkem i benzinem. Pro každý druh paliva je samostatná nádrž i s rozvodem, přepínání je provedeno automaticky nebo přepínačem manuálně. S vodíkem dosahuje výkonu 135 kW a max. rychlosti 215 km/h. Válcová vodíková nádrž je umístěna v zavazadlovém prostoru a umožňuje dojezd 300 km, k tomu 650 km dojezdu na benzínový provoz. Takže celkový dojezd je 1000 km.

Spalování vodíku v motoru zvolilo BMW z důvodů rychlého zavedení do sériové výroby, má proto naději, že bude prvním na světě, kdo může nabídnout automobil poháněný vodíkem.

Druhým vozem pro nejnáročnější zákazníky je BMW 750hl, poháněný rovněž vodíkem i benzinem. Je to dvanáctiválec o zdvihovém objemu 5,379 l a výkonu 150 kW, dosahuje nejvyšší rychlosti 226 km/h a zrychlení 0-100 km/h za 9,6 s. Průměrná spotřeba vodíku je asi 2,8 kg/100 km. S vodíkovým pohonem činí akční rádius 350 km a celkově 950 km. Výkon palivového článku, který napájí palubní síť, je 5 kW při napětí 42 V.

Stejný pohon vodíkem prezentuje BMW na malém voze MINI Cooper Hydrogen, který je určen nejen jako "city" automobil, ale i pro provoz na dálnici.

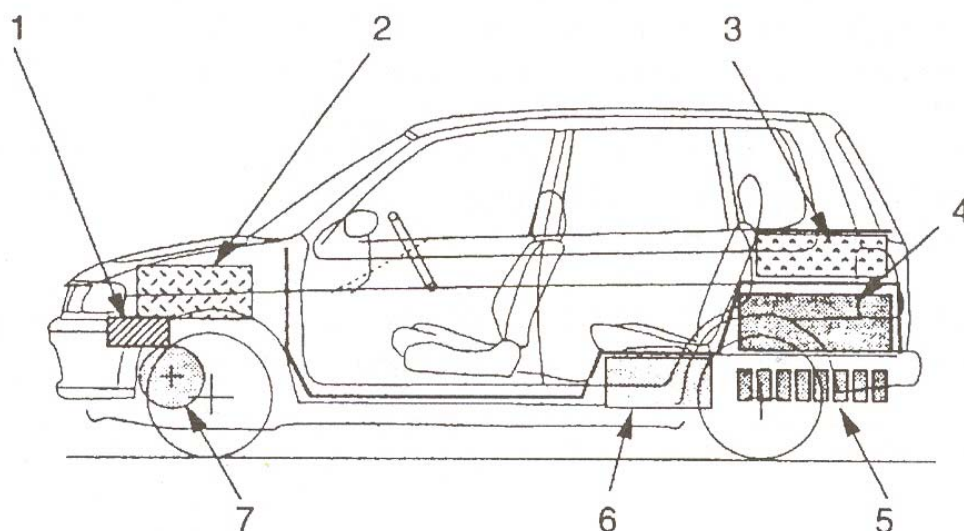
Zkapalněný vodík (-235°C) je uložen v tepelně izolované nádrži. Při vysoce účinné izolaci (superizolace) vydrží při celodenním provozu beze ztrát. Pro dojezd 350 km má vozidlo v nádrži 140 l vodíku.

Mazda - na japonském trhu nabízí automobilka Mazda typ Premacy FC-EV, který je poháněn elektromotorem s palivovým článkem. Vodík pro palivový článek je získáván ve vozidle reifrací metanolu. První testy byly provedeny na silnicích v Japonsku kolem Yokohamy a Kanagawy. Test probíhal současně s vozy Daimler-Chrysler a japonskou holdingovou společností Nippon Mitsubishi Oil Co. Projekt je podporován Petroleum Energy Centre, Agency Natural Resources and Energy a japonským ministerstvem ekonomiky, obchodu a průmyslu.

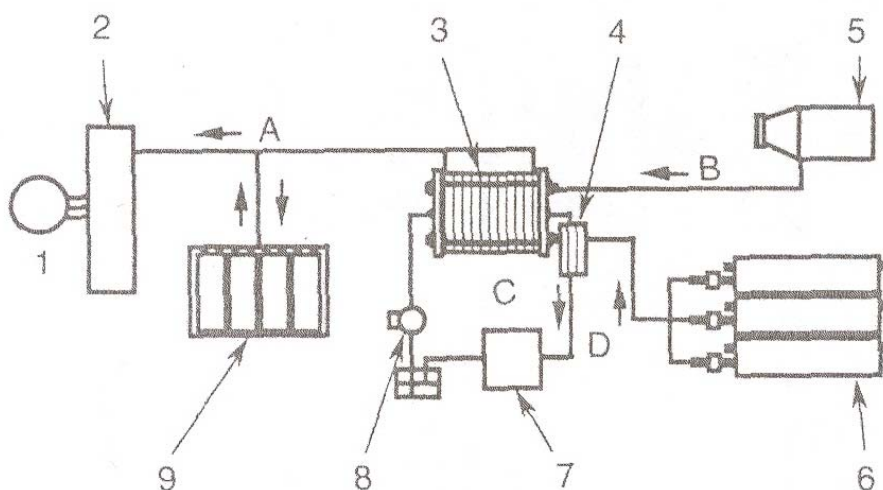
V roce 1991 byla iniciována základní studie použití palivového článku (Ballard). V roce 1992 byl vyroben první prototyp palivového článku pro malý automobil (polymer-elektrolyt) a vodíková nádrž (ve spolupráci s Ballard). V roce 1997 byl dokončen vývoj nového systému palivového článku a vyvinuto vozidlo FC-EV. V roce 1999 byla vyvinuta druhá generace vozu Demio FC-EV. Objem systému palivového článku byl redukován o 20 % oproti první generaci.

Mazda Demio FCEV (Fuel Cell Electric Vehicle), obrázek 1-3 vychází ze sériového modelu Demio, malého osobního vozu úspěšného na japonském trhu, upraveného na nový druh pohonu palivovými články, které vyvíjejí elektrickou energii elektrochemickou reakcí mezi vodíkem a kyslíkem (ze vzduchu). Systém palivových článků se skládá ze soustavy PEM palivových článků, palivové nádrže s metalhydridem, z níž se uvolňuje vodík pro elektrochemickou reakci v článcích, a malého kompresoru, který vhání vzduch do palivových článků, obrázek 1-4. Důležitým znakem palivových článků Mazda jsou jejich kompaktní rozměry. To je zapříčiněno vypuštěním vnějšího zvlhčovače vzduchu. Membrána polymerového elektrolytu vždy obsahuje vodu pro optimální funkci článků. U konvenčních systémů s polymerovým elektrolytem se vodík a vzduch zvlhčuje vně článků, což systém zvětšuje. Systém

Mazdy naopak účinně využívá vodu, vznikající elektrochemickou reakcí v článcích, a proto nepotřebuje vnější zvlhčovač vzduchu. Ten tvoří u konvenčních systémů až 15% objemu celé soustavy palivových článků. Mazda rovněž vyvinula superkapacitor s vysokou životností pro opakované použití, který dodává elektrickou energii, potřebnou pro pokrytí přechodových dějů např. při zrychlování vozu.



Obrázek 1-3: Uspořádání pohonu ve voze Mazda Demio FCEV: 1 - kompresor, 2 - řídicí jednotka motoru, 3 - superkapacitor, 4 - sada palivových článků, 5 - metalhydridová nádrž na vodík, 6 - řídicí systém palivových článků, 7 trakční elektromotor.



Obrázek 1-4: Blokové schéma systém pohonu FCEV: 1 - trakční elektromotor; 2 - řídicí jednotka motoru; 3 sada palivových článků; 4 - zvlhčovač vodíku; 5 - kompresor; 6 - metalhydridová nádrž na vodík; 7 - výměník tepla; 8 - vodní čerpadlo; 9 - superkapacitor; A - elektrická energie; B - vzduch; C - chladicí voda; D - vodík (Automobil-Revue 1998, č. 5)

Toyota - automobil s pohonem na palivové články Toyota FCHV-4 (5 prototypů v Japonsku, 2 v USA) se stal základem nového typu Toyota FCHV. Palivové články vlastní konstrukce mají výkon 90 kW a v součinnosti se sekundárním akumulátorem Ni-MH napájejí elektromotor s permanentním magnety (180kW). Vůz s pohotovostní hmotností 1850 kg má maximální rychlost přes 150 km/h a jízdní dosah kolem 250 km. Elektromotor pohání přední kola. Palivové články Toyota pracují na čistý vodík uskladněný v nádržích pod tlakem 250 barů.

Proud je vyráběn v palivových člancích. Membránu palivových článků tvoří tkaná uhlíková vlákna, potažená platinou, která plní roli katalyzátoru.

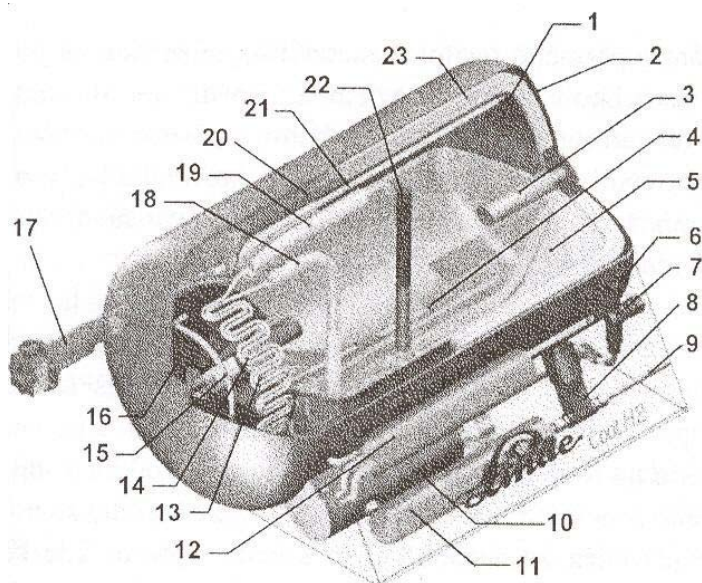
Několik novinek bylo představeno na Tokyo Motor Show 2003. Nový osobní automobil **Toyota Fine-A** spojuje elektrický pohon všech kol s vodíkovými palivovými články. V každém kole je trakční elektromotor (4x 25 kW) napájený vodíkovými palivovými články. **Mazda RX-8 hydrogen** je studie čtyřmístného kupé s upraveným rotačním motorem RENESIS 2x654 cm³, na dvoupalivový provoz benzín/vodík (154/81kW / 7200 min⁻¹, 222/120N.m / 5000 min⁻¹). Přímé vstřikování vodíku u tohoto vozu sice dává nižší výkon, ale je příspěvkem ekologii. **Honda Kiwami** je čtyřsedadlový sedan s vodíkovými články, který má trakční elektromotory na obou nápravách. Městský elektromobil **Nissan Effis** s vodíkovým palivovými články a dvěma elektrickými motory na nápravách má délku 3000 mm, uspořádání sedadel 3 + 1. **Suzuki Mobile Terrace** je postavena na platformě GM Hydrogen FC s vodíkovými palivovými články.

Významný přínos v oblasti využití vodíku pro pohon dopravních prostředků mají i společnosti zabývající se výrobou komponent vodíkových systémů. Velmi důležitým prvkem systému je nádrž vodíku, jejíž parametry jsou limitující pro budoucí efektivnost provozu a cenu vozidla.

Linde vyvíjí aktivní chlazení víceplášťových kryogenních nádrží na kapalný vodík. Nádrž ke svému provozu nepotřebuje žádnou přídavnou energii. Na cestě k motoru odebírá zkapalněný vodík teplo nasávanému vzduchu, který se tak ochlazuje. Toto chlazení je tak intenzivní, že se vzduch zkapalní. Tekutý vzduch proudí v systému "CooLH₂" při teplotě -191°C, takže chladicí plášť obklopující vnitřní nádrž působí jako chladnička. Několik minut jízdy, např. od čerpací stanice domů, by mělo postačit k jejímu úplnému naplnění. Chladicí systém nemá na velikost nádrže téměř žádný vliv. Systém trubek pro vzduch se nachází v izolovaném místě nádrže, všechny ostatní části systému mohou využít zbývající prostor.

Vedle přímého uložení zkapalněného plynu ve speciální nádrži se nyní zkoumají další dvě alternativy. První z nich počítá se zachycováním atomů vodíku na povrchu extrémně malých dutých uhlíkových vláken. Pro lepší pochopení této metody je nutné si uvědomit, že jde o uhlíková vlákna o průměru v řádu nanometrů. Další možností, jak ukládat vodík, je využití metalhydridů. Ty dokážou vázat atomy vodíku do mezer mezi svými atomy kovu. Tato technologie nabízí řadu výhod, především jednoduchou konstrukci a vysokou míru bezpečnosti. Má však i jisté nevýhody. Tou nejpodstatnější je poměrně vysoká hmotnost metalhydridu, zejména v porovnání s množstvím uloženého vodíku.

Výrobci vodíkových nádrží intenzivně pracují na redukci ztrát nádrží odparem vodíku. Také proto, že automobil poháněný vodíkovými palivovými články musí mít možnost parkovat v běžných uzavřených garážích.



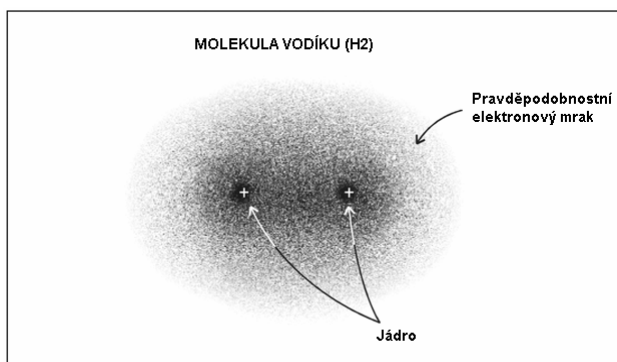
Obrázek 1-5: Schéma systému nádrže vodíku Linde Gas AG:

1 - vnitřní nádoba; 2 - vnější nádoba; 3 - upevňovací čep; 4 - elektrický ohřívač; 5 - tekutý vodík (-253°C); 6 - okolní vzduch; 7 - bezpečnostní ventil; 8 - uzavírací ventil; 9 - plyný vodík ($+20^{\circ}\text{C}$ až $+80^{\circ}\text{C}$); 10 - zpětný ventil; 11 - chladicí kapalina tepelného výměníku; 12 - tepelný výměník; 13 - chladicí žebra; 14 - chladicí trubka; 15 - suchý vzduch; 16 - nádoba tekutého vzduchu; 17 - plnicí hrdlo; 18 - oddělení kapaliny; 19 - oddělení plynu; 20 - ochrana; 21 - výplň; 22 - měřič hladiny; 23 - superizolace.

1.6 Vlastnosti vodíku a vodíková bezpečnost

1.6.1 Atomová struktura

Vodík je základním stavebním prvkem celého vesmíru. Vyskytuje se jak ve svítících hvězdách, tak v mezgalaktickém prostoru. Podle současných měření se podílí ze 75 % na hmotě a dokonce z 90 % na počtu atomů přítomných ve vesmíru. Vodíkový atom si můžeme představit jako husté centrální jádro, kolem kterého obíhá jeden elektron. Stejným způsobem obíhá jedna planeta po oběžné dráze kolem Slunce. Vědci místo elektronu upřednostňují pojem "pravděpodobnostní elektronový mrak", jakýsi neurčitý obal obvykle kulovitého tvaru, kterým je obklopeno jádro vodíku.



Obrázek 1-6: Atomová struktura molekuly vodíku.

Většina hmotnosti vodíkového atomu se koncentruje v jeho jádře. Ve skutečnosti je proton více než 1800krát těžší než elektron.

Neutrony mají téměř stejnou hmotnost jako proton. Avšak průměr elektronové oběžné dráhy, který definuje velikost atomu, je přibližně 100 000krát větší než průměr jádra! Je tedy zřejmé, že vodíkové atomy se sestávají velkou měrou z prázdného prostoru. Atomy všech prvků se sestávají velkou měrou z prázdného prostoru, ačkoliv všechny další jsou těžší a mají více elektronů. Proton má kladný (pozitivní) elektrický náboj, elektron má záporný (negativní) elektrický náboj. Neutrony nenesou náboj.

Dohromady se náboje protonů a elektronů každého atomu vodíku navzájem vyruší, a tak se stávají jednotlivé atomy vodíku elektricky neutrální.

Chemicky je jeden elektron obíhající jádro velmi reaktivní. Proto se atomy vodíku samovolně spojují do molekul obsahujících dva atomy vodíku. Aby uspořádání v molekule vodíku nebylo tak jednoduché, každý proton v molekule má pole, jež může být vizualizováno a popsáno matematicky jako spin (rotace). Molekuly, v nichž oba protony mají stejný spin, jsou známy jako **ortho-vodík**. Molekuly, ve kterých mají protony opačný spin, jsou známy jako **para-vodík**.

Přes 75 % normálního vodíku za pokojové teploty je ortho-vodík. Rozdíl se stává důležitým ve velmi nízkých teplotách, kdy se ortho-vodík stává nestabilním a mění se na více stabilní para-vodík. Při této přeměně dochází k vyvíjení tepla, které může komplikovat nízkoteplotní procesy vodíku, zvláště zkapalnění.

1.6.2 Izotopy vodíku

V přírodě se vodík vyskytuje v podobě směsi tří izotopů:

- protium (lehký vodík) – ^1H
- deuterium (těžký vodík) – ^2H (^2D)
- tritium – ^3H (^3T)

Vodík (Protium)

Klasický atom vodíku (nazývaný **protium**, lehký vodík) je tvořený jedním protonem a jedním elektronem. Tento izotop je nejjednodušší atom ve vesmíru a tvoří jeho převažující část. Ve spojení s kyslíkem tvoří protium "**lehkou vodu**", H_2O .

Deuterium

Atom s jádrem ^2H , jež je představováno jedním protonem a jedním neutronem, a lišící se od běžného vodíku především atomovou hmotností, která činí $2,01363 \text{ am}_\text{u}$, se označuje jako **deuterium**. Někdy mu bývá přiřazována i chemická značka **D**, přestože se nejedná o jiný prvek.

Deuterium je stabilní izotop, který nepodléhá radioaktivní přeměně. V přírodě se běžně vyskytuje namísto lehkého vodíku. V průměru v zemské kůře připadá na jeden atom deuteria 7 000 atomů protia.

Ve spojení s kyslíkem tvoří deuterium tzv. „**těžkou vodu**“, **D₂O**. Tato sloučenina má významné využití v jaderném průmyslu. Je velmi účinným moderátorem, tedy látkou zpomalující rychlost vysokoenergetických neutronů.

Dalším významným použitím deuteria mimo jaderných zbraní je jeho využití jako účinného stopovače biochemických reakcí. Pokud je na počátku výzkumu distribuce příslušné sloučeniny v organismu použita látka, která má atomy vodíku nahrazeny deuteriem, lze vysledovat její cestu organismem prostřednictvím analýzy vzniklých produktů biochemických přeměn.

Tritium

Jako **tritium** je označován vodík ^3H , který má jádro složeno z jednoho protonu a 2 neutronů a bývá někdy označován chemickou značkou **T**. Jeho atomová hmotnost činí $3,01605 \text{ am}_\text{u}$.

Na rozdíl od deuteria je jádro tritia nestabilní a rozpadá se s poločasem rozpadu 12,33 roku za vyzáření pouze málo energetického beta záření.

V přírodních podmínkách vzniká tritium především v horních vrstvách atmosféry při kolizi kosmického záření s jádrem atomu deuteria, odkud difunduje k povrchu Země. Uměle je tritium získáváno v těžkovodních jaderných reaktorech při výrobě plutonia z přírodního uranu. Tritium slouží jako jedna ze složek náplně termonukleární bomby, doposud nejničivějšího destruktivního prostředku, jaký kdy člověk vyrobil. Tritium je také jedním ze základních meziproduktů jaderné fúze, která je pokládána za energetický zdroj všech hvězd v pozorovatelné části vesmíru a současně možný energetický zdroj dlouhodobě řešící potřebu energií na Zemi..

Tabulka 1-1: Izotopy vodíku.

Izotop	Výskyt v zem. kůře (%)	Poločas rozpadu (r-rok, s-sekunda)	Typ rozpadu	Energie rozpadu MeV	Výsledný izotop
^1H	99,985	Je stabilní s 0 neutrony			
^2H	0,015	Je stabilní s 1 neutronem			
^3H	10^{-15}	12,33 r	β^-	0,019	^2H
^4H	syntetické radioizotopy	$9,93696 \cdot 10^{-23}$ s	n	2,910	^3H
^5H		$8,01930 \cdot 10^{-23}$ s	n	?	^4H
^6H		$8,01930 \cdot 10^{-23}$ s	$3 \times n$	?	^3H

Ze sloučenin, které vodík na zemi vytváří, je nejvíce zastoupena voda, jež jako moře a oceány pokrývá 2/3 zemského povrchu. Další zastoupení jsou představovány organickými sloučeninami. Vodík patří společně s uhlíkem, kyslíkem a dusíkem mezi tzv. **biogenní prvky** (prvky tvořící základní “stavební kameny“ všech živých organismů). Díky tomu se vodík vyskytuje prakticky ve všech sloučeninách tvořících nejvýznamnější surovinu současné energetiky a organické chemie - ropa, zemní plyn.

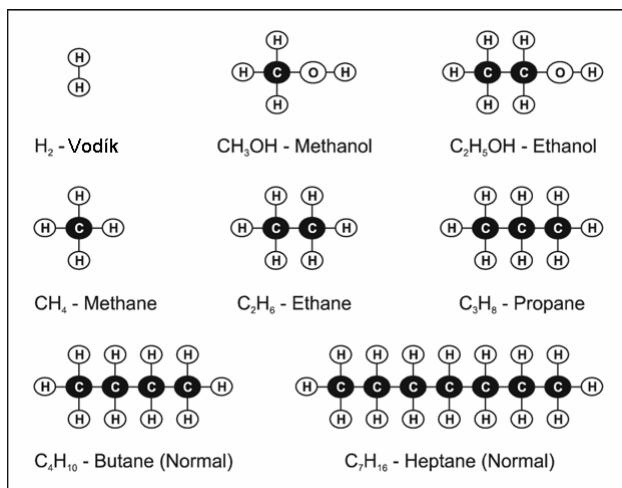
1.6.3 Složení ostatních paliv

Nabízí se srovnání vodíku s ostatními uhlovodíkovými palivy, jež jsou v současné době více využívány. Všechna uhlovodíková paliva mají molekuly složené z uhlíkových a vodíkových atomů. Existuje tisíce druhů uhlovodíkových směsí, z nichž každou specifikuje kombinace uhlíkových a vodíkových atomů s jedinečnou geometrií.

Nejjednodušší ze všech uhlovodíků je metan (CH_4), který je podstatnou složkou zemního plynu (další součásti zemního plynu jsou etan, propan, butan a pentan, právě tak jako nečistoty). Mezi další běžné uhlovodíky patří právě zmíněný etan (C_2H_6), propan (C_3H_8) a butan (C_4H_{10}). Všechny je považujeme za lehké uhlovodíky. Takové uhlovodíky obsahují méně než pět atomů uhlíku na molekulu, a proto mají nízkou molekulární hmotnost (jelikož atom uhlíku je téměř 12krát těžší než vodíkový atom).

Benzín se skládá ze směsi mnoha různých uhlovodíků, ale podstatný je heptan (C_7H_{16}). Benzín, nafta, petrolej a složky nacházející se v asfaltu, těžkých olejích a voscích se pokládají za těžké uhlovodíky, neboť obsahují mnoho atomů uhlíku na molekulu, a proto dosahují vysoké molekulové váhy.

Nejlehčí uhlovodíky jsou za normálního tlaku a teploty plyny. Těžší uhlovodíky, s 5 až 18 atomy uhlíku na molekulu, existují za běžných podmínek jako kapaliny. Viskozita uhlovodíků roste s molekulovou hmotností.



Obrázek 1-7: Chemická struktura běžných paliv.

K dalším chemickým palivům řadíme alkoholy, jejichž molekuly se skládají z kyslíko-vodíkového atomového páru (OH) a z jedné nebo více skupin uhlovodíků. Běžná alkoholová paliva jsou metanol (CH_3OH) a acetaldehyd (C_2H_5OH), která mohou být smíchána s uhlovodíky k použití pro motory s vnitřním spalováním.

1.6.4 Fyzikální vlastnosti

Skupenství

Veškerá hmota na Zemi existuje ve formě plynu, kapaliny či pevné látky. Většina sloučenin se dokáže změnit z jednoho skupenství na jiné v závislosti na teplotě a tlaku. Obvykle se plyn mění na kapalinu snižováním teploty a kapalina na pevnou látku dalším snižováním teploty. Přechod z kapaliny k plynům je známý jako **var** a přechod kapaliny na pevnou látku nazýváme **tuhnutí**. Podle toho má každá sloučenina charakteristickou teplotu varu a teplotu tuhnutí. Opačný proces, přechod plynu ke kapalině a přechod z pevné látky ke kapalině, se nazývá **kondenzace** a **tání**. Teplota kondenzace je stejná jako teplota varu a teplota tání je stejná jako teplota tuhnutí.

Var a tuhnutí má největší smysl srovnat s "absolutní nulou". Absolutní nula ($0^\circ R$; $0 K$; $-459,69^\circ F$; $-273,15^\circ C$) je nejnižší teplota ve vesmíru, při které se všechny molekulový pohyb zastaví. Vodík má druhou nejnižší teplotu varu a bod tání ze všech prvků. Nižší má jen helium. Vodík je kapalina pod teplotou varu $-252,882^\circ C$ ($20,268 K$) a pevná látka pod bodem tání $-259,125^\circ C$ ($14,025 K$) za normálního tlaku.

Je zřejmé, že tyto teploty patří k extrémně nízkým. Teploty pod $200 K$ ($-100^\circ F$; $-73,15^\circ C$) jsou souhrnně známe jako **kryogenní teploty**, a kapaliny při těchto teplotách nazýváme **nízkoteplotní kapaliny**.

Teplota varu paliva je kritický parametr v případě, kdy definujeme teplotu, na kterou musí být prvek ochlazen, za účelem jeho uskladnění a použití jako kapaliny. Kapalná paliva zabírají méně úložného prostoru než paliva plynná a jsou obecně vhodnější pro dopravu a manipulaci. Pro dopravní a manipulační účely jsou zvláště vhodná paliva typu benzín, nafta, methylalkohol či acetaldehyd, která jsou kapalná za normálních podmínek. Naopak paliva, jež jsou za normálních podmínek plynná (jako vodík a zemní plyn), jsou méně vhodná, neboť musí být

uložená jako stlačený plyn nebo jako nízkoteplotní kapalina. Teplota varu se zvyšuje do jisté míry s rostoucím tlakem.

Propan, s teplotou varu $-42\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-44\text{ }^{\circ}\text{F}$), může být uložen jako kapalina pod mírným tlakem, ačkoli je to při normálním tlaku plyn. Při teplotách $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($70\text{ }^{\circ}\text{F}$) je tlak požadovaný pro zkvalnění roven 7,7 baru (111 PSI).

Teplota varu vodíku však může být zvýšena maximálně na $-240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($-400\text{ }^{\circ}\text{F}$) při použití asi 13 bar (195 PSI). Další zvyšování tlaku nemá žádný další účinek. Vodík jako palivo vozidla musí být uložen buď jako vysokotlaký plyn, nebo jako nízkoteplotní kapalina (viz. kapitola 1.7, „Skladování vodíku“).

Vůně, barva a chuť

Čistý vodík je téměř bezbarvý, téměř bez chuti a zápachu. Proud vodíku z netěsnosti je proto v denním světle skoro neviditelný. Příměsi jako merkaptany a „thiophanes“, jež se dodávají do zemního plynu, nesmí být přidány k vodíku pro palivový článek, neboť obsahují síru, která by palivové články „otrávila“.

Vodík, pocházející z reformování fosilních paliv, bývá typicky doprovázen dusíkem, oxidem uhličitým, oxidem uhelnatým a dalšími stopovými plyny. Obvykle jsou všechny tyto plyny bezbarvé, bez chuti a zápachu.

Jedovatost

Vodík není toxický, ale může působit jako dusivý, neboť zaujme postavení ve vzduchu místo kyslíku.

Zadušení

Kyslík v koncentracích pod 19,5 % je pro lidi biologicky nečinný. Efekt nedostatku kyslíku zahrnuje rychlé dýchání, nižší duševní bdělost, špatnou svalovou koordinaci, chybné vnímání, depresi všech pocitů, emoční nestabilitu a únavu. S pokračujícím dušením přicházejí závratě, zvedání žaludku, zvracení, ztráty vědomí, posléze přechod do křečí, kóma a smrt.

V koncentracích kyslíku pod 12 % se může bez předchozího varování objevit okamžité bezvědomí. Malé netěsnosti prostoru s vodíkem způsobí pouze malé nebezpečí zadušení. Velké netěsnosti však mohou představovat vážný problém, neboť vodík se rychle rozptýlí v celém objemu. Možnost zadušení v neomezených prostorech je skoro zanedbatelná v důsledku vysoké rozptylnosti vodíku.

Následkem vdechování vodíku může vzniknout hořlavá směs uvnitř těla. Vdechování vodíku může vést až ke stavu bezvědomí a zadušení.

Další plyny doprovázející vodík

Plyny doprovázející vodík při reformování fosilních paliv jako dusík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a další stopové plyny, mohou také působit jako dusivé.

Oxid uhelnatý

Oxid uhelnatý patří mezi jedovaté, zdraví velmi nebezpečné plyny.



Schopnost vázat se v krvi na hemoglobin je v případě oxidu uhelnatého 200 až 300krát větší než v případě kyslíku. Následkem toho inhalace oxidu uhelnatého rychle omezí množství kyslíku v krevním řečišti a následuje zadušení.

Dušení může pokračovat ještě nějakou dobu poté, co je oběť přesunuta na čerstvý vzduch.

V závislosti na úrovni a trvání expozice, symptomy mohou zahrnovat bolest hlavy, závratě, srdeční bušení, slabost, zmatenost, nebo zvedání žaludku a vést až do křečí. Možné je i bezvědomí a úmrtí. Při opakovaném dlouhodobém vystavení může oxid uhelnatý poškodit centrální nervovou soustavu a vést i k ucpání tepen. Jelikož je oxid uhelnatý bezbarvý a bez zápachu, nelze otravu zpozorovat jinak než právě podle zmíněných projevů.

Publikované hranice expozice se mění poněkud v závislosti na organismu. Typické hodnoty uvádějí, že vystavení se oxidu uhelnatému se stává zdraví ohrožující, když překračuje časový vážený průměr 25 ppm přes 8 hodin či 100 ppm přes 15 minut. Vystavení 1200 ppm znamená bezprostřední nebezpečí bez varovných symptomů.

Oxid uhelnatý je hořlavý ve velmi širokém rozsahu koncentrace ve vzduchu (12,5 až 74 %). Následkem toho má jakákoliv malá netěsnost rozvodu oxidu uhelnatého potenciál hořet nebo vybuchnout. Prosakující oxid uhelnatý se může soustředit v uzavřených oblastech, a tím zvyšovat rizika hoření a exploze. Teplota samovznícení oxidu uhelnatého je přibližně 609 °C (1 128 °F). Oxid uhelnatý má téměř stejnou hustotu jak vzduch, a proto se nerozptyluje stoupáním. Hoří charakteristickým modrým plamenem. Směs oxidu uhelnatého a vzduchu je potenciálně hořlavá a výbušná. Může být zapálena jiskrou nebo horkým povrchem!

Hustota a související míry

Vodík má nejnížší atomovou váhu ze všech sloučenin, a proto mají obě jeho využívaná skupenství (jak plyn tak kapalina) velmi nízkou hustotu.

Hustota

Hustota je měřena jako hmotnost na jednotkový objem. Hodnoty hustoty mají význam jen při specifikované teplotě a tlaku, neboť obojí má vliv na složení molekulového uspořádání, zvláště pro plynná skupenství.

Tabulka 1-2: Hustoty plynu a kapalin srovnávacích sloučenin.

Palivo	Hustota par (20 °C, 1 bar) kg/m ³	Hustota kapaliny (bod varu, 1 bar) kg/m ³
Vodík	0,0899	70,99
Metan	0,65	422,8
Benzín	4,4	700

Měrný objem

Měrný objem je inverzní hodnota hustoty a vyjadřuje množství objemu na jednotku hmotnosti. Měrný objem plynného vodíku je 11,12 m³/kg (20 °C a 1 bar), v případě kapalného vodíku je hodnota měrného objemu 0,014 m³/kg (- 253 °C a 1 bar).

Specifická váha

Běžný způsob k vyjádření relativní hustoty je specifická váha. Specifická váha je poměr hustoty jedné sloučeniny a referenční sloučeniny, obě při stejné teplotě a tlaku. Pro plyny se bere jako referenční sloučenina vzduch (s hustotou $1,203 \text{ kg/m}^3$), a proto má specifickou váhu 1. Hustoty ostatních plynů se vyjadřují jako číslo větší nebo menší než 1,0 v poměru odpovídajícím jeho hustotě ve srovnání s hustotou vzduchu. Plyny se specifickou váhou větší než 1,0 jsou těžší než vzduch; se specifickou váhou menší než 1,0 jsou lehčí než vzduch.

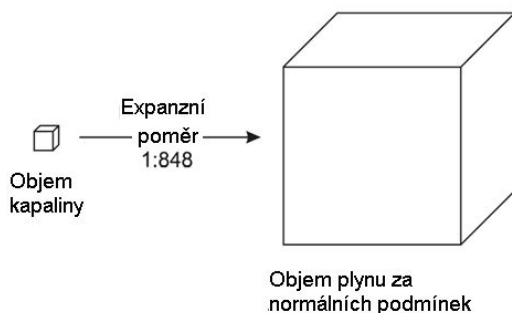
Plynný vodík má za normálního tlaku a teploty specifickou váhu 0,0747. Jeho hustota je tedy přibližně rovna 7 % hustoty vzduchu.

Pro kapaliny stanovujeme jako referenční sloučeninu vodu (s hustotou $1\,000 \text{ kg/m}^3$), a proto má specifickou váhu 1. Hustoty ostatních kapalin jsou vyjádřeny jako číslo větší nebo menší než 1,0 v poměru odpovídajícím její hustotě. Kapaliny se specifickou váhou větší než 1,0 jsou těžší než voda; se specifickou váhou menší než 1,0 jsou lehčí než voda.

Kapalný vodík, s hustotou $70,99 \text{ kg/m}^3$, má specifickou váhu 0,071 a je tak přibližně roven 7 % hustoty vody.

Expanzní poměr

Rozdíl v objemu mezi kapalným a plynným vodíkem může být jednoduše vyjádřen pomocí expanzního poměru. Expanzní poměr je poměr objemu, ve kterém je plyn nebo kapalina uložena za normálního tlaku a teploty. Když je vodík uložen jako kapalina, za normálních podmínek dochází k jeho odpařování. Tomu odpovídá zvětšení jeho objemu. Expanzní poměr vodíku je 1:848, což znamená, že vodík ve svém plynném skupenství za normálních podmínek zabírá 848krát větší objem než v kapalném skupenství.



Obrázek 1-8: Expanzní poměr (kapalina – plyn) vodíku.

Když je vodík skladován při vysokém tlaku 250 bar (3 600 PSI) a při normální teplotě okolí, potom jeho expanzní poměr oproti normálnímu tlaku činí 1:240. Přestože větší tlak zvyšuje expanzní poměr, nemůže plynný vodík za žádných okolností dosáhnout expanzní poměr kapalného vodíku.

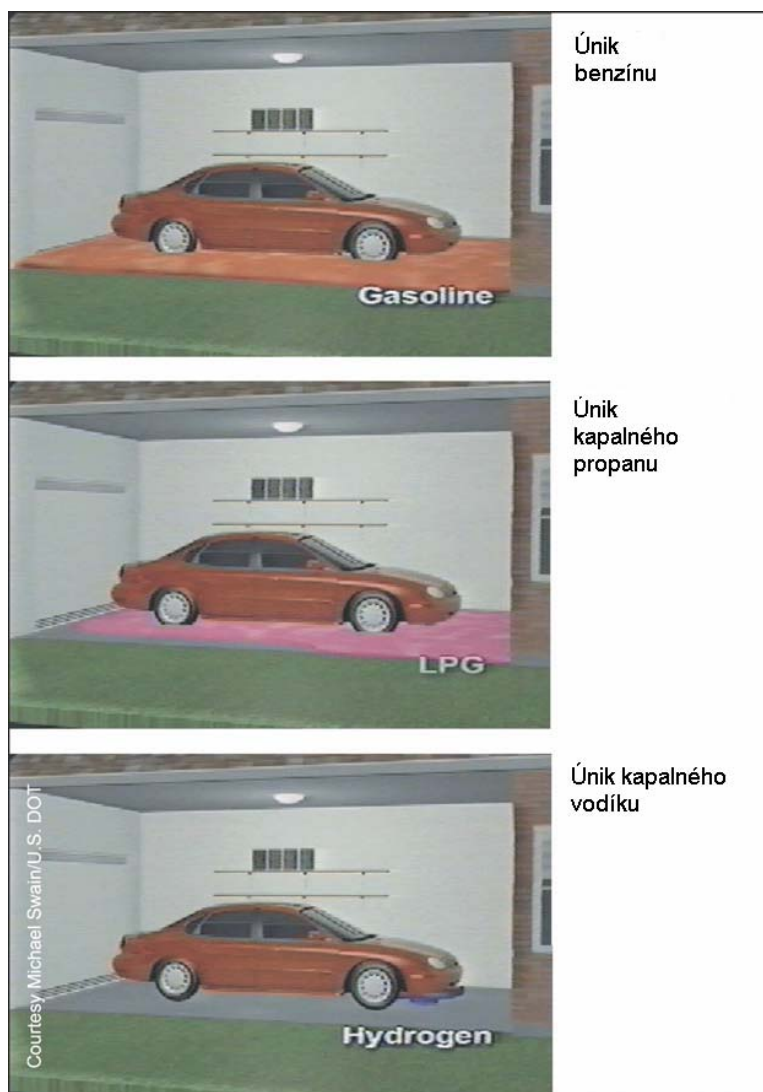
Dokonce ani kapalné skupenství vodíku není moc husté. Každý m^3 vody obsahuje 111 kg vodíku, kdežto m^3 kapalného vodíku obsahuje jen necelých 71 kg vodíku. Totéž platí o většině sloučenin obsahujících vodík. Metr krychlový metanolu obsahuje 100 kg vodíku. V m^3 heptanu se nachází 113 kg vodíku. Uhlovodíky jsou kompaktními nosiči vodíku, avšak s výhodou vyšší energetické hustoty než má čistý vodík.

Používá-li se vodík jako palivo ve vozidle, je nutno vzhledem k nízké hustotě zajistit velký zásobní objem, který poskytne adekvátní dojezdovou dráhu vozidla.

Únik

Molekuly plynného vodíku jsou menší než molekuly všech ostatních plynů a mohou pocházet skrz mnoho materiálů, které jsou vzduchotěsné nebo nepropustné pro jiné plyny. Tato vlastnost činí vodík hůře skladovatelný oproti ostatním plynům.

Kapalný vodík se vypaří velmi rychle, neboť bod varu je extrémně nízký. Úniky vodíku jsou nebezpečné, neboť vodík se stává ve směsi se vzduchem hořlavý. Avšak malá molekulová velikost, která zvyšuje pravděpodobnost netěsnosti, má také za následek velmi vysokou rozptylnost, takže vodík se velmi rychle zředí, zvláště ve venkovním prostředí, a tím má velmi omezenou oblast hořlavosti.



Obrázek 1-9: Ukázka úniku benzínu, LPG a kapalného vodíku z nádrže automobilu v uzavřené garáži.

Vodík je výrazně lehčí než vzduch a má tendenci stoupat. Proto i při rozliti kapalného vodíku pomine nebezpečí vznícení již krátce po vypaření.

Oproti tomu uniklý benzín či nafta se vypařují pomalu, čímž se prodlužuje délka trvání nebezpečí požáru. Propan je plyn hustější než vzduch, takže se hromadí v nízkých bodech a rozptýluje se pomalu, což má za následek dlouhé trvání nebezpečí požáru nebo nebezpečí výbuchu. Těžké páry mohou také vytvořit mraky, které v případě, že jsou přesouvány větrem, představují velké nebezpečí pro jiné místa.

Metan je plyn lehčí než vzduch, avšak méně „vzletný“ než vodík. Při jeho úniku dochází k rychlému rozptýlení, avšak ne tak rychlému jako v případě vodíku.

Při malých netěsnostech rozptýl vodíku ve vzduchu ještě podpoří přítomnost proudu vzduchu (z nepatrného okolního větru, z pohybu vozidla nebo z větráku chladiče), čímž klesá nebezpečí požáru. Pokud se jako palivo vozidla používá vodík, sklon vodíku prosakovat vyžaduje zvláštní péči v návrhu palivové soustavy. Návrh musí zajistit, aby i v případě malého úniku došlo k rozptýlení vodíku s minimem překážek. Únik vodíku znamená potenciální nebezpečí požáru.

1.6.5 Chemické vlastnosti

Reaktivita

Vysoká reaktivita je příznačná pro všechna chemická paliva. V každém případě chemická reakce nastane, když molekula paliva reaguje s kyslíkem. Výsledné molekuly mají potom nižší energii než původní molekuly před reakcí. Při molekulární reakci je změna chemické energie doprovázena uvolněním odpovídajícího množství energie, kterou můžeme využít k tvorbě užitečné práce. Jak v případě hoření (spalovací motor), kdy se energie uvolňuje ve formě tepla, tak i v případě elektrochemické reakce (palivový článek), kdy je energie uvolněna ve formě elektrické energie a tepla.

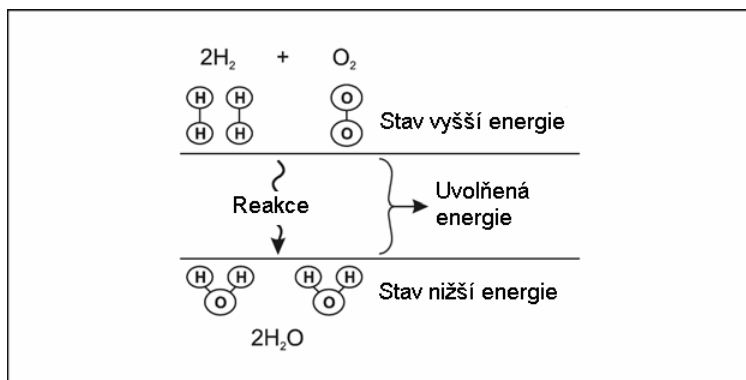
Toto chemické uvolňování energie se podobá tomu, které nastane, když voda teče z vysokých poloh do nízkých. Voda disponuje ve vysoké poloze potenciální energií, kterou uvolní při pádu do nízké polohy. Tato energie může konat užitečnou práci (otáčení turbíny).

Jakmile se voda dostane do nízké polohy, nemůže již konat další práci. Jedinou možností je další klesání do nižších úrovní nebo vyzdvižení zpět do horní úrovně pomocí vnějšího zdroje energie.

Přírozený cyklus vypařování, zkapalnění a pádu, který navrácí vodu na vyšší úroveň, je poháněn sluneční a větrnou energií (větrná energie je přeměněná sluneční energie). Alternativně čerpadlo může vrátit vodu k vyšší úrovni, ale čerpadlo spotřebuje odpovídající množství energie.

Chemické reakce tohoto typu často požadují malé množství aktivační energie k nastartování. Následné uvolňování energie z reakce živí další reakci v dominovém účinku. Příkladem může být malé množství aktivační energie ve formě jiskry, které donutí směs vodíku a kyslíku reagovat. Přitom se uvolní značné množství tepla za vzniku vody jako konečného produktu reakce.

V běžném životě zažíváme tuto reakci jako oheň nebo explozi. Vznikající voda se vypařuje, a pokud je ve formě přehřáté páry, potom ji lidské oko nevidí. (Tato vodní pára nemůže kondenzovat a stává se viditelnou až po ochlazení – mrak, který vidíme po průletu raketoplánu atmosférou).



Obrázek 1-10: Chemické energetické stavy molekuly vodíku, kyslíku a vody.

Voda - formování reakce vodíku a kyslíku je reverzibilní. Z toho vyplývá, že lze přeměnit vodu v nízkém energetickém stavu na vodík a kyslík, ve vyšších energetických stavech přidáváním energie mírně větší než té, která byla předtím uvolněna (musíme pokrýt ztráty vznikající při této reakci). Jde vlastně o princip produkce vodíku pomocí elektrolýzy.

Chemikálie - produkty reakce paliva

Všechny atomy přítomné na začátku reakce jsou přítomny na konci reakce, ačkoli mohou být reorganizovány do molekul (struktur) jiných látek. Uhlovodíková paliva mohou kromě vodíku a uhlíku obsahovat další nečistoty, např. síru. Vzduch, používaný jako zdroj kyslíku, se také skládá ze 78 % dusíku a z 1 % stopových plynů. Přítomnost uhlíku, dusíku a síry (právě tak jako nezreagovaného uhlovodíku) má za následek vznik smogu s vážnými zdravotními a environmentálními důsledky:

Kyslík při reakci s uhlíkem tvoří oxid uhelnatý (CO) a oxid uhličitý (CO₂). CO₂ není člověku nebezpečný, neprodukuje smog, ale je skleníkovým plynem a přispívá ke globálnímu oteplování. Na druhou stranu CO je jedovatý a omezuje schopnost dopravy kyslíku do těla. Následkem bývají závratě, bolesti hlavy, špatná koordinace pohybu, úmrtí. Formace CO je způsobena nedostatkem vzduchu během spalování, a proto motory pracující s chudší směsí vytvářejí méně CO. Jakékoliv snížení vzniku CO doprovází úměrné zvýšení CO₂.

Kyslík při reakci s dusíkem tvoří oxidy dusíku (NO_x). Oxidy dusíku poškozují plíce. Dále způsobuje kašel a bolest na hrudi. Formace NO_x vzniká při spalování za vysoké teploty 1 480 °C (2 700 °F) tak, že pokročilé zapalování a vyšší poměr tlaku zvyšují teplotu hoření, což vede ke zvýšení obsahu NO₂. Motory s chudou směsí redukují NO₂. Vznětové motory generují emise NO₂, jestliže pracují pod malým zatížením.

Kyslík reaguje se sírou a tvoří oxidy síry (SO_x). Síra tvoří základ pro saze. Velké částice sazí jsou viditelné a mohou být filtrovány ze vzduchu, nebo vykašlány z dýchacího ústrojí. Velmi malé částičky sazí (< 2,5 μm) nejsou viditelné, mohou se usídlit v plicích a být příčinou rakoviny.

Uhlovodíkové emise se dostanou do atmosféry skrze nedokonalé spalování a vypařování. Uhlovodíky jsou buď prchavé organické sloučeniny (VOC), nebo reaktivní uhlovodíky (RHC). RHC, jako benzín, produkují fotochemický smog. VOC, jako zemní plyn, neprodukuje smog. Nespálené uhlovodíky se chovají jako předchůdce ozonu (například emise NO_x).

Typ paliva a použití katalyzátorů ovlivní množství a složení emisí. Lehké uhlovodíky jsou relativně bohaté na vodík, a proto poskytnou méně atomů uhlíku pro CO a CO₂. Síru neobsahující paliva vylučují tvorbu SO_x a sazí.

Vodík je téměř ideální palivo pro snížení smogu při hoření. Neobsahuje žádný uhlík nebo síru, takže se během spalování neprodukuje žádné CO, CO₂, SO_x nebo saze (ačkoli spalování mazacího oleje může mít za následek vznik stopových množství nečistot). Vodík se může spalovat i jako chudá směs, mající za následek nižší spalovací teploty a velmi nízké emise NO₂. Vodík je netoxický, takže nespálený vodík nepřináší přímé zdravotní riziko.

Vodík se jeví ideálním palivem pro snížení smogu, pokud se použije v palivovém článku, neboť neprodukuje škodlivé emise. Oxidy dusíku jsou kompletně vyloučené kvůli nízké provozní teplotě 80 °C (175 °F). Olej není přítomen, a proto nemůže způsobit žádné emise.

"Emise ze 190 milionů osobních automobilů, nákladních automobilů a autobusů jezdících ve Spojených státech amerických odpovídají polovině veškerého znečišťování ovzduší – více než 80 % ve velkých městech (1/3 emisí oxidu uhličitého)." (American Methanol Institute, 1998)

Energetický obsah

Každé palivo můžeme ohodnotit množstvím obsažené energie. Tento energetický obsah je měřený experimentálně a je kvantifikován jako horní (HHV) a dolní výhřevnost (LHV). U horní výhřevnosti se počítá s palivem v plynném stavu, zatímco u dolní ve stavu kapalném. Obě veličiny jsou uvedeny v tabulce 1-3.

Tabulka 1-3: Srovnání výhřevností jednotlivých paliv.

Palivo	Vyšší výhřevnost	Nižší výhřevnost
Vodík	141,86 kJ/g	119,93 kJ/g
Metan	55,53 kJ/g	50,02 kJ/g
Propan	50,36 kJ/g	45,6 kJ/g
Benzín	47,5 kJ/g	44,5 kJ/g
Nafta	44,8 kJ/g	42,5 kJ/g
Metanol	19,96 kJ/g	18,05 kJ/g

Ačkoliv se podmínky neaplikují na baterie, koncentrace energie v olověné baterii je přibližně 0,108 kJ/g.

Plynná paliva jsou již vypařena, takže není požadována žádná energie na přeměnu z kapaliny na plyn. Voda, která vzniká při chemické reakci uvnitř palivového článku (jakož i při hoření), zůstává ve formě páry. Proto nižší výhřevnost reprezentuje množství energie schopné konat práci.

Obě výhřevnosti, jak horní, tak i dolní, značí množství energie pro danou váhu paliva. Vodík má nejvyšší poměr energie na váhu, jelikož neobsahuje ani jeden atom uhlíku, a tudíž je velice lehký. Proto se vodík používá jako palivo v případech, kdy je váha rozhodující. Množství energie uvolněné při reakci vodíku je asi 2,5krát větší než energie uvolněná při spálení běžného uhlovodíkového paliva (benzín, nafta, metan, propan atd.). Vyjádřeno pomocí hmotnosti se tedy spotřebuje jen asi třetina vodíku oproti ostatním palivům.

Vysoký energetický obsah vodíku také naznačuje, že při explozi plynu je uvolněna energie asi 2,5krát větší než při explozi běžného uhlovodíkového paliva. Proto stejné množství vodíkového plynu při výbuchu je více destruktivní a poškození má větší rozsah. Naopak délka hoření má tendenci být nepřímo úměrná uvolňované energii, takže vodíkové ohně mnohem rychleji vyhoří.



Exploze vodíku

Obrázek 1-11: Ukázka exploze vodíku.

Koncentrace energie

Zatímco energetický obsah značí množství energie na danou váhu paliva, koncentrace energie značí množství energie pro daný objem paliva. Tato hodnota se dá vypočítat jako součin energetického obsahu a hustoty paliva. Koncentrace energie je míra toho, jak kompaktně jsou vodíkové atomy uloženy v palivu. Z toho vyplývá, že uhlovodíky při své zvýšené složitosti mají vyšší koncentraci energie. Současně s tím, jak se zvyšuje složitost uhlovodíku, přibývá počet atomů uhlíku v každé molekule, a proto roste i váha paliva.

Z těchto údajů je zřejmé, že koncentrace energie vodíku je poměrně nízká z důvodu velice nízké hustoty, přestože jeho energie na hmotnost je nejvyšší ze všech paliv. Koncentrace energie srovnávaných paliv založených na LHV je uveden v tabulce 1-4. Koncentrace energie olověné baterie je přibližně $324\,000\text{ kJ/m}^3$.

Koncentraci energie paliva ovlivňuje také uložení paliva jako kapaliny nebo plynu, či plynu pod tlakem. Pro srovnání:

- 500-ti litrová nádrž s naftou obsahuje 400 kg paliva, což je energeticky rovnocenné 8 000 litrům vodíku při tlaku 250 bar. To je 16krát více, ačkoli váha vodíku je jen 150 kg, což je asi 2,8krát méně. Kapalný vodík ve srovnání se stejnou naftovou nádrží zabere 2 100 litrů, což je 4,2krát více.
- Jestliže je vodík uložen ve formě hydridu kovu, každý kg nafty je nahrazen přibližně 4,5 kg hydridu při zachování rovnocenné energie.
- Tudíž stejná (500 litrová) nádrž s naftou vážící 400 kg by musela být nahrazena nádobou s hydridem o váze 1 725 kg.

Tabulka 1-4: Koncentrace energie srovnávaných paliv.

Palivo	Koncentrace energie kJ/m ³ (skupenství)
Vodík	10 050 plyn 1 bar, 15 °C 1 825 000 plyn 200 bar, 15 °C 4 500 000 plyn 690 bar, 15 °C 8 491 000 kapalný
Metan	32 560 plyn 1 bar, 15 °C 6 860 300 plyn 200 bar, 15 °C 20 920 400 kapalný
Propan	86 670 plyn 1 bar, 15 °C 23 488 800 kapalný
Benzín	31 150 000 kapalný
Nafta	31 435 800 minimálně, kapalný
Methanol	15 800 100 kapalný

Hořlavost

Ke vzniku ohně nebo exploze jsou zapotřebí tři elementy - palivo, kyslík (smíšený s palivem ve vhodném poměru) a zdroj vznícení. Vodík jako hořlavé palivo se smíchá s kyslíkem kdykoliv, kdy má vzduch přístup do nádoby s vodíkem nebo vodík uniká z nádoby do vzduchu. K vznícení může dojít následkem jiskry, plamene nebo vysoké teploty.

Bod vznícení

Všechna paliva hoří jen v plynném skupenství nebo jako výpary. Paliva jako vodík a metan jsou již v běžných podmínkách plyny, zatímco další paliva, jako benzín nebo nafta, se musí nejprve převést na páru, než hoří. Vlastnost, která popisuje, jak snadno se palivo převede na páry (plyny), je var. Teplota (bod) vznícení je definována jako teplota, při které palivo produkuje dost par schopných tvořit hořlavou směs se vzduchem při jeho povrchu.

Jestliže je teplota paliva pod **bodem vznícení**, nemůže palivo produkovat dost par k hoření, neboť rychlost odpařování je příliš nízká. Kdykoli se palivo ocitne v bodu vznícení nebo nad bodem vznícení, jsou páry přítomny v dostatečném množství. Bod vznícení není definován teplotou, při které dojde k samovolnému zapálení, takový jev nazýváme **samovznícení**.

Tabulka 1-5: Srovnání teplot vznícení jednotlivých paliv.

Palivo	Teplota (bod) vznícení
Vodík	-253 °C
Metan	-188 °C
Propan	-104 °C
Benzín	-43 °C
Methanol	11 °C

Bod vznícení je vždy nižší než teplota varu. Pro paliva, která jsou plyny již za normálních podmínek (vodík, metan a propan), je bod vznícení daleko pod teplotou okolí a má malý význam, neboť veškeré palivo je již ve formě par. Pro paliva, která jsou kapalinami v normálních podmínkách (benzin nebo metanol), teplota vznícení znamená nejnižší teplotu, při které může dojít k zapálení.

Oblast hoření

Oblast hoření plynů je definována dolní a horní mezí hoření. Dolní mez hoření (DMH) u plynů vyjadřuje nejnižší koncentraci plynu, při které plyn po zapálení samovolně hoří. Pod dolní mezí není ve směsi dostatek paliva k podpoře hoření, směs je příliš chudá. Horní mez hoření (HMH) u plynů vyjadřuje nejvyšší koncentraci plynu, při které plyn po zapálení samovolně hoří. Nad horní mezí není ve směsi dostatek oxidantu (je příliš paliva), směs je příliš bohatá. Mezi oběma hranicemi se nachází oblast hoření, ve které jsou plyny a vzduch ve správném poměru a po zapálení hoří.

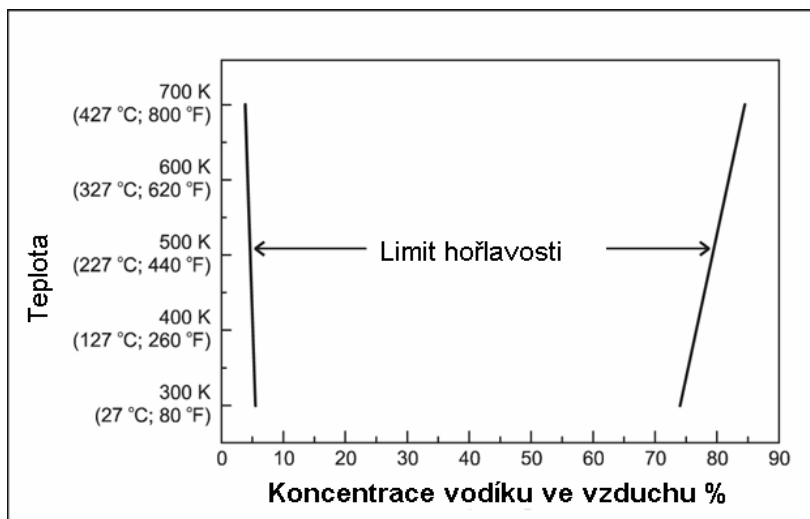
Stechiometrická směs nastane, když je kyslík a vodík přítomen v přesném poměru, aby úplně dokončil hoření. Jestliže je k dispozici více vodíku ve směsi, část paliva zůstane nespálená, ačkoliv všechen kyslík bude použit. Jestliže je méně vodíku než kyslíku, všechno palivo bude spotřebováno, ale část kyslíku zůstane. Aplikace s vnitřním spalováním a systémy palivových článků pracují s chudou směsí, a proto dochází k reakci všeho dosažitelného paliva.

Horní mez hoření způsobuje, že uložený vodík (plyn nebo kapalina) není hořlavý v důsledku nepřítomnosti kyslíku v nádrži. Palivo se stává hořlavým jen v okrajových oblastech netěsností, kde se palivo míchá se vzduchem ve správném poměru.

Dvě související veličiny jsou dolní mez výbušnosti (DMV) a horní mez výbušnosti (HMV). Tyto veličiny se často zaměňují s (DMH) a (HMH), ačkoli nejsou stejné. DMV je nejnižší koncentrace plynu, který bude podporovat explozi při smísení se vzduchem a následném zapálení. Podobně, HMV je nejvyšší koncentrace, která bude podporovat explozi při smíchání se vzduchem a následném zapálení.

Exploze se odlišuje od ohně stupněm koncentrace. Při explozi musí být oproti spalování koncentrace taková, že dovoluje tlaku a teplotě vystoupit na úroveň dostačující násilně zničit nádobu. Z tohoto důvodu je daleko nebezpečnější, když se vodík uvolní do přilehlého prostoru (jako budova), než když se uvolní přímo ven.

Vodík je hořlavý ve velmi širokém rozmezí koncentrace ve vzduchu (4 - 75%) a je výbušný v rozmezí koncentrace ve vzduchu (15 – 59%) při normální teplotě okolí. Pro srovnání, metan hoří při 5,3 ÷ 15 % a propan při 2,1 ÷ 9,5 % objemové koncentrace ve vzduchu. Meze hořlavosti se zvětší s teplotou, jak znázorňuje obrázek 1-12. Existují případy, kdy dokonce i malá netěsnost vodíku má schopnost hořet nebo vybuchnout. Prosakující vodík se může soustředit v přilehlém prostředí, a tím zvyšovat rizika hoření a exploze. Meze hořlavosti srovnatelných paliv jsou ukázány na obrázku 1-12. Směs vodíku a vzduchu je potenciálně hořlavá nebo výbušná.



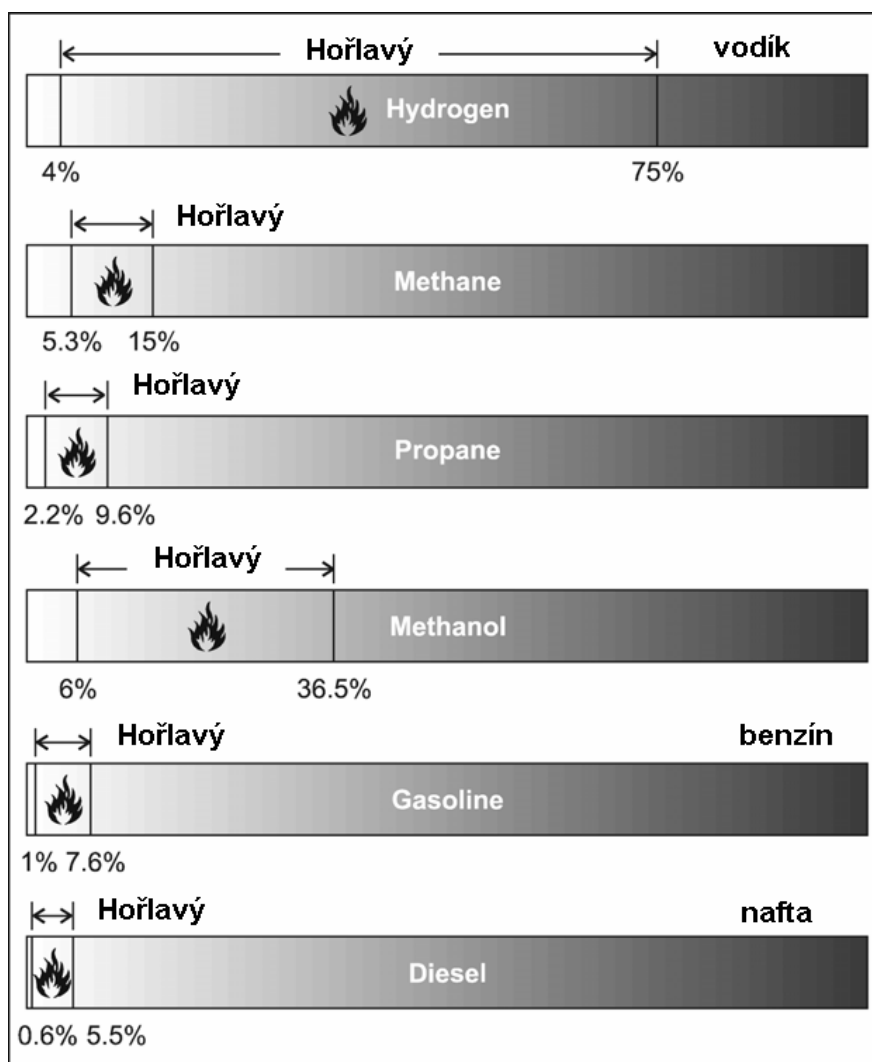
Obrázek 1-12: Změna meze hořlavosti vodíku s teplotou.

Teplota samovznícení

Teplota samovznícení je minimální teplota, při které se hořlavá směs sama zapálí bez přítomnosti vnějšího zdroje vznícení. Jinak řečeno, palivo se zahřívá tak dlouho, dokud nepřejde v plamen. Každé palivo má svou vlastní teplotu samovznícení. Pro vodík je teplota samovznícení relativně vysoká (585 °C). To způsobuje, že směs vodíku a kyslíku je relativně těžké zapálit bez vnějšího podnětu. Teploty samovznícení srovnávaných paliv jsou uvedeny v tabulce 1-6.

Tabulka 1-6: Teploty samovznícení srovnávaných paliv.

Palivo	Teplota samovznícení
Vodík	585 °C
Metan	540 °C
Propan	490 °C
Benzín	230-480 °C
Metanol	385 °C



Obrázek 1-13: Meze hořlavosti srovnávaných paliv.

Oktanové číslo

Oktanové číslo popisuje schopnost potlačit klepání spalovacího motoru. Toto klepání je způsobeno sekundární detonací, která nastane při nashromáždění tepla v některé části motoru, kdy místní teplota překročí teplotu samovznícení.

Oktanového čísla uhlovodíku se užívá jako standardního způsobu ohodnocení rezistence vůči klepání a je relativní (vůči oktanu). Paliva s oktanovým číslem přes 100 mají větší rezistenci k samovznícení než oktan. Vodík má velmi vysoké oktanové číslo, a proto je odolný proti klepání, dokonce i když hoří ve velmi chudých směsích. Oktanová čísla srovnávaných paliv jsou uvedeny v tabulce 1-7.

Tabulka 1-7: Oktanová čísla srovnávaných paliv

Palivo	Oktanové číslo
Vodík	130+
Metan	125
Propan	105
Oktan	100
Benzín	87
Metanol	30

Oktanové číslo nemá žádný význam pro palivové články.

Energie zážehu

Energie zážehu je množství energie, jež musíme dodat, abychom zapálili palivovou směs. Energie, kterou dodáme, musí způsobit ohřátí na teplotu vyšší než je teplota samovznícení a musí trvat dostatečně dlouho. Běžné zdroje jsou jiskra a plamen.

Ačkoliv vodík má vyšší teplotu samovznícení než metan, propan nebo benzín, jeho energie zážehu je jen 0,02 mJ (o řád nižší oproti ostatním palivům), a proto je snadněji zápalný. Dokonce i neviditelná jiskra nebo statická elektřina způsobená lidským tělem může nést dostatek energie k zapálení. Je však důležité si uvědomit, že energie zážehu je velice nízká pro všechna paliva, takže pokud jsou podmínky, které zapálí jedno palivo, zapálí obvykle i jakékoli jiné.

Vodík má velice nízkou elektrickou vodivost, takže proudící plyn může generovat elektrostatický náboj, jehož následkem může být jiskra. Z tohoto důvodu **všechny součásti, které přicházejí do kontaktu s vodíkem, musí být dobře uzemněny.**

Rychlost hoření

Rychlost hoření je rychlost, kterou plamen “projede” hořlavou směsí plynu. Rychlost hoření se odlišuje od rychlosti plamene. Rychlost hoření ukazuje na sílu exploze, protože při vysokých rychlostech má směs větší tendenci přecházet od vznícení k explozi v dlouhých tunelech nebo rourách. Rychlost plamene je součet rychlosti hoření a rychlosti posunu nespálené směsi.

Rychlost hoření se mění v závislosti na koncentraci paliva a klesá na obou koncích oblasti hoření. Pod DMH a nad HMH je rychlost hoření nulová.

Rychlost hoření vodíku je 2,65 - 3,25 m/s, což je téměř o řád vyšší hodnota než u metanu nebo benzínu (v stechiometrických podmínkách). Proto vodík hoří rychle a má sklon hořet velice krátce.

Zhášecí mezera

Zhášecí mezera (zhášecí vzdálenost) popisuje vlastnosti zhášení paliva při použití v motoru s vnitřním spalováním. Zhášecí mezera obvykle označuje vzdálenost od stěny válce, ve které je plamen zhášen díky tepelným ztrátám (přenosu na stěnu válce). Zhášecí mezera vodíku je 0,064 cm, což je přibližně 3krát méně než u jiných paliv. Vodíkové plameny putují blíž stěně

válce než benzinové plameny. Tato menší zhášecí vzdálenost může zvýšit tendenci vzplanutí směsi z důvodu prostupu plamene kolem nedokonale utěsněného sacího ventilu.

Zhášecí mezera nemá žádný praktický význam při použití paliva v palivovém článku.

Charakteristika plamene

Vodíkový plamen je světle modrý a je téměř neviditelný v denním světle, neboť neprodukuje saze. Viditelnost se zvyšuje za přítomnosti vlhkosti nebo nečistot (např. síry) ve vzduchu. Vodíkové plameny jsou dobře viditelné ve tmě nebo za tlumeného osvětlení.



Obrázek 1-14: Neviditelný vodíkový plamen zapaluje koště.

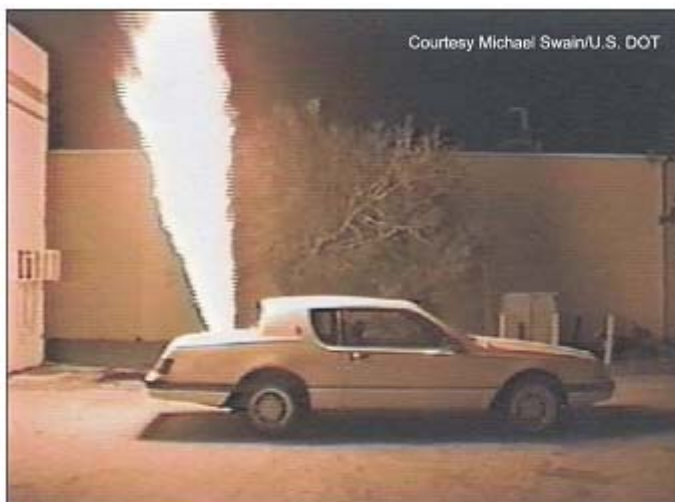
Vodíkový oheň může být nepřímo viditelný pomocí zvlnění horkého vzduchu a za pomoci tepelného záření zvláště u velkých ohňů. V mnoha případech mohou plameny vodíku zapálit obklopující materiál, který produkuje kouř a saze během spalování.

Vodíkové ohně mohou existovat pouze v okolí netěsností, kde se čistý vodík míchá se vzduchem v dostatečných koncentracích. Pro turbulentní únik dosáhne vzduch osy unikajícího proudu asi ve vzdálenosti pětinasobku průměru únikového otvoru. Vodík je rozptýlen téměř úplně asi ve vzdálenosti 500 - 1 000 násobku průměru. Tento rychlý rozptyl naznačuje, že pokud netěsnost směřuje do volného prostoru, pak oblast hoření existuje relativně blízko netěsnosti (např. pokud je průměr otvoru 1 mm, délka plamene bude méně než 0,5 m).

V mnohém ohledu jsou vodíkové ohně bezpečnější než benzinové. Vodíkové plyny se velmi rychle rozptylují díky své vysoké rozptýlnosti. Proto jsou vodíkové ohně svislé a lze je velice snadno lokalizovat. Když se protrhne vodíkový válec v automobilu a zapálí se, oheň hoří směrem vzhůru a dovnitř se teplo téměř nedostane, viz. obrázek 1-15.

Benzin vytváří kaluž a páry tvoří mrak, takže benzinové ohně jsou široké a obklopují rozsáhlou oblast. Když se protrhne automobilová nádrž na benzin a začne hořet, oheň se dostane do interiéru během vteřin a způsobí dramatický nárůst teploty uvnitř celého vozidla.

V některých případech může vysoké teplo zapříčinit vznik dalších plynů uvolňujících se například z čalounění, které mohou způsobit sekundární výbuch.



Obrázek 1-15: Vodíkový plamen z roztržené palivové nádrže.

Vodík hoří s větší razancí než benzín, ale po krátký čas. Kaluže kapalného vodíku hoří velice rychle (3 až 6 cm/min) ve srovnání s metanem (0,3 až 1,2 cm/min) a benzinem (0,2 až 0,9 cm/min). Vodík neprodukuje při spalování žádné toxické spaliny. Benzinové ohně produkují jedovatý dým.

Hydrogen embrittlement – vodíková křehkost

Stálým působením vodíku dochází v mnoha materiálech k jevu známému jako vodíková křehkost. Tato může vést až k prosakování nebo katastrofálním poruchám v kovových i nekovových součástech. Mechanismy, které způsobují vodíkovou křehkost, nejsou zatím zcela známy. Činitelé, které ovlivňují rychlost vzniku křehkosti, zahrnují koncentraci vodíku, tlak vodíku, teplotu, nečistoty, namáhání, změny tlaku, složení materiálu, modul pružnosti v tahu, průměr zrn, mikrostrukturu a historii tepelného zpracování materiálu. Vlhkost ve vodíku může způsobit zrychlení vzniku únavových trhlin.

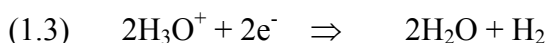
1.7 Příprava vodíku

1.7.1 Laboratorní příprava vodíku:

V laboratoři se může vodík připravovat reakcí neušlechtilých kovů s kyselinami nebo hydroxidy v tzv. **Kippově přístroji**:



Dále můžeme vodík získat elektrolyzou vody, která obsahuje malé množství H_2SO_4 nebo NaOH pro zvýšení vodivosti. Elektrolyza se provádí v **Hoffmanově přístroji**, kde se vodík vylučuje na katodě:



Další výrobní metodou je reakce s1 a s2 prvků s vodou:



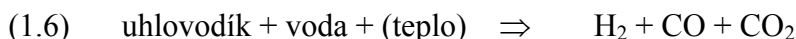
Posledním významnějším postupem je reakce vodní páry se železem:



1.7.2 Průmyslová výroba vodíku

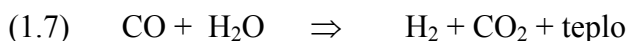
Parní reforming

Jednou z nejrozšířenějších technologií výroby vodíku je **parní reforming**. Tímto procesem se v současné době vyrábí více než 90 % zužitkovaného vodíku. Důvodem je vysoká efektivita výrobního procesu a nízké provozní a výrobní náklady. Surovinou pro parní reforming jsou lehčí uhlovodíky (nejčastěji zemí plyn). Parní reforming je založen na endotermické reakci uhlovodíkové suroviny a vodní páry. Tato reakce je vedena při vysoké provozní teplotě (nad 800 °C) za přítomnosti katalyzátoru (zpravidla niklového). V první fázi vzniká **syntézní plyn** – směs oxidu uhelnatého a vodíku:



Pro snížení spotřeby tepla a omezení emisí ze spalování topného plynu v reaktoru jsou vyvíjeny a používány reaktory s vnitřním spalováním (autotermní reforming). Nezbytné teplo je dodáváno spalováním části suroviny kyslíkem uvnitř reaktoru.

V druhé fázi výroby vodíku je oxid uhelnatý obsažený v syntézním plynu převeden reakcí s vodní párou na vodík a oxid uhličitý, což označujeme názvem **konverze oxidu uhelnatého**. Tato reakce je slabě exotermní.



Suroviny pro parní reforming jsou charakterizovány poměrem H : C. Čím je tento poměr vyšší, tím nižší je produkce odpadního oxidu uhličitého. Z tohoto důvodu je nejběžnější vstupní surovinou metan.

Parciální oxidace ropných frakcí

Jiným postupem výroby vodíku je proces **parciální oxidace ropných frakcí**. Jde o nekatalytický proces zpracovávající těžké uhlíkové frakce. V první fázi reaguje těžká uhlíková frakce s kyslíkem za vzniku syntézního plynu – směs vodíku, oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého:



Druhá fáze probíhá stejně jako v případě parního reformingu - konverze oxidu uhelnatého. Tato varianta je však oproti procesu parního reformingu nákladnější.

Zplyňování uhlí

Vodík je možné vyrábět také z uhlí či koksu redukcí vody uhlíkem. Tento proces nazýváme **zplyňování uhlí**. Základem zplynění je reakce uhlí nebo koksu s kyslíkem a vodou na syntézní plyn:



Tato metoda má velký význam pro ochranu ovzduší, neboť umožňuje získat z uhlí s vysokým obsahem síry odsířený topný plyn, který je využitelný k výrobě energie ve spalovací turbíně. Druhá fáze tohoto výrobního procesu probíhá obdobně jako u předcházejících dvou postupů.

Vodík je možné získat také izolací z rafinérských odpadních plynů. Toho využívají následující tři metody výroby vodíku:

Adsorpce při střídání tlaku (PSA – Pressure Swing Adsorption)

Tato metoda slouží pro získání ultračistého vodíku (99,99+ %). Využívá selektivních adsorbentů, které při zvýšeném tlaku absorbují vodík, který je pak snížením tlaku opět uvolněn (surový vodík je hnán pod tlakem skrz aktivní uhlíkový filtr či molekulární-uhlíkové síto). Tento proces je nespojitý z důvodu regenerace filtru čištěním, které je požadováno v pravidelných intervalech. Příbuzný, ale méně často využívaný proces **adsorpce při střídání teploty** (TSA - temperature swing adsorption) je též vhodný pro odstranění CO₂, H₂S, COS, H₂O, O₂, NH₃ a Hg. Jedná se o středně nákladný proces.

Membránová technologie

Používá se pro proudy s vyššími tlaky. Tato metoda využívá rozdílnost prostupových rychlostí jednotlivých složek plynu přes selektivní membrány. V případě dělení jednotlivých směsí je vodík složkou s nejvyšší prostupovou rychlostí.

Hydridy kovů

Plynné čističe založené na sloučeninách kovů jsou především používány pro výrobu nejčistších plynů pro polovodičový průmysl. Nezbytně nutné je prvotní čištění surového plynu pomocí jiných metod. Pro dočištění je již možné použití hydridů kovů. Využitím metody hydridů kovů vzroste čistota vodíku přibližně o dva řády.

Kryogenní technologie

Používá se k rozdělení složitých směsí, kdy produktem je kromě vodíku také ethylen a propylen. Postup je velmi energeticky a finančně náročný. Musíme chladit a zkapalnit jednotlivé složky plynu. Tato metoda umožňuje kromě vodíku získávat taky jiné cenné složky.

Elektrolýza vody (nízkotlaká elektrolýza)

Při tomto procesu je voda štěpena za pomoci dodané elektrické energie na vodík a kyslík. Účinnost procesu je obvykle vysoká, kolem 85 %. Tuto hodnotu je možné zvýšit přidáním elektrolytu (např.: soli), jež zvýší vodivost vody. Náklady na výrobu vodíku pomocí elektrolýzy jsou dány náklady na výrobu vstupní elektrické energie.



Vodík vzniká také jako vedlejší produkt při výrobě hydroxidu sodného (NaOH) - elektrolyza vodného roztoku NaCl.

S výrobou vodíku se stále častěji diskutuje o problému zneškodnění doprovodného oxidu uhličitého, který je skleníkovým plynem. Řešení je značně jednodušší u výrob vodíku, při nichž se využívá vnitřní spalování části suroviny (autotermní reforming, parciální oxidace, zplyňování uhlí). V případě spalin jej totiž musíme nejprve izolovat a potom až zneškodnit. Zneškodnění oxidu uhličitého probíhá různými způsoby, např.: uložení do uhelných slojí, do vyčerpaných ložisek ropy a zemního plynu, využití ke zvýšení výtěžnosti ložisek ropy, využití jako suroviny pro výrobu syntézního plynu reakcí s metanem. Všechna uvedená řešení jsou však zatím příliš drahá.

1.8 Skladování vodíku

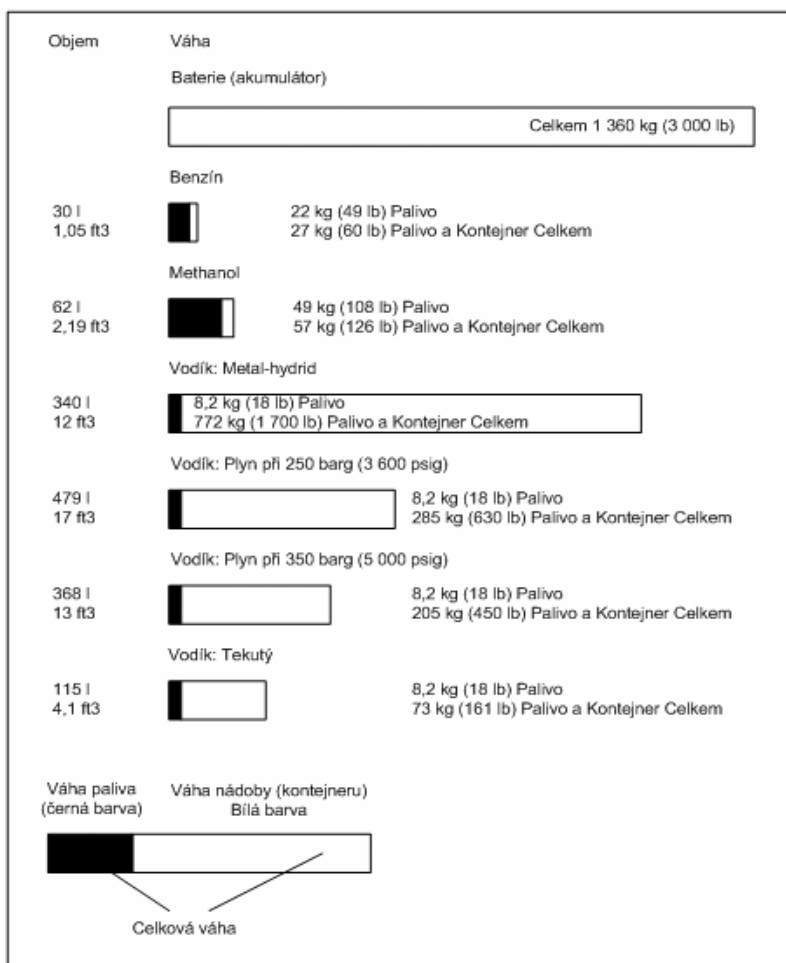
Jestliže největší výzvou v technologii použití vodíku je jeho výroba, druhou výzvou, neméně důležitou, se stává otázka skladování vodíku. Vodík má nejnižší hustotu jakožto plyn a druhý nejnižší bod varu ze všech známých látek. Tyto vlastnosti podmiňují varianty řešení skladování jak ve formě plynné, tak i kapalně. Skladování ve formě plynné vyžaduje velký objem zásobníků a vysoké tlaky, ve formě kapalné pak kryogenní systém skladování.

Prakticky vzato, vodík může být skladován jako plyn při vysokých tlacích, jako kapalina v kryogenních zásobnících, jako plyn chemicky vázaný (např. v hydridech kovů)

Na obrázku 1-16 je uveden objem vodíku a hmotnost celého zařízení vztažená k zmíněným způsobům skladování a dále v porovnání s benzinem, metanolem a uchováváním energie v bateriích (vztažené na energetický ekvivalent 990 000 Btu (1 044 500 kJ)). Nejlepší cestou skladování vodíku je jeho „uložení“ ve formě uhlovodíkových paliv, ačkoliv tato varianta vyžaduje dodatečný systém jeho „extrahování“.

Nízká hustota vodíku ve formě plynné i kapalně má za následek také nízkou hodnotu „hustoty energie“. Daný objem vodíku tedy obsahuje méně energie než stejný objem jiných paliv. Proto se například zvyšuje relativní skladovací objem nádrže pro dosažení dané dopravní vzdálenosti. Použitím vodíku v systému palivových článků vyrovnáváme podmínky s ostatními palivy tím, že účinnost palivového článku je vyšší oproti účinnosti spalovacích motorů, takže bude zapotřebí méně paliva a tím i energie, k dosažení stejného energetického výsledku.

Přes nízkou objemovou energetickou hustotu disponuje vodík nejvyšším poměrem energie k hmotnosti ze všech paliv. Avšak tuto výhodu obvykle zastiňuje velká hmotnost zásobníku a návazných zařízení. Většina zásobníků vodíku je značně rozměrných a/nebo těžkých, a to víc než používané nádrže pro benzin či naftu.



Obrázek 1-16: Znázornění objemového a hmotnostního množství jednotlivých paliv odpovídající energetickému ekvivalentu 990 000 Btu (1 044 500 kJ).

1.8.1 Skladování stlačeného vodíku

Vysokotlaké systémy skladování vodíku jsou nejvíce používaným způsobem. Většina existujících mobilních aplikací palivových článků užívá zmíněný systém skladování vodíku.

Stlačený vodík se uskládá v tlakových lahvích podobných těm, které jsou používány pro stlačený zemní plyn. Většina tlakových zásobníků má válcový tvar s půlkulovými vypuklými dny. V současné době je snaha budovat zásobníky uspořádané za sebou a deformovat válcový tvar pro zvětšení užitečného objemu.

Otvory ve středu půlkulových dnů umožňují pak průtok plynu do tlakové nádoby (i ven z ní) a jsou osazeny regulátory a základními prvky řízení průtoku.

Jeden osazený koncový prvek působí primárně jako *uzavírací ventil*, ačkoli obsahuje i pojistný ventil, a může dále obsahovat i snímače teploty a tlaku pro měření veličin stavu plynu v zásobníku.

Druhé osazení je pak již složitým zařízením, které se skládá ze solenoidového/elektromagnetického ventilu, manuálního uzavíracího ventilu, jednosměrného ventilu a tlakového pojistného ventilu.



Obrázek 1-17: Tvary vysokotlakých vodíkových lahví (na pravé straně – obvyklá, tradiční; na levé straně – konformní, přizpůsobená)

Elektromagnetický ventil uzavírá zásobník a izoluje nádobu v případě, že zařízení je mimo provoz. Odstavovací ventil uzavře průtok plynu ze zásobníku, jestliže je průtok příliš velký (např. praskne-li trubka). Manuální uzavírací ventil umožňuje, aby obsah zásobníku byl uzavřen nebo vypuštěn manuálně v případě poruchy elektromagnetického ventilu.

Jednosměrný ventil umožňuje plnění, zatímco elektromagnetický ventil je uzavřen. Pojistný tlakový ventil (na obou koncích válce) vypouští obsah zásobníku v případě, kdy je vystaven působení vysokých vnitřních tlaků či vysokých okolních teplot (např.: vystavení ohni).

Termínem „vysokotlaký plyn“ obvykle označujeme plyn s tlaky vyššími jak 207 barg (3 000 PSig) a to v případě, kdy hovoříme o skladování plynů. Avšak tlaky vyšší jak 2 barg (30 PSig) představují dostatečnou hrozbu zranění člověka, a proto i o nich můžeme v laické terminologii hovořit jako o vysokých.

Vysokotlaké zásobníky plynu musí být konstruovány z tlustostěnných, vysokopevnostních materiálů a musí být velice trvalé. Zásobníky jsou klasifikovány do čtyř typů v závislosti na použitém konstrukčním materiálu, viz. tabulka 1-8.

Obecně lze říci, že čím méně použitého kovu, tím menší hmotnost zásobníku. Z tohoto důvodu je obvykle u vodíkových aplikací používán Typ 3. V budoucnu však pravděpodobně získá výsadní postavení Typ 4. Specifická hmotnost pak závisí individuálně na výrobě daného typu. Jako referenční lze přijmout $3,5 \text{ ft}^3$ (100 l):

- U typu 1 (ocel) je hmotnost zásobníku přibližně 100 kg.
- U typu 3 (hliníkové kompozity) je hmotnost zásobníku přibližně 65 kg.
- V případě typu 4 je hmotnost zásobníku cca 30 kg.

Tabulka 1-8: Klasifikace vysokotlakých lahví na plyn.

Design (typ)	Popis	% přebírání hmotn. Kov / kompozit
Typ 1	Láhev vyrobená kompletně z oceli a hliníku	100 / 0
Typ 2	Láhev s kovovým pruhem z oceli či hliníku a s obručkami (obvodovými) z kompozitního materiálu	55 / 45
Typ 3	Láhev zcela zabalená do kompozitního materiálu s tenkými vrstvami z oceli či hliníku	20 / 80
Typ 4	Láhev zcela zabalená v kompozitním materiálu s plastickými vrstvami	0 / 100



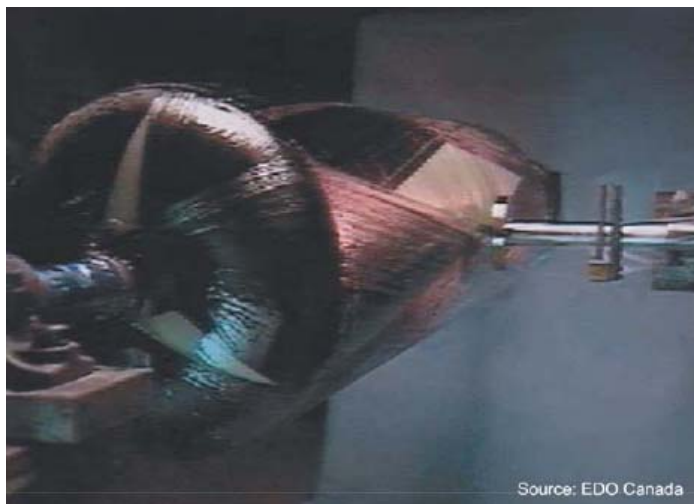
Obrázek 1-18: Konstrukce láhve Typu 3.

Typ 3 získává nejvíce pevnosti z kompozitního obalu, který je navinut kolem vnitřní vložky. Kompozit se skládá z vysokopevnostních vláken (obvykle uhlíkatých), jež jsou stmelena pryskyřicí (např. epoxid).

Kombinace vláken a pryskyřice používané pro tyto kompozitní zásobníky zaručují extrémně vysokou odolnost. Povrch kompozitu je méně odolný než povrch kovu a je více náchylný k fyzikálnímu poškození (stříh, abraze, náraz, atd.) či chemickému poškození (čpavek, kyseliny, atd.), avšak méně náchylný ke korozi.

Výrobci zásobníků se snaží dosáhnout nejvyšších možných skladovacích tlaků, aby byl redukován požadovaný skladovací objem.

Vysokotlaké zásobníky obvykle skladují vodík při 250 bar, i když se zkoušejí zásobníky na provozní tlak 350 bar. Současný stav technologie, jež je částečně ve stadiu vývoje, si dovoluje překračovat v testu roztržení zásobníku hodnoty tlaku 1620 bar, u zásobníku Typu 4 pak 700 bar.



Obrázek 1-19: Ukázka výroby láhve z kompozitního materiálu.

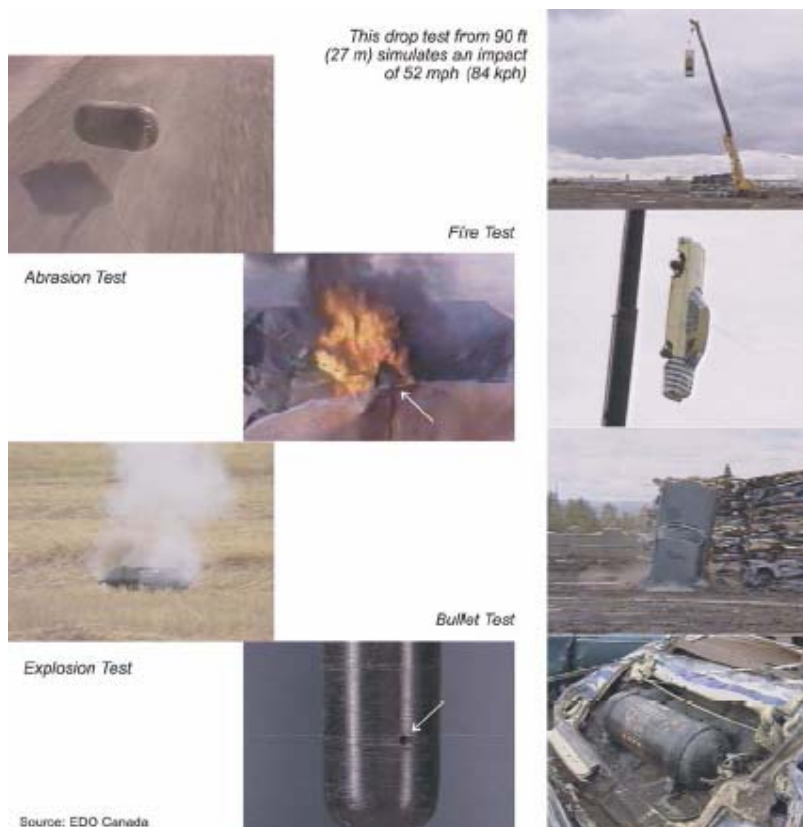
Při vysokých teplotách okolního prostředí nebo při zvýšení teploty, jakožto výsledku komprimování plynu během plnění, může vzrůst tlak v zásobníku o 10% a více.

Jakékoliv plyny, které se skladují při těchto vysokých tlacích, jsou extrémně nebezpečné a jsou schopny opouštět zásobník proudem plynu s explozivními účinky sil nebo uvádět do pohybu malé předměty jako projektily. Neukotvený zásobník se může změnit v „raketu“ v případě, kdy plyn náhle začne proudit malým otvorem.

Navzdory potenciálnímu nebezpečí mají vysokotlaké zásobníky velmi dobrý stupeň bezpečnosti. Provedení zásobníku musí odpovídat přísným standardům a musí vydržet níže uvedené certifikační testy:

- žádné selhání během 13 000 tlakových cyklů při 100% servisním tlaku plus 5 000 cyklů při 125% servisním tlaku. Některé standardy požadují ještě 30 cyklů při 166% servisního tlaku,
- žádné selhání (po předchozích testech) během 5 000 tlakových cyklů při 100% servisním tlaku a 60°C, následovanými 5 000 tlakovými cykly při 100% servisním tlaku a -40°C,
- test roztržení zásobníku 2,25 až 3-násobek servisního tlaku, v závislosti na standardu,
- odolnost na nárazy, pád z výšky a náraz kyvadlem,
- bezpečnost odvodu obsahu v případě vystavení ohni,
- žádné roztržení v případě vystavení střelbě a zásahu.

Některé prováděné testy na zásobníku Typu 4 jsou znázorněny na obrázku 1-20.



Obrázek 1-20: Test kvality lahví:

Abrasion test – zkouška opotřebení, odolnost vůči otěru.

Fire test – zkouška ohněm (vystavení ohni).

Explosion test – zkouška výbuchu.

Bullet test – vystavení střelbě.

Drop test – zkouška nárazem, pád z výšky.

Během výroby je každý zásobník vystaven hydrostatickým tlakovým testům a testům na těsnost, vybrané zásobníky z dané série jsou zkoušeny cyklickými a pevnostními testy uvedenými výše.

Zásobníky jsou během výroby označeny, je to jeden z nutných standardů výroby, sériovým číslem, servisním a provozním jmenovitým tlakem a datem zhotovení.

U zásobníků, jež nejsou vystavovány těžkým externím podmínkám a tlak plynu se pohybuje na jmenovité hodnotě, se očekává doba životnosti do 15 let nebo do 11 250 naplnění. Inspekční testy a testy těsnosti jsou rutinní součástí údržby.

Typické mobilní aplikace používají sérii zásobníků upevněných na společné rozvodné potrubí. Při nominálním tlaku 250 bar systém zásobníků váží asi čtyřikrát více než srovnatelný systém skladování vodíku v kapalně formě a zaujímá více než čtyřnásobek prostoru. V porovnání s benzínem je skladování vodíku v plynné formě patnáctkrát náročnější prostorově a třicetkrát hmotnostně. Řešení problému pak vyžaduje například „pokrytí“ 50 % střechy autobusu zásobníky vodíku, aby byly nahrazeny stávající nádrže nafty. Navzdory tomuto objemu je celková hmotnost vodíku jen 40 až 50 kg a je zanedbatelná v porovnání s hmotností zásobníků a externího vybavení. Skladování plynu při ještě větším tlaku dává menší skladovací

objem, ale celková hmotnost zásobníku se příliš nemění, jelikož zásobníky musí být robustnější. Současný stav (2002) pro tento typ skladování je 350 bar a hmotnostním poměru 11,3 % u zásobníku Typu 4.

Kompresi plynu je energeticky náročný proces. Čím vyšší koncový tlak, tím větší množství energie je potřeba. Avšak přírůstek energie potřebné k dosažení vyššího tlaku klesá, takže počáteční úsek zůstává energeticky intenzivnější částí procesu komprimace.

Vyvážení přírůstku (snižování) hustoty plynu při vyšších tlacích se stává důležitou ekonomickou otázkou v hospodaření s energií při vyšších úrovních komprese.

Užitečnou cestou k pochopení energetických nákladů na komprimaci je způsob jejich vyjadřování procentem energie na komprimaci z celkové energie obsažené v zásobníku vodíku. Za této podmínky je přibližná spotřeba 5 % z celkové energie látky v zásobníku při komprimaci na 350 bar. Přesné množství energie je samozřejmě závislé na průtoku a účinnosti použitého kompresoru.

Ke skladování vodíku v podobě stlačeného plynu se využívají především podzemní porézní zásobníky, kolektory, solné sloje či skalní dutiny, poněvadž nabízejí nejlevnější řešení. Anglie a Francie mají dlouhodobou zkušenost na poli podzemního uskladnění vodíku. Britský chemický koncern ICI uskládňuje vodík v třikrát pročištěné solné sloji v Teeside, Anglie. Vodík je v této 366 m hluboké sloji natlakován na 50 barů. Od 1957 do 1974, GAZ DE FRANCE uskláňoval bez problému městský plyn s obsahem vodíku 50 % v kolektoru s objemem 330 milionů m³.

Malé stacionární zásobníky jsou bez výjimky provedeny jako nadzemní zařízení pro stlačený plyn. V průmyslovém sektoru se již vyskytla standardizace typů. Výsledkem jsou válcovité zásobníky s maximálním provozním tlakem 5 MPa a 2,8 m v průměrech, které jsou k dostání s následujícími délkami (či výškami): 7,3 m (max. obsah při 4,5 MPa je 1 305 Nm³), 10,8 m (max. obsah 2 205 Nm³) a 19 m (max. obsah 4 500 Nm³). V tomto případě, výpočty pro energetický obsah v hmotnostní či objemové jednotce, včetně samotného zásobníku, vedou na hodnoty 0,24 – 0,31 kWh/kg, respektive 0,135 kWh/l.

Náklady jsou u této metody dosti vysoké (kompresi, vysokotlaké nádoby). V případě použití v automobilu se tato metoda vykazuje rychlou dobou plnění a velkým množstvím uskladněného vodíku (na úkor bezpečnosti). Na plnou nádobu vodíku, vážící okolo 40 kg s 3,9 kg vodíku, je auto schopno ujet až 600 km (2002).

1.8.2 Skladování vodíku v kapalně fázi

Systémy skladování vodíku v kapalně fázi překonávají mnoho problémů spojených s objemem a hmotností při vysokotlakém skladování vodíku, avšak za cenu potřeby zajištění kryogenních teplot.

Kapalný vodík může být skladován pod svým bodem varu, kterého za normálních podmínek dosáhne při -252,882 °C (20,268 K), nebo také blíže podmínek okolního tlaku v dvoustěnných, super izolovaných nádržích neboli „dewarech“ (Dewarových nádobách). Tyto izolace jsou izolacemi vakuovými, podobné láhvím Thermos. Zásobníky tekutého vodíku nepotřebují vysokotlaké nádoby, a proto nemusí být tak robustní.

Vodík nemůže být skladován v zásobnících neomezeně. Všechny zásobníky, bez ohledu na kvalitu izolace, umožňují transfer tepla mezi zásobníkem a okolím. Velikost teplotní „netěsnosti“ závisí na konstrukci a velikosti zásobníku. Tyto příčiny přenosu tepla vedou k odpařování vodíku a zvyšování tlaku. Stacionární zásobníky kapalného vodíku jsou stavěny

nejčastěji ve formě kulovité, jelikož koule nabízí nejmenší povrch k danému objemu, a proto nejmenší plochu přestupu tepla.

Zásobníky mají maximální konstrukční přetlak kolem 5 bar, v případě, že odběr vodíku je menší než jeho produkce vypařováním, roste tlak v zásobníku až do hodnoty, kdy je odveden pojistným ventilem. Odplynění, snížení přetlaku tímto způsobem, není jenom přímou ztrátou využitelného paliva, ale v případě mobilních jednotek i potenciálním nebezpečím, a to především v budovách a garážích. Musí být podniknuta opatření, aby odvod vodíku byl bezpečný, bez potenciální možnosti jeho akumulace. Současné automobilové aplikace zásobníku kapalného vodíku odvádějí okolo 1% až do 2 % za den.

Vodík může být čerpán ze zásobníku buď jako kapalina, nebo jako plyn. V případě, že je používán v jednotkách s vnitřním spalováním, může být kapalný vodík vstřikován přímo do válce v závislosti na zvyšujícím/snižujícím se množství spalovaného paliva a pracovním zdvihu. V případě použití v palivovém článku plynný vodík může být odčerpáván při odpovídajícím tlaku pro zásobování dané reakce.

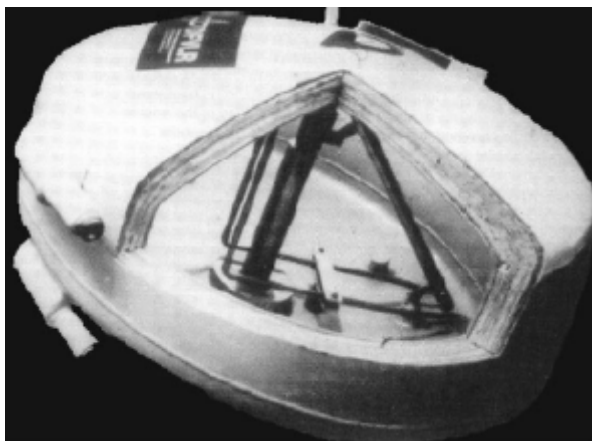
Ačkoli skladování kapalného vodíku eliminuje nebezpečí spojená s vysokotlakým skladováním plynů, přináší dále nově vlastní nebezpečí spojená s nízkými teplotami. Vážná nebezpečí omrzlin existují ve spojení s kapalným vodíkem, jeho párami a kontaktními plochami. Uhlíkatá ocel vystavená teplotám nižším $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, a to přímo nebo nepřímo, se stává křehkou a je náchylná k lomu. Vzduch pak může kondenzovat na povrchových plochách, které jsou podchlazené, může odkapávat dále i na materiály nebezpečné z ohledu vznícení požáru nebo výbuchu; nebezpečí totiž spočívá v následné zvýšené koncentraci kyslíku.

Kapalný vodík má značnou hustotu oproti plynné fázi, oproti benzínu je pořád stále velice objemný, vztaženo na rovnocenný energetický ekvivalent. Systémy skladování kapalného vodíku mohou být až desetkrát těžší a objemnější než ekvivalentní benzínová nádrž.

Zkapalňování vodíku je vzhledem k dosažení extrémně nízkých teplot energeticky velmi náročný, intenzivní proces. Zkapalňování zahrnuje několik kroků:

1. Komprese vodíku v pístovém kompresoru, předchlazení stlačeného plynu na teplotu zkapalnění dusíku ($-195\text{ }^{\circ}\text{C}$)
2. Expanze přes turbínu
3. Katalytická konverze na stabilní formu vodíku

Ve výsledku je energie potřebná k procesu zkapalnění ekvivalentem, který překračuje 40 % energetické vztažné hodnoty vodíku. Kapalnou formu vodíku lze relativně účinně transportovat a lehce používat. Je zřejmé, že během zkapalňování se vkládají do energie maximální investice, a proto se jeví prozíravé, skladovat a používat vodík přímo jako kapalinu, kdykoli je to možné.



Obrázek 1-21: Automobilový zásobník na tekutý vodík, dělený.

Nejhorší variantou při hospodaření s energiemi je zkapalňovat vodík, transportovat ho v kapalně formě, a následně jej transformovat na plyn a skladovat v tlakových mobilních zásobnících jako vysokotlaký plyn. Tento způsob znehodnocuje energii dvakrát: jednou energií vynaloženou během zkapalňování a podruhé během komprese. Obě nevýhody se dále kombinují s rozměrností a hmotností zařízení pro tlakové zásobníky paliv.

V roce 2002 bylo ve světě asi 10 středně velkých zařízení na zkapalňování vodíku s produkcí $10 \div 60$ t/d. Nové jsou zkapalňovací zařízení v USA, Japonsku a v Evropě s kapacitami v rozsahu od 2 000 do 8 000 l/h ($3 \div 12$ t/d).

V závislosti na množství zkapalňovaného vodíku jsou používány různé zkapalňovací metody. Velká zařízení obvykle využívají kombinace následujících metod - turbínová, Joule-Thomsonova či magnetokalorická metoda. Ve všech případech je zkapalnění dosaženo kompresí následované určitým způsobem expanze, buď nevratné využitím škrtícího ventilu či částečně vratné využitím expanzního stroje. Obvykle je použito 6 stupňů tepelného výměníku, přičemž první je chlazen tekutým dusíkem. V předposledním kroku obstarává expanzi Joule-Thomsonův ventil. Využití magnetokalorických metod umožňuje přeměnu ortho-vodíku na para-vodík. Po několika krocích je dosažen obsah para-vodíku okolo 95 %. Para-vodík má menší energetický obsah než ortho-vodík.

Způsob uskladnění kapalného vodíku je obvykle proveden pomocí uskladňovacích zásobníků majících **perlitové podtlakové izolace**. V USA je mnoho obdobných zásobníků. Největší z nich patří NASA a je situován na mysu Canaveral. Tento zásobník má objem přibližně $3\,800\text{ m}^3$ (přibližně 270 t LH_2).

Běžné stacionární zásobníky mají objemy od 1 500 l (přibližně $1\,100\text{ Nm}^3$) až do 75 000 l (přibližně $60\,000\text{ Nm}^3$).

V souvislosti s aktivitami týkajícími se dopravních prostředků na vodík byla v Německu vyvinuta malá přenosná uskladňovací zařízení. Zásobníky pro automobily (umístěná v testovaných dopravních prostředcích BMW) a autobusy (umístěná v MAN-Bus SL202) jsou v současnosti vyráběné pouze v malém počtu. Zásobníky pro autobusy se skládají ze tří eliptických křížicích se zásobníků, každý o objemu 190 l, odpovídající energetickému obsahu 450 kWh či 150 Nm^3 plynného vodíku při normálních podmínkách. Dosažitelná energetická hustota je $4,5\text{ kWh/kg}$ či $2,13\text{ kWh/l}$. Zásobníky jsou konstruovány z 200 - 300 vrstev izolačních fólií dovolujících odpařit okolo 1 % zkapalněného plynu za den. Nicméně toto množství narůstá při spojení několika zásobníků dohromady vlivem ztrát ve spojovacím potrubí.

1.8.3 Hydridy kovů (skladování vodíku ve formě sloučenin)

Hydridy kovů

Systémy skladování v hydridech kovů se zakládají na principu snadné absorpce plynu určitými materiály, za podmínek vysokého tlaku a mírných teplot. Tyto látky pak uvolňují vodík jako plyn v případě, kdy jsou zahřívány při nízkých tlacích a relativně vysokých teplotách. V podstatě tyto materiály, kovy, nasávají a uvolňují vodík jako „houba“.

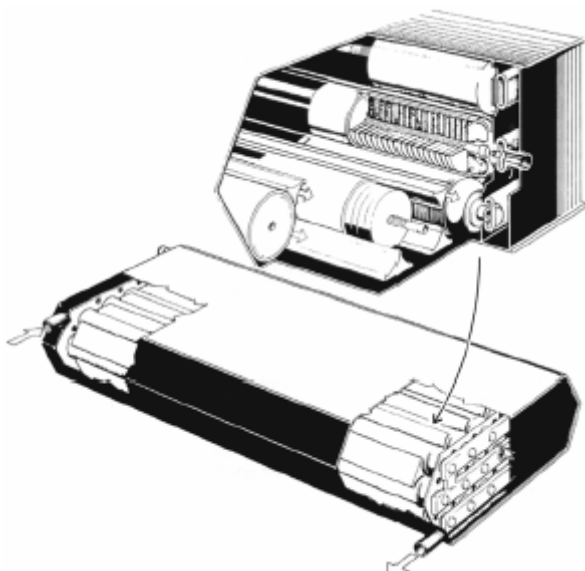
Výhoda skladovacích systémů na bázi hydridů kovů se soustřeďuje na skutečnost, že vodík se stává součástí chemické struktury těchto kovů, a proto dále není požadován vysoký tlak nebo kryogenní teplota pro vlastní provoz. Jelikož vodík se uvolňuje z hydridů pro použití při nízkém tlaku, jsou hydridy kovů ve své podstatě nejbezpečnější ze všech systémů skladování.

Existuje mnoho typů specifických hydridů kovů, primárně se však staví na kovových slitinách hořčíku, niklu, železa a titanu. Hydridy kovů mohou být v podstatě rozděleny dle vysoko nebo nízkoteplotní desorpce vodíku.

Vysokoteplotní hydridy jsou levnější a jsou schopné uchovávat více vodíku než nízkoteplotní, ale vyžadují významně více tepelné energie pro uvolnění vodíku. Nízkoteplotní hydridy mohou narozdíl od vysokoteplotních hydridů získat dostatek tepelné energie pro uvolnění vodíku z vlastní jednotky, které vyžadují externí zdroj tepelné energie.

Nízká teplota desorpce ve spojení s nízkoteplotními hydridy může být problémem vzhledem k příliš snadnému uvolňování plynu za okolních podmínek. K překonání těchto problémů musí být nízkoteplotní hydrid kovu pod tlakem, čímž vzrůstá komplikovanost procesu. Typické charakteristiky hydridů kovů jsou shromážděny v tabulce 1-9.

Hlavní nevýhodou skladovacích systémů na bázi hydridů kovů není jen teplota a tlak nutný pro extrakci vodíku, ale i jejich nízká hustota energie. Dokonce i ty nejlepší hydridy obsahují jen 8 hmotnostních procent vodíku. Mají proto velkou hmotnost a navíc jsou drahé. Systém s hydridem kovu může být až třicetkrát těžší a desetkrát objemnější než nádrž s benzinem stejného energetického obsahu.



Obrázek 1-22: Dělený zásobník pro vozidlo na bázi hydridu kovu.

Další nevýhodou systémů na bázi hydridu kovu je nutnost používat jen velmi čistý vodík, jinak dojde ke kontaminaci hydridu s následnou ztrátou kapacity. Kyslík a voda jsou prvotními činiteli, jelikož se chemicky adsorbují na povrch kovů a nahrazují potenciál vodíkových vazeb. Snížení kapacity kontaminací může být do určité míry reaktivováno teplem.

Další problémy spojené s hydridy kovů souvisí s jejich strukturou. Typické provedení se nalézá ve formě zrnité, granulované nebo práškové struktury, která tak poskytuje co největší plochu pro kontakt s plynem. Tyto částice jsou náchylné na abrazi, jež u obojího vede k redukci jejich efektivity a může vést k ucpání profilu přepouštěcích orgánů nebo trubek.

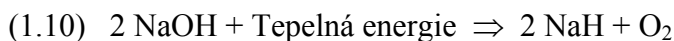
Žádný specifický materiál nemá vynikající vlastnosti ve všech požadovaných směrech (vysoká kapacita absorpce, vysoká hustota energie, malá potřeba tepla a nízké náklady). Z tohoto důvodu se používá směs různých vysoko a nízkoteplotních hydridů, kdy se vyrovnávají výhody a nevýhody různých typů při různých podmínkách provozu.

Tabulka 1-9: Charakteristiky jednotlivých používaných hydridů kovů.

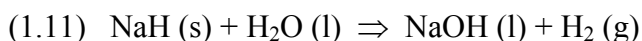
Charakteristiky	Nízkoteplotní				Vysokoteplotní		
	Ti ₂ Ni-H _{2,5}	FeTi-H ₂	VH-VH ₂	LaNi ₅ -H _{6,7}	Mg ₂ Cu-H ₃	Mg ₂ Ni-H ₄	Mg-H
Množství slitiny, jež absorbuje vodík	1,61 %	1,87 %	1,92 %	1,55 %	2,67 %	3,71 %	8,25 %
Množství hydridu schopného absorbovat 1 l (0,364 gal) benzínu	155 kg 342 lb	134 kg 295 lb	130 kg 286 lb	161 kg 355 lb	Bez podkladů	67,5 kg 149 lb	35 kg 79 lb
Množství slitiny potř. k akumulaci 2,5 kg (5,5 lb) vodíku	217 kg 478 lb	188 kg 414 lb	182 kg 401 lb	225 kg 496 lb	Bez podkladů	95 kg 209 lb	50 kg 110 lb
Desorpční teplota při tlaku 10 barg (145 PSIG)	34 °C 307 K	52 °C 325 K	53 °C 326 K	73 °C 346 K	318 °C 591 K	350 °C 623 K	362 °C 635 K
Desorpční teplota při tlaku 1,5 barg (22 PSIG)	-3 °C 270 K	7 °C 280 K	15 °C 288 K	21 °C 294 K	245 °C 522 K	267 °C 540 K	296 °C 569 K
Doplňování	Jednoduché	Bez podkladů	Bez podkladů	Velmi obtížné	Bez podkladů	Obtížné	Velmi obtížné
Bezpečnost	Bezpečné	Bez podkladů	Bez podkladů	Bez podkladů	Vysoce hořlavé	Bezpečné	Vysoce hořlavé

Hydridy alkalických zemin

Nové variace hydridů, které nabízejí výhodnější vlastnosti oproti předchozím metodám, se týkají peletizovaných sodíkových, draslíkových a lithných složek. Tyto složky hydridů reagují s vodou za vývinu vodíku bez nutnosti dodávání tepelné energie. Nejpokročilejší komerčně vyvíjený systém vyžaduje použití hydroxidu sodného, jenž je hojně k dispozici jakožto odpadní materiál z průmyslové výroby papíru, plastu, z ropného průmyslu a jiných. Hydroxid sodný je převeden na hydrid sodný (NaH) za přívodu tepla následovně:



NaH potom může být peletizován a tyto pelety se pak pokrývají vodě-odolným plastem nebo povlakem. V této formě je sodík neaktivní a může být jednoduše transportován. K uvolnění vodíku jsou pelety (jejich povlak) rozrušovány v závislosti na potřebě, a jelikož jsou ponořeny ve vodě, reakce probíhá následujícím způsobem:



Tato reakce je rychlá s výsledným tlakem vodíku 8,6 až 10,3 bar. NaOH může být získáván zpět a vrácen do prvotního procesu k opětovnému použití.

Tento systém má několik výhod oproti jiným hydridům: nevyžaduje vysoké tlaky nebo teploty pro provoz; pro získávání vodíku není zapotřebí teplo; je překonán problém kontaminace a konstrukční problémy; provoz je relativně jednoduchý.

Stejně jako jiné hydridové systémy jsou i sodíkové systémy těžké. Hmotnost a hustota energie je porovnatelná s vysokoteplotními hydridovými systémy, jak znázorňuje tabulka 1-10.

Nevýhodou těchto sodíko-hydridových procesů jsou komplikace spojené s mechanickým rozrušováním pelet kontrolovaným způsobem a následné využití materiálu, který obklopuje odpadní hydroxid sodný a použité plastové obaly pelet.

Tyto procesy se stávají zajímavými jako kombinace generování vodíku a skladování pro jednorázové použití. Stejně jako u elektrolýzy bývá vodík v hydridu sodném nositel energie, ne však její zdroj. Hydroxid sodný se nachází v nízkém energetickém stavu a musí být „nabit“ dodáním tepelné energie. Tento proces je obnovitelným a ekologicky šetrným zdrojem energie. Rovněž jako v elektrolýze je voda „spotřebovávána“ během vývinu vodíku.

Tabulka 1-10: Charakteristika vlastností hydridu sodného.

Charakteristika vlastností	NaH
Množství vodíku absorbovaného v hydridu	4,4 %
Množství hydridu schopného absorbovat 1 l (0,364 galonu) benzínu	41 kg 90 lb
Množství slitiny potřebné k akumulaci 2,5 kg (5,5 lb) vodíku	59 kg 130 lb

1.8.4 Jiné metody skladování

Další rozličné metody skladování vodíku se v současnosti zkoumají, ale nejsou doposud komerčně k dispozici. Mezi ně patří adsorpce na uhlíkových porézních strukturách, skleněné mikrosféry a oxidační technologie železa.

Uhlíková adsorpce

Techniky **uhlíkové adsorpce** jsou založeny na slučitelnosti uhlíku a vodíkových atomů. Vodík je čerpán do kontejnerů se substrátem malých karbonových částic, kde je upoután molekulárními silami. Tato metoda je stejně účinná jako technologie hydridů kovů, ale je více zdokonalena v oblasti nízkých teplot, kde je potřeba uvažovat rozdíl mezi tekutým vodíkem a chemickou vazbou.

Uhlík adsorbuje při teplotách -185 až -85 °C (-300 až -120 °F) a tlacích 21 až 48 bar (300 až 700 PSI). Velikost adsorpce uhlíkem se zvyšuje s nižšími teplotami. Teplo, při překročení teplotní hranice 150 °C (300 °F), uvolňuje vodík.

Technologie uhlíkových nanovláken

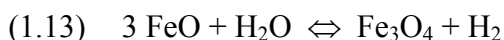
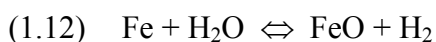
Jedním z nejvíce vzrušujících pokroků současnosti bylo ohlášení technologie uhlíkových nanovláken. Kapacita uskladnění vodíku může dosáhnout až 70 % váhy sloučeniny. Typické hydridy kovů jsou schopny uskladnit něco mezi 2 % až 4 % váhy sloučeniny v hmotnostně těžké struktuře. Jestliže však bude dokázáno, že nové výsledky jsou reálné, potom vozidla, využívající vodíkové palivové články budou schopny ujet 5 000 km bez potřeby doplnění paliva. Tím by bylo potřeba infrastruktury distribuce vodíku, kdy zastaralé doplňování by bylo vyřešeno depy (skladišti) či potenciálně prostřednictvím poštovních služeb.

Skleněné mikrosféry

Systémy skleněných mikrosfér používají malé skleněné sféry (kuličky) s průměrem menším než 100 μm, jež jsou schopny odolat tlakům až 1 000 MPa.. Vodík je do nich nuceně vháněn velmi vysokými tlaky. Jakmile je vodík uskladněn, kuličky je možno ponechat v podmínkách okolního prostředí bez ztrát vodíku. Přivedení nevelkého množství tepelné energie uvolňuje vodík zpět. Pro zajištění zvýšení tempa uvolňování vodíku ze skleněných mikrosfér se provádí experimenty i formou drcení kuliček.

Oxidace železa

Oxidace železa je v tomto případě proces, při němž se vodík formuje reakcí pórovitého železa (surová ingredience pro ocelářské pece) s vodní párou. Reakce potom můžeme popsat následujícími rovnicemi:



Vedlejším produktem tohoto procesu je rez.

Jakmile železo plně zkoroduje, musí být vyměněno za nové. Dále jsou produkty reakce opět konvertovány na původní formu. Pára a tepelná energie potřebná pro popsanou reakci se může získávat pomocí spalovací jednotky, nebo v případě palivových článků z jejich chladicího

okruhu (médiu). Ačkoliv je ocel levná, je její hmotnost činí tuto metodu nevýhodnou. Efektivní hmotnost paliva vůči celkové hmotnosti systému uskladnění je 4,5 %. Kromě toho pro katalyzátory, a tím i pro vlastní reakci, se požaduje teplota v rozmezí 80 až 200 °C.

1.9 Shrnutí

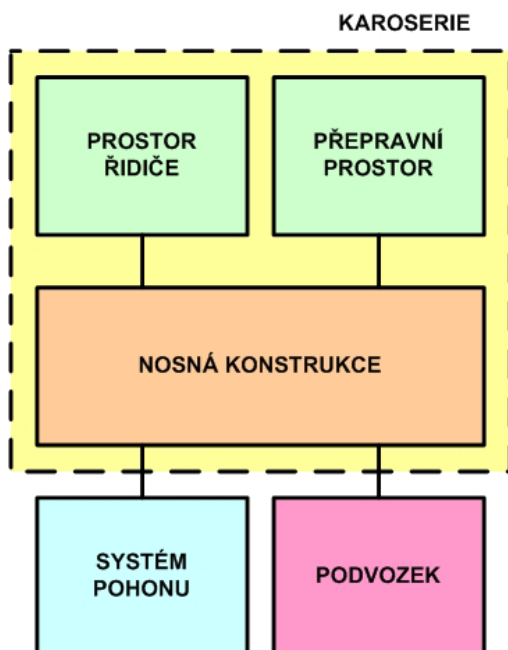
V prvním desetiletí 21. století zůstane jednoznačně jako hlavní zdroj motorových paliv ropa. Pozornost bude soustředěna zejména na výzkum a vývoj nových technologií jimiž lze dále snížit množství emisí výfukových plynů. S tenčícími se zásobami ropy budou současné klasické pohonné hmoty - benzín a nafta - ztrácet na významu, ostatní dnešní alternativní paliva vyráběná destilací z ropy – propan, butan - skončí spolu s nimi. Část fosilních paliv bude možno nahradit energií z biomasy využíváním zemědělských ploch k pěstování energetických plodin.

Jedná se zejména o výrobu metanolu, etanolu a metylesteru řepkového oleje pro konvenční spalovací motory. Další možností je využití bioplynu, jehož hlavní část tvoří metan, majoritní složka zemního plynu. Množství takto vyrobených paliv však tvoří pouze nepatrný zlomek potřebné energie. Zbytek bude muset lidstvo čerpat stále ze zásob zbylých fosilních paliv, zejména zemního plynu. Dlouhodobá strategie světové dopravy s jeho využitím počítá na přechodnou dobu po vyčerpání zásob ropy. V další etapě hledání alternativních paliv bude dominantní roli hrát vodík. Ten se již dnes jeví jako velmi perspektivní a to v obou typech použití, buď jako palivo pro současné spalovací motory nebo formou palivových článků v elektromobilech. Všechny problémy s výrobou vodíku budou vyřešeny teprve v době, kdy lidstvo ovládne mechanismus jaderné syntézy, která přinese takřka nevyčerpatelné zásoby energie (předpoklad rok 2050).

1.10 Laboratorní koncept HydrogenIX

Laboratorní koncept HydrogenIX byl vytvořen pro soutěž „o minimální“ spotřebu paliva Eco Marathon firmy Shell. Původně byl do vozidla vestavěn spalovací motor. Vozidlo ve své původní podobě bylo zkonstruováno na TU Košice týmem vedeným Doc.Bugárem. Zapůjčení vozidla k přestavbě umožnilo realizaci prvního reálného pohonu s elektrickým motorem a vodíkovým nízkoteplotním generátorem energie s PEM palivovým článkem. Obecné schéma vozidla je uvedeno na obrázku 1-23.

Chassis tvoří s karoserií jeden celek. Dle pravidel soutěže byla zvolena tříkolá konstrukce se dvěma rejdovými koly vpředu a jedním hnaným kolem vzadu. Rozvor náprav je navržen tak aby byla provozní hmotnost vozidla rovnoměrně rozložena na všechna kola. Příhradový svařovaný rám z tenkostěnných ocelových profilů obdélníkového průřezu je vyztužen sendvičovou technologií skelný laminát-styrodur-skelný laminát. Ocelový rám je prostorově navržen tak, aby zajistil maximální ochranu pilota. Prostor pilota je rozdělen integrovaným sedadlem pilota s ochranným rámem od prostoru pohonné jednotky. Minimalizace čelní plochy vozidla a tedy i minimalizace čelního odporu vzduchu vyžadovala aerodynamické kapkovité tvarování vnějšího tvaru vozidla a umožnila realizaci pilotního prostoru tak aby měl pilot v ležící poloze výhled přes volant a řídicí mechanismus vpřed a na obě strany. Prostor pilota je v podélné horizontální rovině rozdělen a horní díl tvoří posuvný a odklápěcí překryt jako celek propojený se spodním dílem mechanismem paralelogramu.



Obrázek 1-23: Obecné blokové schéma vozidla.

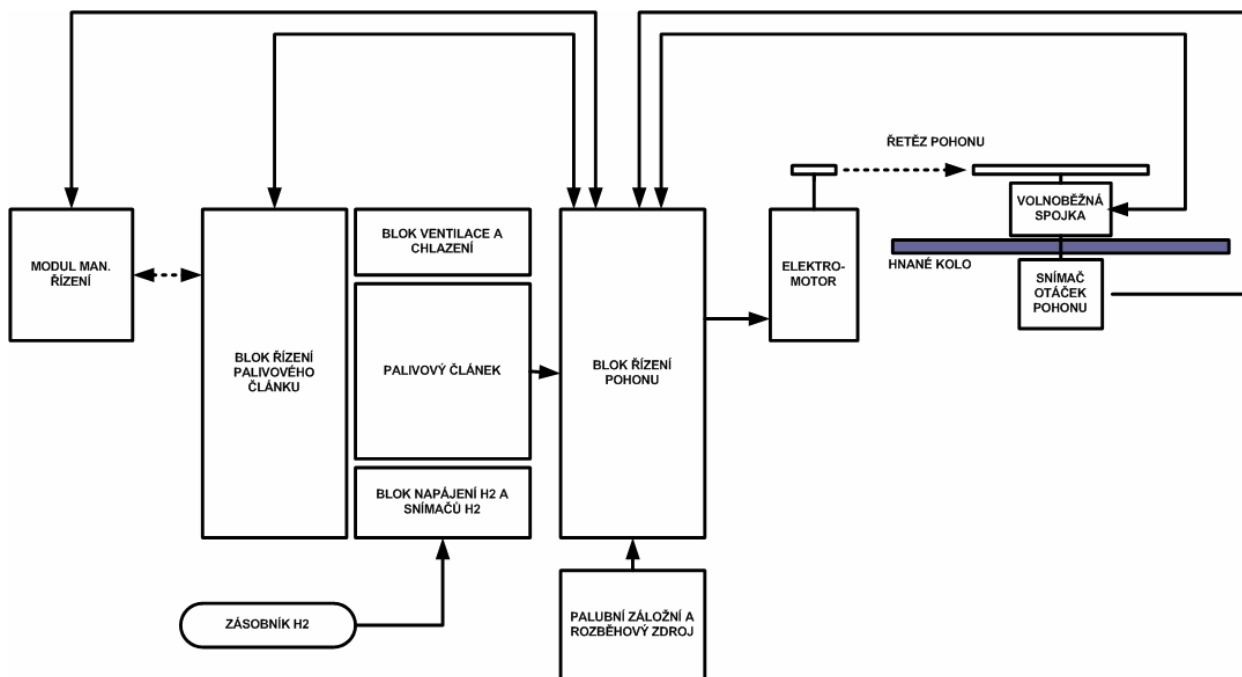
Takto je umožněn pohodlný vstup a vystoupení pilota z vozidla. Zadní motorový prostor je rozdělen stejným způsobem. Horní překryt motorového prostoru svou přední dolní částí s háčky zapadá do horizontálních čepů a v zadní části je v pracovní poloze držen eliptickou pružinou zasouvanou do průvlatu vlepeného v krytu. Pilot je ve vozidle připoután čtyřbodovými bezpečnostními pásy a ovládá směr a rychlost pohybu vozidla integrovanými ovladači na upraveném volantu. V pravé dolní části pilotního prostoru je umístěn hasicí přístroj, v levé dolní části pilotního prostoru je umístěna elektronika řídicího systému pohonu vozidla. Přehled o dění za vozidlem sleduje pilot zpětnými zrcátky umístěnými na polopodběžích předních kol spolu s obrazovkou LCD panelu, který taktéž přenáší obraz o dění za vozidlem z CCD kamery umístěné na překrytu motorového prostoru. Vozidlo je brzděno ručně obsluhovanými ovládacími pákami z nichž je silový moment přenášen na brzdiče kotoučové a špalíkové brzdy instalované pouze na zadním kole. Přední kola nejsou brzděna a jsou rychloupínáky, letmo se sklonem „A“ uchycena k mechanismu zatačení s progresivní geometrií. Energie pro základní funkce spojené s náběhem a diagnostikou pohonné jednotky a bezpečností provozu je dodávána ze dvou olověných gelových akumulátorů 12V/10Ah zapuštěných v PUR výplni po obou stranách přední deformační zóny prostoru pilota.

Realizační tým VŠB-TU Ostrava během prvního pololetí 2005 vozidlo mechanicky upravil a vybavil systémem elektrického pohonu s palivovým článkem a řídicím systémem. Tým se přednostně zabýval pohonnou jednotkou a jejím návrhem a realizací pro účast v Shell Eco-Marathonu v roce 2005. Úspěšná realizace byla potvrzena dojezdem 946km na jeden litr paliva (přepočteno organizátory na 1litr benzínu). Tento výkon zajistil týmu v konkurenci 227 soutěžících týmů z celé Evropy 4 místo v kategorii vodíkových vozidel a absolutně 29 místo v soutěži.

Realizace laboratorního konceptu svou podstatou umožnila splnit potřeby podkladů teoretických informací zpracovávané studie. Jako pojízdná laboratoř umožňuje provádět měření a pojezdové testy při změnách uspořádání pohonu a změnách struktury programového vybavení řídicího algoritmu palivového článku. Realizační tým zorganizoval 5.10.2005 workshop

Palivové články a aplikace kde o postupu vývoje informoval. Vedle toho přípravné, teoretické a realizační práce na studii stabilizovala realizační tým pro budoucí podání a řešení pilotního projektu vozidla pro příměstský provoz s palivovým článkem na vodíkové palivo.

Blokové schéma konkrétní realizace je uvedeno na obrázku 1-24. Fotografie pohonné jednotky, zásobníků palivového plynu a palivového článku jsou uvedeny na obrázcích 1-25 a 1-26.

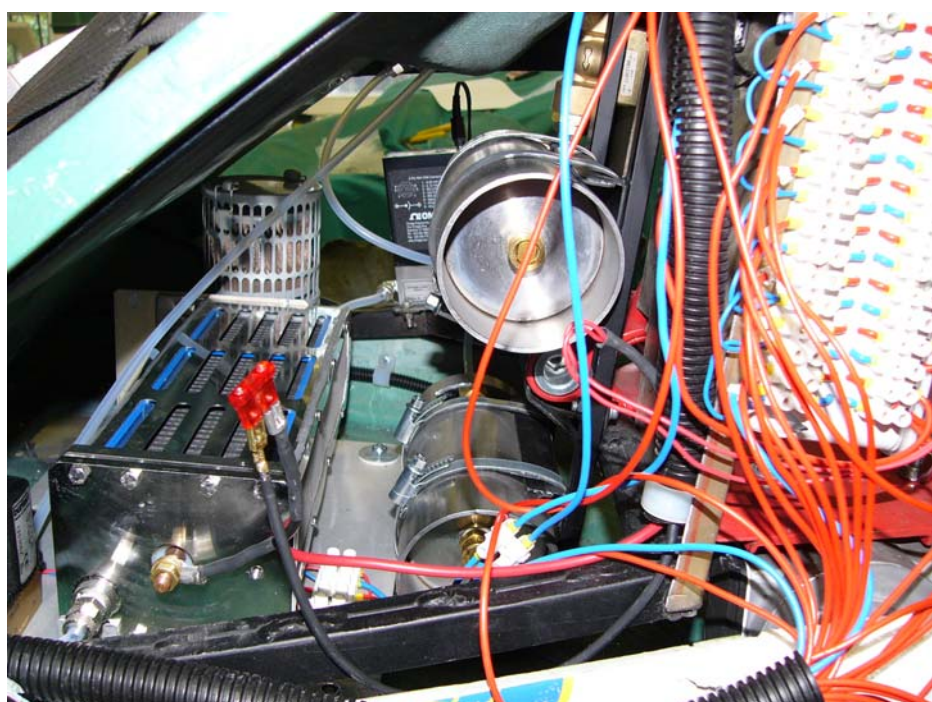


Obrázek 1-24: Blokové schéma systému pohonu HydrogenIX.

Další části studie popisují jednotlivé klíčové prvky řešení pohonu (palivový článek a jeho řízení, elektromotor a centrální řídicí jednotku) a uvádějí výsledky řešení a analýzy měření.



Obrázek 1-25: Fotografie - detail pohonné jednotky HydrogenIX.



Obrázek 1-26: Fotografie – detail zásobníků plynu a palivového článku.

2 PALIVOVÉ ČLÁNKY A JEJICH VLASTNOSTI

2.1 Úvod do palivových článků

Cílem této kapitoly je seznámit čtenáře s následujícími tématy:

- historie palivových článků,
- výhody a nevýhody palivových článků oproti konvenčním zdrojům elektrické energie,
- současné srovnatelné technologie (např. baterie a motory s vnitřním spalováním),
- existující aplikace palivových článků a současný stav technologie,
- základní principy, na kterých palivové články fungují,
- rozdílné typy technologií palivových článků a jejich výhody a nevýhody.

2.1.1 Využívání technologie palivových článků

Historie

Za objevitele principu palivového článku je považován Sir William Grove, přičemž datum objevu bylo ustanoveno na rok 1839. Během zbytku 19. a počátku 20. století se vědci pokoušeli objevit nové typy palivových článků, kombinující přitom různá paliva a elektrolyty. Avšak většinou bezvýsledně. Rozvoj v této oblasti nastal až kolem poloviny 20. století v důsledku snah najít alternativní zdroje pro vesmírné lety Gemini a Apollo. Ale i tyto pokusy byly zpočátku neúspěšné. Až roku 1959 předvedl Francis T. Bacon první plně fungující palivový článek.

Palivové články s protonovými membránami (PEM FC – Proton Exchange Membrane Fuel Cells) byly poprvé použity společností NASA v roce 1960 jako součást vesmírného programu Gemini. Tyto palivové články využívaly jako reakční plyny čistý kyslík a čistý vodík. Byly malé a drahé (a tedy komerčně neefektivní).

Zájem NASA, stejně jako energetická krize v roce 1973, posunuly vývoj dál. Především díky tomuto tlaku našly tyto články úspěšné uplatnění v různorodých aplikacích.

Výhody palivových článků

Palivové články jsou obvykle srovnávány s motory s vnitřním spalováním a elektrochemickými akumulátory. Oproti těmto zdrojům energie však nabízí určité výhody, které bychom měli při výběru vhodného zdroje respektovat:

Palivové články (typu PEM FC – viz kapitola 2.2.5) “zpracovávají” pouze čistý vodík. **Pracují tedy bez znečišťujících látek.** Produkty reakce jsou kromě elektrické energie také voda a teplo. V případě, že palivové články využívají plynou reformační směs bohatou na vodík, vznikají škodlivé zplodiny, avšak těchto zplodin je méně než těch, které vznikají v případě motorů s vnitřním spalováním využívajících jako zdroj energie konvenční fosilní paliva. Motory s vnitřním spalováním, které spalují směsi chudé na vodík a vzduch, jsou rovněž schopné dosáhnout nízké hladiny škodlivin, avšak u těchto strojů dochází současně ke spalování mazacího oleje, jehož následkem je nárůst škodlivých emisí.

Palivové články **pracují s vyšší termodynamickou účinností než tepelné motory.** Tepelné motory, jako jsou motory a turbíny s vnitřním spalováním, přeměňují chemickou energii na teplo

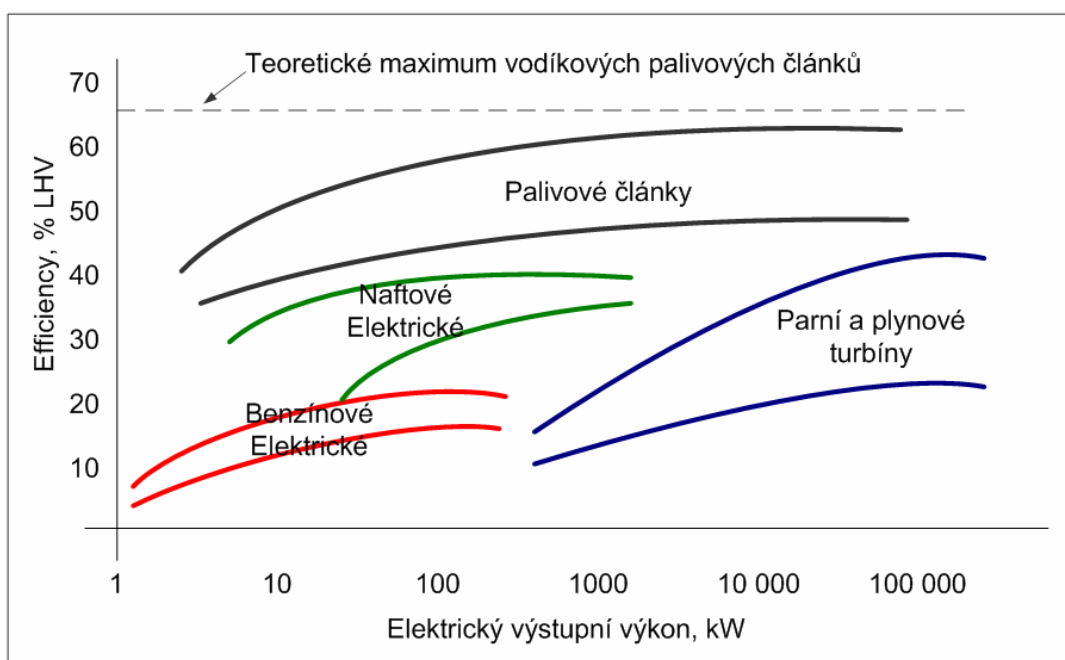
prostřednictvím spalování a využívají toho, že teplo koná užitečnou práci. Optimální (Carnotova) termodynamická účinnost tepelného motoru je známa jako:

$$(2.1) \quad \eta_{MAX} = 1 - \frac{T_2}{T_1},$$

kde T_1 je absolutní teplota vstupního (horkého) plynu (v °R či K),

T_2 představuje absolutní teplotu výstupního (chladného) plynu (v °R či K).

Tento vztah ukazuje, že se zvýšením teploty horkého plynu vstupujícího do motoru a se snížením teploty chladného plynu po expanzi se zvýší i termodynamická účinnost. Teoreticky lze tedy navýšit horní teplotu libovolným množstvím tepla dle požadované termodynamické účinnosti, zatímco dolní hranice teploty nemůže nikdy klesnout pod teplotu okolí. Avšak ve skutečných tepelných motorech je horní teplota limitována použitými materiály. Kromě toho motory s vnitřním spalováním mají vstupní teplotu rovnu pracovní teplotě, která je mnohem nižší než teplota vzplanutí (zážehu).



Obrázek 2-1: Srovnání účinnosti jednotlivých metod výroby elektrické energie.

Poněvadž palivové články nepoužívají proces spalování, jejich účinnost není spjata s jejich maximální provozní teplotou. Výsledkem je, že účinnost přeměny energie může být výrazně větší než skutečná reakce spalování. Účinnost elektrochemické reakce není stejná jako celková účinnost, která bude probírána v kapitole 2.3.2. Účinnostní charakteristiky palivových článků ve srovnání s dalšími systémy generujícími elektrickou energii jsou znázorněny v obrázku 2-1.

Kromě vyšší relativní tepelné účinnosti palivové články vykazují také **vyšší účinnost oproti tepelným motorům při jejich částečném zatížení**. Palivové články nevykazují ostré propady v účinnosti, jak je tomu v případě velkých elektráren. Tepelné motory dosahují nejvyšší účinnosti při práci v navrhovaném provozním stavu a vykazují rapidní poklesy účinnosti při částečném zatížení. Palivové články, stejně jako baterie, ukazují vyšší účinnost při

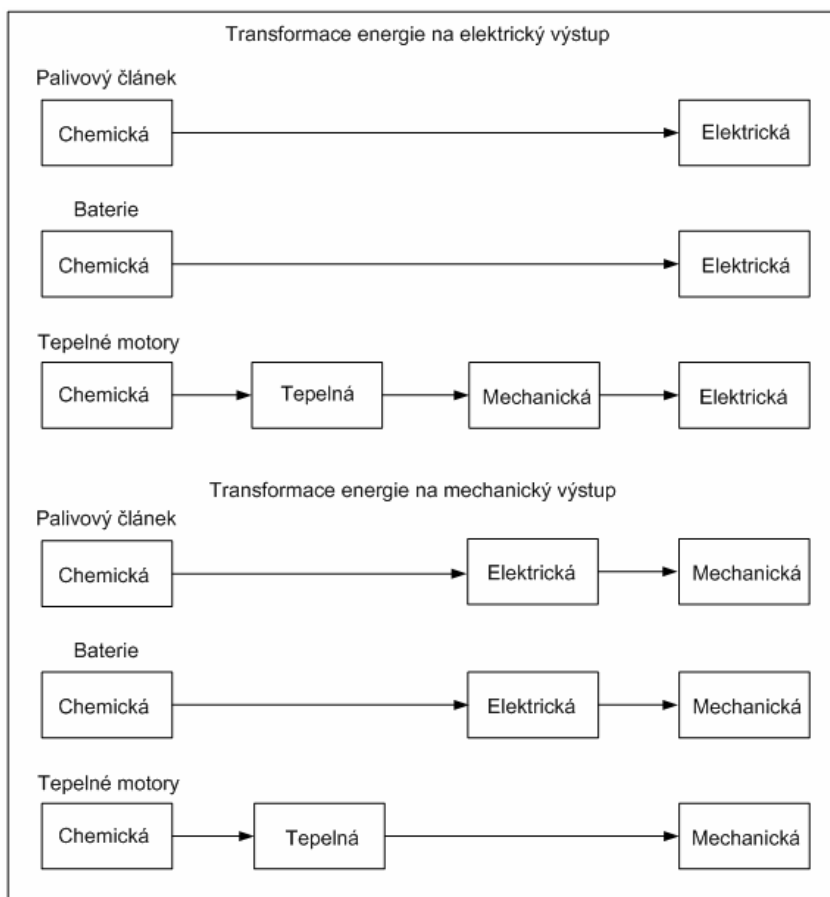
částečném zatížení než při zatížení plném. Také změny v účinnosti jsou v celém provozním rozsahu menší. Palivové články mají navíc modulovou konstrukci se stálou účinností jednotlivých „dílů“ bez ohledu na velikost článku. Avšak reformer (zařízení pro úpravu vstupního paliva u vysokoteplotních palivových článků) představuje snížení celkové účinnosti systému při částečném zatížení.

Palivové články vykazují **dobré dynamické charakteristiky**. Stejně jako baterie jsou také palivové články pevná statická zařízení, která reagují na změny v elektrické zátěži okamžitě změnami chemickými. Palivové články jsou však tvořeny především mechanickými součástkami. Každá součástka má svou vlastní dobu odezvy na požadované změny v zátěži. Ale palivové články, které pracují na čistý vodík, mají tendenci k vynikající celkové odezvě. Palivové články, které pracují s reformátem (nejčastěji palivo na bázi uhlovodíků) a využívají „palubní reformer“, mohou mít tuto odezvu pomalou, zvláště při použití techniky parního reformingu (metoda zpracování reformátu nejčastěji za vzniku vodíku a oxidů uhlíku).

V případě použití palivových článků jako generátorů elektrické energie vyžadují tyto články méně energetických přeměn než tepelné motory. Jestliže budou použity jako zdroje mechanické energie, potom požadují stejné množství přeměn, ačkoliv jednotlivé transformace se odlišují od těch, jež probíhají v případě tepelných motorů.

Každá energetická přeměna je spojena se ztrátami energie, takže čím méně transformací se provádí, tím je lepší účinnost. Proto jsou palivové články vhodnější pro aplikace, které vyžadují jako výstupní produkt elektrickou energii než energii mechanickou. Srovnání transformací energie pro palivové články, baterie a tepelné motory ukazuje obrázek 2-2.

Palivové články jsou **vhodné pro mobilní aplikace** pracující při nízkých provozních teplotách (typické jsou teploty nižší než 100 °C/212 °F). To se stane výhodou, při které jsou vysoké teploty vykoupeny **větší bezpečností** a **krátkým zahřívacím časem**. Navíc termodynamická účinnost elektrochemické reakce je podstatně vyšší než účinnost přeměny energie chemických vazeb na energii elektrickou pomocí tepelných motorů. Nevýhodou se však jeví obtížný odvod odpadního tepla, který musí být zajištěn větším chladicím systémem, a i přes vysoké provozní teploty pomalý proces elektrochemické reakce. Navíc reformery pracující ve spojení s palivovým článkem vyžadují vyšší teploty, čímž se požadované zahřívací časy mohou dále prodloužit.



Obrázek 2-2: Srovnávání energetických transformací.

Palivové články mohou být použity v **kogeneračních aplikacích**. Kromě elektrické energie produkují palivové články také čistou horkou vodu a teplo.

Palivové články nepožadují seřizování.

Palivové články **nevyžadují dobíjení**, avšak musí být obnovena dodávka paliva, což je rychlejší než dobíjení baterií. Mohou také poskytovat větší rozsah (delší doba poskytování elektrické energie) v závislosti na velikost nádrže s palivem a okysličovadlem.

Palivové články mají **nízké opotřebení a vysokou životnost** (někteří výrobci udávají až desetitisíce hodin). **Nejsou přítomny pohyblivé části**, z čehož vyplývá **tichý chod** palivových článků a schopnost **snášet i značná přetížení**.

Proti klasickým elektrochem. akumulátorům mají palivové články řadu výhod, především:

- **vyšší dojezdová vzdálenost** - jedná-li se aplikací v dopravních prostředcích.
- **ekologická čistota** - vyřazené palivové články nezatěžují životní prostředí těžkými kovy jako klasické např. olověné akumulátory.

Nevýhody palivových článků

Palivové články mají ve srovnání s motory s vnitřním spalováním a s elektrochemickými akumulátory následující nevýhody.

Vodík, který je ekologicky prospěšný, *se velmi obtížně vyrábí a uskladňuje*. Současné výrobní procesy jsou drahé a energeticky náročné, navíc často vycházejí z fosilních paliv. Efektivní infrastruktura dodávky vodíku nebyla ještě ani vytvořena.

Systémy uskladňující plyný vodík se vyznačují obrovskými rozměry a obtížným přizpůsobením energeticky nízké objemové hustotě vodíku. Systémy uskladňující tekutý vodík jsou mnohem menší a lehčí, ovšem musí být provozovány za kryogenních teplot. Možnost představuje také uskladnění vodíku pomocí uhlovodíků a alkoholů, odkud může být uvolňován dle požadavku díky palubnímu reformeru. Je pravdou, že toto uskladnění a manipulace s vodíkem se tak výrazně zjednoduší, avšak některé ekologické výhody budou nenávratně ztraceny (právě díky využití uhlovodíků či alkoholů a s tím související emise CO_x).

Palivové články **požadují čisté palivo**, bez specifických znečišťujících látek. Tyto látky, jako jsou síra a uhlíkové sloučeniny, či zbytková tekutá paliva (v závislosti na typu palivového článku), mohou poškodit katalyzátor palivového článku, čímž přestává samotný článek fungovat. V případě motorů s vnitřním spalováním nezpomaluje ani jedna z těchto škodlivých látek samotný proces spalování.

Palivové články se hodí pro automobilové aplikace. Ty jsou typické svým požadavkem platinového katalyzátoru pro podporu reakce, při které se vyrábí elektrická energie. **Platina je vzácný kov a je velmi drahá**. Za dílčí nevýhody lze pokládat i skutečnost, že **výkon odebíraný z 1 cm² elektrod je doposud dosti nízký** (běžně desetiny W, nejvýše 2 W).

Palivové články produkují v průběhu výroby elektrické energie čistou vodu. Většina palivových článků vhodných pro automobilové aplikace také využívá jako reaktanty vlhké plyny. I nepatrná zbytková voda v palivovém článku může způsobit **nevratnou ničující expanzi v případě vystavení mrazu**. Při provozu vyrábějí palivové články dostatečné teplo zabraňující mrznutí při okolních teplotách pod bodem mrazu. V případě, že jsou za mrazivého počasí palivové články vypnuty, musí být trvale vyhřívány či z nich musí být kompletně odstraněna zbytková voda před tím, než článek zmrzne. Z tohoto důvodu musí být dopravní prostředek převezen do zahřívacího zařízení nebo je nezbytně nutné instalovat v jeho blízkosti horkovzdušné ohřívací zařízení.

Palivové články využívající protonové membrány (PEM FC) **nesmí vyschnout** a musí být tedy vlhké i při uskladnění. Pokusy o start či provoz těchto článků s vyschlými membránami mohou vést ke zničení membrán.

Palivové články vyžadují kontinuálně **odstraňovat zplodiny chemických reakcí**, jejichž množství závisí na velikosti odebíraného proudu (odčerpávání vody, vodní páry či produktů oxidace),

Je nutno udržovat **optimální teplotu a tlak** aktivních médií (např. u alkalických článků nesmí pracovní teplota přesáhnout 110 °C, čehož se docílí cirkulací elektrolytu přes výměník tepla s chladičem),

Uvedení do provozu může trvat několik minut. Článek se na provozní teplotu ohřívá buď proudem, který sám za studena dodává, nebo teplem z vnějšího zdroje.

Palivové články vyžadují **složité řídicí systémy**.

Palivové články jsou samy o sobě pevná statická zařízení, avšak systémy, které požadujeme pro jejich správnou funkci, obvykle mezi statické nezařazujeme. Zvláštní nároky

jsou kladeny především na stlačený vzduch –vyžaduje se vysokorychlostní kompresor, který představuje velkou parazitickou zátěž v celém systému. Složitost systému výrazně narůstá při spolupráci palivového článku s palubním reformerem.

Samotné palivové články nejsou příliš těžké, avšak **celková váha** systémů článků, jejich podpůrných systémů a uskladnění paliva **je v současnosti větší než u srovnatelných motorů s vnitřním spalováním**. Systémy s palubními reformery jsou ještě těžší. Systémy palivových článků jsou obecně lehčí než srovnatelné bateriové systémy, přestože bateriové systémy vyžadují méně podpůrných zařízení. S rostoucím vývojem technologie palivových článků bude hmotnost systému postupně klesat. Navzdory svojí váze existující prototypy vozidel na palivový článek ukázaly, že systém může být pro automobilové aplikace vyroben výrazně kompaktněji.

Palivové články jsou **nově vznikající technologií**. Snížení nákladů, váhy a rozměrů současně s nárůstem dostupnosti a životnosti zůstávají prvotními cíly inženýrů.

2.1.2 Princip funkce palivového článku

Palivový článek je zařízení umožňující přímou přeměnu chemické energie vázané v palivu na energii elektrickou, aniž by byla potřeba tepelného či mechanického přechodného (transformačního) mezistupně.

Energie se uvolňuje vždy, když dojde k chemické reakci paliva s kyslíkem ve vzduchu. V motorech s vnitřním spalováním probíhá reakce formou spalování a ve formě tepla se uvolňuje energie, která může být použita k vykonání užitečné práce při pohonu pístu. V palivovém článku probíhá reakce na elektrochemickém principu. Energie je uvolňována v kombinaci nízkonapěťové stejnosměrné elektrické energie a tepla. Elektrická energie může být použita k přímému konání práce, zatímco teplo může být pojato jako odpadní či může být zužitkováno.

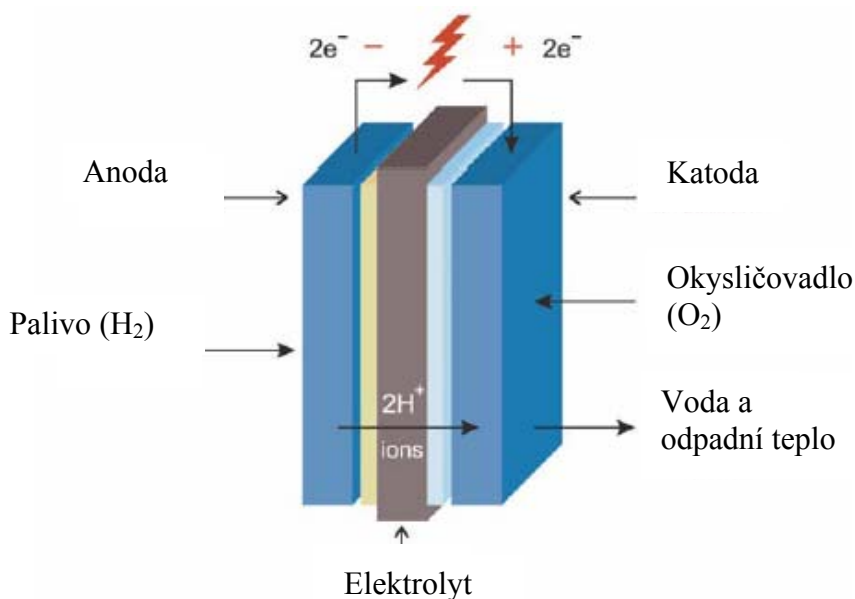
V galvanických člancích umožňují elektrochemické reakce přeměnu chemické energie na energii elektrickou. Palivový článek (jakéhokoli typu) je v podstatě galvanický článek, jako je elektrická baterie. V elektrolytických člancích se mění elektrická energie na energii chemickou, stejně jako se to děje v elektrolyzátoru či galvanizátoru.

Základním znakem palivových článků je závislost spotřeby vodíku a kyslíku na velikosti elektrického proudu procházejícího zátěží.

Termínem *katoda* označujeme elektrodu, na které se odehrává redukční reakce (nárůst záporného náboje chemických prvků a sloučenin) a termínem *anoda* označujeme elektrodu, na které probíhá oxidační reakce (nárůst kladného náboje chemických prvků a sloučenin). Při reakci v palivovém článku je katoda nabitá kladně a anoda záporně. Při zpětné reakci, elektrolýze, se stává katoda elektricky zápornou a anoda elektricky kladnou. Elektrony protékají samovolně od elektricky záporného pólu k pólu elektricky kladnému.

V palivovém článku zásobují palivový a oxidační plyn přímo anodu a katodu, a to ve zmíněném pořadí. Fyzická struktura palivového článku je tedy taková, že plyny protékají kanálky po obou stranách elektrolytu. Elektrolyt je základem pro rozdělení palivových článků na jednotlivé druhy. Různé elektrolyty vedou různé druhy iontů.

Elektrolyt může být jak kapalný, tak i pevný. Některé články pracují s vysokými provozními teplotami, některé s nízkými.



Obrázek 2-3: Obecná ukázka funkce vodíkového palivového článku.

Nízkoteplotní palivové články vyžadují na rozdíl od vysokoteplotních článků katalyzátory, jež jsou tvořeny ušlechtilými (vzácnými) kovy, a to především platinou. Jejich úkolem je povzbuzení reakcí, které probíhají na elektrodách. Většina automobilových aplikací využívá nízkoteplotní pevný elektrolyt, jenž umožňuje vést vodíkové ionty, jak je ukázáno na obrázku 2-3.

Palivovému článku je současně dodáván palivový plyn (vodík ve formě molekul H₂ na straně anody) a okysličovadlo (kyslík ve formě molekul O₂, vzduch na straně katody). Styk molekul vodíku H₂ s platinovým katalyzátorem vyvolá na povrchu protonové membrány reakci, při které dochází k rozkladu molekul vodíku nejprve na jednotlivé atomy H, které se následně štěpí na protony H⁺ a elektrony e⁻. Elektrony procházejí vnější elektrickou zátěží a jsou přijímány na katodové straně atomy kyslíku za vzniku iontu O²⁻, jež vznikly štěpením molekul kyslíku O₂ platinovým katalyzátorem. Membrána palivového článku je schopná propustit pouze kladně nabitě vodíkové protony, jež jsou přitahovány kyslíkovými ionty na straně katody. Po průchodu vodíkového protonu membránou dochází na straně katody k reakci, do které vstupují vodíkové protony H⁺ a kyslíkový anion O²⁻.

Palivové články mohou být prakticky provozovány s různými druhy palivových a oxidačních plynů. Vodík je již dlouhou dobu považován za nejefektivnější palivo pro praktické využití v palivových článcích, poněvadž má větší elektrochemickou reaktivitu (větší schopnost reakce) než ostatní paliva (uhlovodíky, alkoholy). Dokonce i palivové články, jež pracují přímo s palivy odlišnými od vodíku, rozkládají palivo nejprve na vodík a ostatní prvky, než dojde k samotné reakci. Kyslík je obvyklým výběrem při volbě oxidačních paliv díky své vysoké reakční schopnosti a procentuálnímu zastoupení ve vzduchu.

2.1.3 Galvanické články

V principu se všechny galvanické články skládají ze dvou elektrod – z anody a katody – a elektrolytu. Anoda, záporná (palivová) elektroda, je vyrobena ze směsi, která okamžitě oxiduje (odevzdává elektrony). Katoda, kladná (oxidační) elektroda, je připravena ze směsi, jež okamžitě redukuje (přijímá elektrony). Při současném uplatnění tvoří anoda i katoda poloviny samovolné oxidačně-redukční reakce. Jinak řečeno, anoda a katoda se nacházejí ve vyšším energetickém stavu. Jejich kombinací je dosaženo nižšího energetického stavu.

Aby se uskutečnila chemická reakce, musí být jednotlivé reagující prvky ve vzájemném kontaktu. Potom teprve může dojít k vzájemné výměně elektronů a tvorbě vazeb. Jestliže je anoda a katoda v přímém kontaktu, pak může dojít k reakci v místě jejich styku. Při přímém průchodu elektronů mezi elektrodami není konána užitečná práce. Veškerá energie reakce se přemění v teplo.

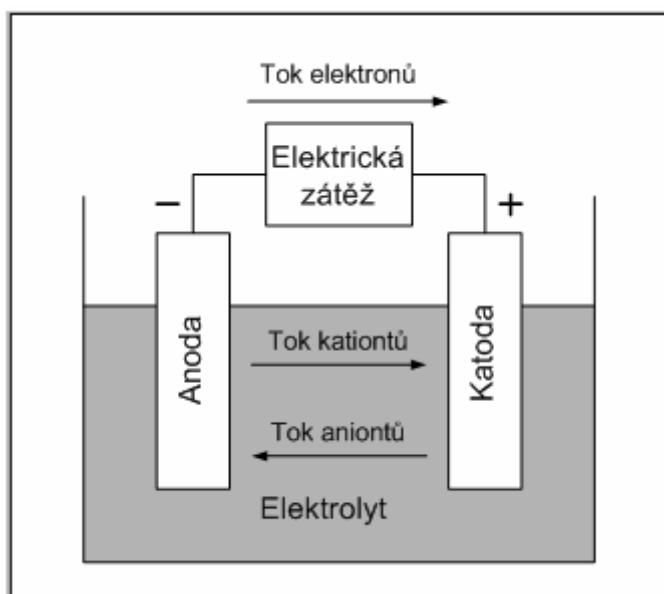
Abychom využili dostupnou elektrickou energii, musíme elektrody oddělit tak, že elektrony budou protékat od anody ke katodě vnější zátěží, zatímco mezi elektrodami bude zachována určitá forma kontaktu umožňující průběh reakce. Abychom toho dosáhli, musí být anoda a katoda odděleny elektrolytem.

Elektrolyt je směs, jež je schopná vést ionty. Ionť je atom či skupina atomů, která získala elektrický náboj ztrátou či nabytím jednoho či více elektronů. Ionť s kladným nábojem ztratil jeden či více elektronů, a proto je nazýván kladným iontem – kationem. Ionťy se záporným nábojem, jež získaly jeden či více elektronů, se nazývají záporné ionťy – anionťy.

Příkladem může být stolní sůl (NaCl), která se při rozpuštění ve vodě disociuje na kation sodíku (Na^+) a chloridový anion (Cl^-). Při pohybu ionťů elektrolytem dochází k pohybu náboje. Pohyb ionťů tedy představuje jakousi formu vodivosti elektrolytu. Současně slaná voda je více vodivá než voda čistá.

Přestože elektrolyt je schopný vést ionťy, není schopný vést elektřinu (elektrickou energii). Elektrická energie je tok volných elektronů, stejný jaký je v kovu. V případě, že by byl elektrolyt kromě ionťů schopný vést i elektrickou energii, byla by anoda a katoda zkratována obdobně, jako by šlo o přímý kontakt (zkrat). Právě tato dualita ionťové vodivosti a elektrické izolace je to, co umožňuje elektrolytu vytvořit nezbytný základ všech v praxi aplikovaných článků.

Ve skutečnosti se materiál anody rozpustí v elektrolytu za vzniku kladně nabitých kationů a za nárůstu odpovídajícího množství volných elektronů na anodě. Tento nárůst elektronů se projevuje jako negativní náboj. V případě katody je tomu přesně naopak. Materiál katody má tendenci přitahovat kladné kationťy, jež pocházejí z anody (se kterou reaguje) či ze samotné směsi elektrolytu.



Obrázek 2-4: Princip galvanického článku.

Kumulace kationtů na katodě se projevuje jako kladný náboj. Elektrický potenciál, který se vyskytuje mezi katodou a anodou, je od počátku kladný s respektováním směru od katody k anodě. V tomto případě se jedná o statickou situaci, kdy náboj nabývá hodnotu, při níž je chemická schopnost vytvářet přídavné ionty nedostačující. Tento náboj může být změřen jako napětí naprázdno (napětí otevřeného obvodu – OCV) a je dán materiálem elektrod a teplotou článku.

Chemická reakce mezi anodou a katodou není ukončena, dokud zůstávají na anodě zachycené elektrony. Tyto elektrony jsou nezbytné pro tvorbu produktů reakce a pro uvolnění reakční energie. Aby došlo k uvolnění elektronu, musí být elektrický obvod mezi oběma elektrodami uzavřen. Jestliže vnější část elektrického obvodu obsahuje elektrickou zátěž, potom elektrony na cestě ke katodě konají užitečnou práci.

V okamžiku propojení anody a katody elektricky vodivou cestou prochází přebytek elektronů od anody ke katodě, čímž se ukončuje chemická reakce. V okamžiku, kdy anoda ztrácí přebytek elektronů a tím i negativní náboj, dochází na katodě ke vzniku většího počtu iontů (disociace sloučenin), čímž se opět zvyšuje přebytek elektronů na anodě. Jakmile katoda přijme elektrony, a tím ztratí svůj kladný náboj, dochází k přitahování většího počtu kladných iontů ke katodě.

Tok elektronů od anody ke katodě se přes vnější elektrickou zátěž dostává na katodu, kde rekombinuje s kladně nabitými ionty, jež procházejí elektrolytem. Tento tok elektronů trvá do doby, po kterou je anoda zásobována, tj. dokud elektrolyt umožňuje vést kationy či dokud není vnější elektrický obvod rozpojen. Velikost reakce je určena velikostí zátěže.

Obecně řečeno, chemická reakce vyskytující se v galvanickém článku je výsledkem jednotlivých reakcí na anodě a katodě. Tato reakce je zachována v rovnováze v případě, že v daném okamžiku vzniká a zaniká stejné množství volných elektronů. Reakce je zakončena na katodě, kde také vznikají výsledné reakční sloučeniny. Produkt reakce závisí na chemickém složení elektrod. Může to být plyn, kapalina či pevná látka. Tento produkt musí být okamžitě odstraněn, jinak může dojít k blokaci reakce a tím i ke zpomalení (zabránění) dalšího průběhu reakce.

Praktické aplikace obsahují velmi často porézní bariéru (zábranu) mezi anodou a katodou. Tato bariéra je schopná propustit elektrolyt, avšak zpomaluje iontový tok, a poskytuje mechanické oddělení elektrod.

Elektrolyt je základem (srdcem) každého galvanického článku. Pro různé typy galvanických a palivových článků se používají různé druhy elektrolytů v závislosti na jejich provedení. Elektrolyt může být kapalinový či pevný. Obvykle obsahuje sůl, kyselinu či alkalické sloučeniny. Navzdory svému složení musí mít elektrolyty dobrou iontovou vodivost při zachování elektrické nevodivosti. Dále nesmí být reaktivní s materiálem elektrod a musí vykazovat minimální změnu vlastností se změnou teploty.

2.1.4 Palivové články

Srovnání palivového článku s elektrochemickými akumulátory

Palivové články a elektrochemické akumulátory jsou galvanické články, a tudíž mají mnoho společného. Jak palivové články, tak i baterie obsahují anodu a katodu, jež jsou v kontaktu s elektrolytem. Oba zdroje vyrábějí elektrickou energii přeměnou z energie chemické, tedy přechodem z vyššího energetického stavu na nižší, na základě elektrochemické reakce.

Tyto reakce probíhají jak na anodě, tak i na katodě. Aby byla reakce kompletní, musí elektrony projít zátěží ve vnějším elektrickém obvodu. Jednotlivé články jak baterií, tak i palivových článků generují pouze malé stejnosměrné elektrické napětí. Z toho důvodu jsou jednotlivé články spojovány do série, čímž se dosahuje podstatně vyššího napětí a větší kapacity.

Palivové články se liší od baterií materiálovým složením jejich anod a katod. V případě baterií jsou elektrodami kovy – pro anodu se obvykle používá zinek a lithium, u katody pak oxidy kovů. U palivového článku tvoří anodu a katodu plyny, které jsou obvykle v kontaktu s platinovým katalyzátorem, jenž urychluje reakci výroby elektrické energie. Vodík, či směs bohatá na vodík, se obvykle používá jako anoda a kyslík nebo vzduch jako katoda.

Palivové články se výrazně liší od elektrických baterií ve způsobu uskladnění chemických reaktantů. V baterii jsou anoda a katoda nedílnou součástí uspořádání baterie a v průběhu jejího užívání se postupně spotřebovávají. Baterie mohou tedy pracovat až do doby, než jsou tyto materiály úplně spotřebovány. Po tom následuje výměna článku či jeho nabití v závislosti na použitém materiálu.

V palivových člancích se reaktanty dodávají z vnějšího zdroje, tudíž stavební materiály nejsou postupně spotřebovávány a není potřeba ani dobíjení článků. Palivové články pracují tak dlouho, dokud jsou reaktanty do článku dodávány a reakční produkty z článku odváděny.

Srovnání palivových článků s motory s vnitřním spalováním

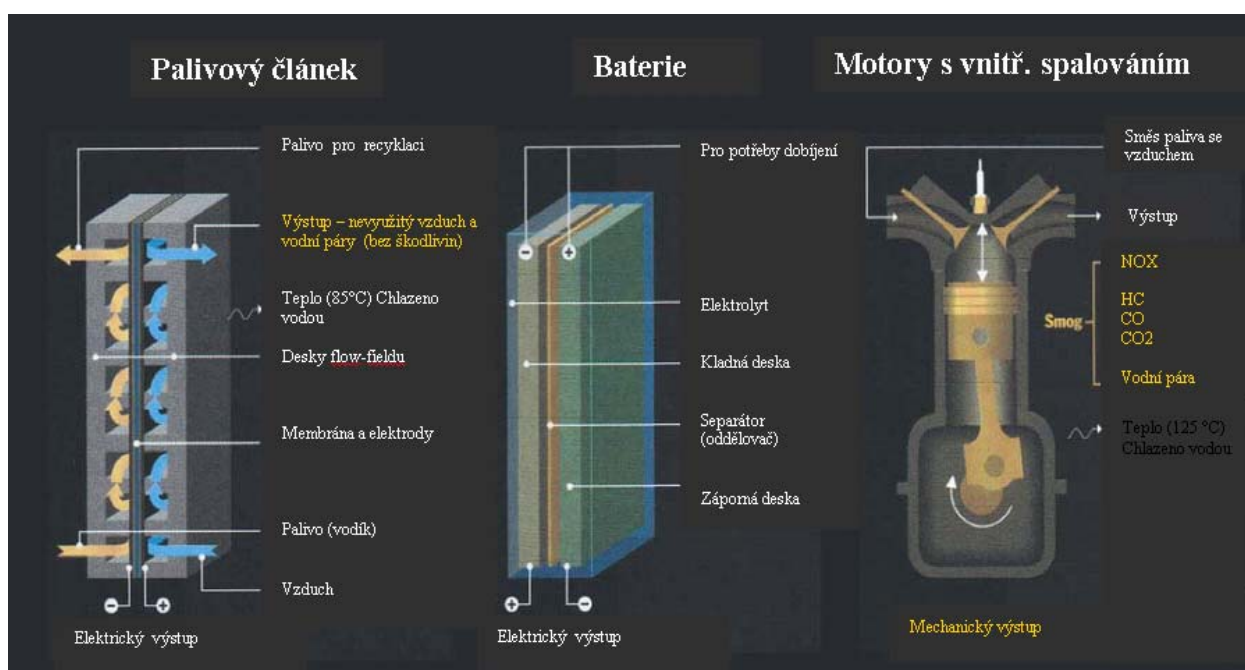
Palivové články se v mnohém podobají motorům s vnitřním spalováním. Jak palivové články, tak i motory s vnitřním spalováním užívají plynná paliva, jež jsou dodávána z vnějšího systému uskladnění paliva. Oba systémy zužitkovávají paliva bohatá na vodík. Palivové články zpracovávají čistý vodík či plynné reformační směsi. Pro motory s vnitřním spalováním je typické přímé použití pevných fosilních paliv obsahujících vodík, ačkoliv motory mohou být upraveny tak, že budou zpracovávat čistý vodík.

Oba systémy používají jako oxidant stlačený vzduch, v případě palivových článků obstarává kompresi vzduchu vnější (externí) kompresor. V případě motorů s vnitřním

spalováním je vzduch stlačen uvnitř válce pohybem pístu. Oba systémy vyžadují chlazení, ale motory s vnitřním spalováním pracují za vyšších provozních teplot než palivové články.

V některých směrech se však palivové články zcela odlišují od motorů s vnitřním spalováním. U palivových článků probíhá reakce paliva s oksyličovadlem na základě elektrochemického principu, avšak u motorů s vnitřním spalováním je podstatou reakce paliva s oksyličovadlem spalování. Motory s vnitřním spalováním jsou mechanická zařízení, jež vyrábějí mechanickou energii, zatímco palivové články jsou pevná statická zařízení, která vyrábějí elektrickou energii (ačkoliv zařízení potřebná pro provoz palivového článku statická nejsou).

Znečištění okolního prostředí závisí na složení paliva a na teplotě reakce. Pohon na principu palivového článku spalujícího čistý vodík neprodukuje škodlivé emise. Systém zpracovávající reformát bohatý na vodík již emituje jisté malé množství škodlivých látek, jehož velikost závisí na typu použitého paliva a na způsobu jeho zpracování. Motory s vnitřním spalováním zpracovávající čistý vodík mohou být navrženy i tak, že jejich emise dosáhnou téměř nulových hodnot. Motory spalující konvenční paliva produkují výrazně větší množství škodlivin než palivové články.



Obrázek 2-5: Srovnání palivových článků, baterií a motorů s vnitřním spalováním.

Účinnosti, energetické bilance a napětí palivového článku a chování těchto veličin v závislosti na jednotlivých činitelích jsou v důsledku úzkého vztahu těchto veličin palivového článku a elektrického hnacího zařízení uvedeny v úvodní části kapitole 3 “*Pohony s palivovými články, palivové články*”, přesněji v kapitole 3.1 “*Účinnost a napětí naprázdno palivového článku*” a v kapitole 3.2 “*Pracovní napětí palivového článku*”

2.2 Typy palivových článků

Jednotlivé typy palivových článků se liší především typem použitého elektrolytu. Typ elektrolytu určuje provozní teplotu, jež se pro různé typy palivových článků výrazně liší.

Vysokoteplotní palivové články

Vysokoteplotní palivové články pracují při teplotách vyšších než 600 °C (1 100°F). Tyto vysoké teploty umožňují **samovolný vnitřní reforming** lehkých uhlovodíkových paliv - jako je metan – na vodík a uhlík za přítomnosti vody. Reakce probíhající na anodě za podpory niklového katalyzátoru poskytuje dostatek tepla požadovaného pro proces parního reformingu.

Vnitřní reforming odstraňuje potřebu samostatného zařízení na zpracování paliva a umožňuje palivovému článku zpracovávat i jiná paliva než čistý vodík. Tyto významné výhody vedou k nárůstu celkové účinnosti téměř o 15 %. Během následující elektrochemické reakce je uvolňována chemická energie, již palivový článek zpracovává. Tato chemická energie pochází z reakce mezi vodíkem a kyslíkem, při které vzniká voda, a z reakce mezi oxidem uhelnatým a kyslíkem, jejímž produktem je oxid uhličitý.

Vysokoteplotní palivové články produkují také vysokopotenciální odpadní teplo, jež může být použito pro účely kogenerace.

Vysokoteplotní palivové články reagují velmi jednoduše a účinně bez potřeby drahých katalyzátorů z ušlechtilých kovů, jakým je například platina. Na druhou stranu množství energie uvolněné při elektrochemické reakci klesá s rostoucí provozní teplotou článku.

Vysokoteplotní palivové články však trpí některými materiálovými poruchami. Jen málo materiálů je schopno pracovat po dlouhou dobu bez degradace při vystavení vysokým teplotám. Navíc vysokoteplotní provoz není vhodný pro rozsáhlé výroby a pro aplikace, ve kterých se požaduje rychlý start zařízení. Proto zaměřujeme současné aplikace s vysokoteplotními palivovými články na stacionární elektrárenské zdroje, ve kterých účinnost vnitřního reformingu a výhody využití kogenerace převažují nad nevýhodami poruchovosti použitých materiálů a pomalých startů.

Nejvýznamnějšími vysokoteplotními palivovými články jsou:

- palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitů (MCFC – **M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ells),
- palivové články s elektrolytem na bázi pevných oxidů (SOFC – **S**olid **O**xide **F**uel **C**ells).

Nízkoteplotní palivové články

Nízkoteplotní palivové články pracují obvykle s teplotami nižšími než 250 °C (480 °F). Tyto nízké teploty neumožňují vnitřní reforming paliva, v důsledku čehož vyžadují nízkoteplotní palivové články vnější zdroj vodíku. Na druhou stranu vykazují rychlý rozběh zařízení a trpí menší poruchovostí konstrukčních materiálů. Jsou také mnohem vhodnější pro aplikace v dopravě (pro dopravní prostředky).

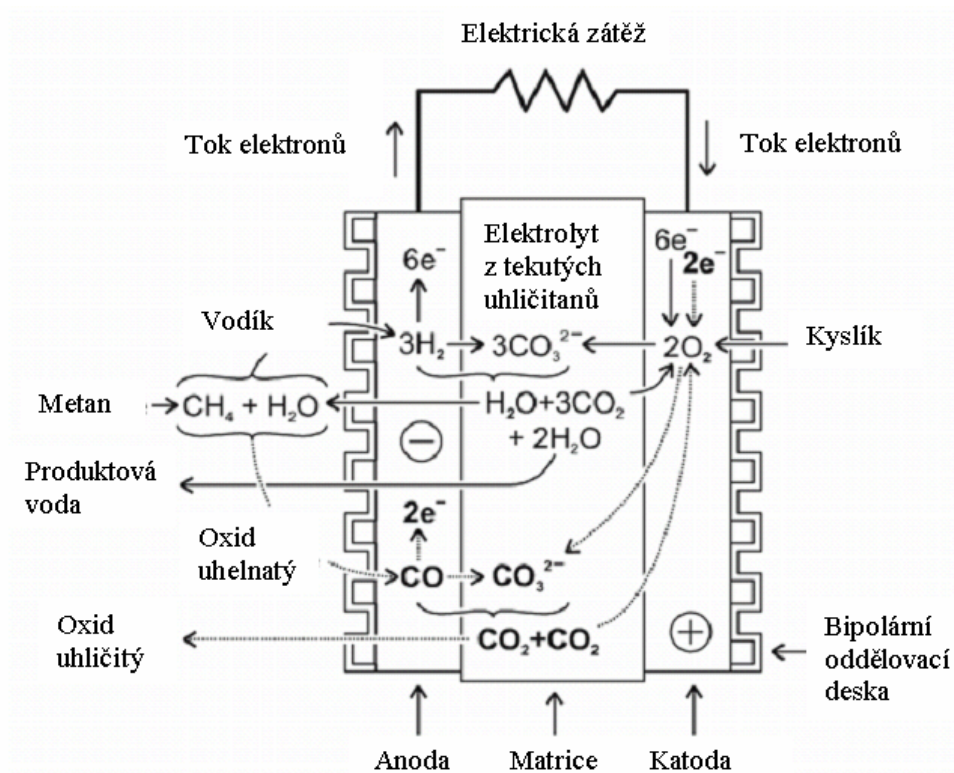
Nejvýznamnějšími nízkoteplotními palivovými články jsou:

- alkalické palivové články (AFC – **A**lkaline **F**uel **C**ells),
- palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC – **P**hosphoric **A**cid **F**uel **C**ells),

- palivové články s protonovou membránou (PEM FC – **P**roton **E**xchange **M**embrane **F**uel **C**ells),
- palivové články s přímým zpracováním methanolu (DMFC – **D**irect **M**ethanol **F**uel **C**ells).

2.2.1 Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitánů (MCFC)

Palivové články s elektrolytem na bázi tekutých uhličitánů využívají elektrolytu, jež je schopený vést uhličitánové ionty (CO_3^{2-}) od katody k anodě. Směr pohybu se jeví zde opačný oproti většině nízkoteplotních palivových článků, které vedou vodíkové ionty od anody ke katodě.



Obrázek 2-6: Palivový článek s elektrolytem na bázi roztavených uhličitánů (MCFC).

Elektrolyt se skládá z roztavené směsi uhličitanu lithia a uhličitanu draselného. Tato směs je udržována pomocí kapilárních sil v keramické podpurné krystalické mřížce (matrici) z hlinitanu lithia (lithného). Při provozní teplotě palivového článku dochází k tomu, že struktura elektrolytu se změní v jakousi pastu, jež umožňuje úniky plynů na okrajích článku.

Palivové články na bázi tekutých uhličitánů pracují s teplotami okolo $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\ 200\text{ }^{\circ}\text{F}$) a s tlaky v rozmezí 1 až 10 barů relativních (15 až 150 psig). Každý článek je schopen produkovat stejnosměrné napětí mezi 0,7 a 1 V.

Výhody a nevýhody MCFC článků

- Výhody palivových článků na bázi roztavených uhličitánů (MCFC):

- Podpora samovolného vnitřního reformingu lehkých uhlovodíkových paliv.
- Výroba vysokopotenciálního tepla.
- Vysoká kinetika reakce (reakce probíhají rychle).
- Vysoká účinnost reakce.
- Nepotřebují katalyzátory z ušlechtilých kovů.

Nevýhody MCFC článků:

- Požadavek na vyvinutí vhodných materiálů, jež jsou odolné vůči korozi a mají malý součinitel teplotní objemové roztažnosti, jsou vysoce mechanicky a tepelně odolné a jejichž výroba je již technicky zvládnuta.
- Koroze je nejdůležitější problém MCFC článků. Může způsobit oxidaci niklu katody, jeho rozpuštění v elektrolytu, únik elektrolytu, zhoršení stavu desek oddělovače (separátoru), vysušení či zaplavení elektrod. Všechny tyto korozní vlivy způsobují pokles výkonu, zkrácení životnosti článku a mohou vyústit v selhání článku. Využívání platinového katalyzátoru umožňuje překonat některé z těchto problémů, avšak snižuje důležitou výhodu úspory investičních nákladů.
- Rozměrová nestálost může způsobit zničení elektrod, jež změní povrch aktivní oblasti, což může způsobit ztrátu kontaktu a vysoký odpor mezi jednotlivými částmi článku.
- Jsou vysoce citlivé na síru. Především anoda není schopna snést v palivovém plynu větší množství síry jak 1-5 ppm (zejména H_2S a COS). Při větším množství síry na anodě dochází k výraznému snížení výkonu článku.
- Mají tekutý elektrolyt, což přináší problémy s manipulací článku.
- Požadují značně dlouhou dobu na rozehrátí (rozběh).

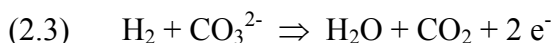
Reakce

Palivové články na bázi roztavených uhličitánů jsou schopné provozu při zásobování jak čistým vodíkem, tak i lehkými uhlovodíkovými palivy. Když je uhlovodík, jako například metan, dopraven na anodu za přítomnosti vody, přijme teplo a podstoupí reakci parního reformingu:

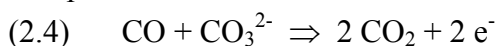


Pokud bude jako palivo použit jiný lehký uhlovodík, potom se může počet molekul vodíku a oxidu uhelnatého změnit, ale produkty reakce jsou v podstatě vždy stejné.

Reakce na anodě:



Tato reakce molekuly vodíku s uhličitánovým iontem probíhá bez ohledu na druh použitého paliva.



Toto je reakce oxidu uhelnatého s uhličitánovým iontem, jež se vyskytuje pouze v případě, pokud je použito uhlovodíkové palivo.

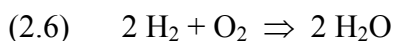
Reakce na katodě:



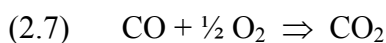
Tato reakce kyslíku s oxidem uhličitým probíhá bez ohledu na druh použitého paliva.

CO_3^{2-} iont prochází elektrolytem od katody k anodě. Dochází k reakci iontu CO_3^{2-} jak s vodíkem, tak i oxidem uhelnatým. Elektrony procházejí přes elektrickou zátěž nacházející se ve vnější části elektrického obvodu od anody ke katodě.

Spojením reakcí na anodě a katodě získáme celkové reakce článku, které jsou:



Tento zápis představuje reakci vodíku s kyslíkem, jež probíhá bez ohledu na druh použitého paliva.



Toto je výsledná reakce oxidu uhelnatého (oxidu uhelnatého s kyslíkem), ke které dochází pouze v případě použití uhlovodíkového paliva.

Produktem tohoto palivového článku je, bez ohledu na použité palivo, voda. V případě použití uhlovodíkového paliva je kromě vody produktem také oxid uhličitý. Aby byla zajištěna kvalita elektrochemické reakce, musí být oba produkty (voda a oxid uhličitý) plynule odváděny z katody článku.

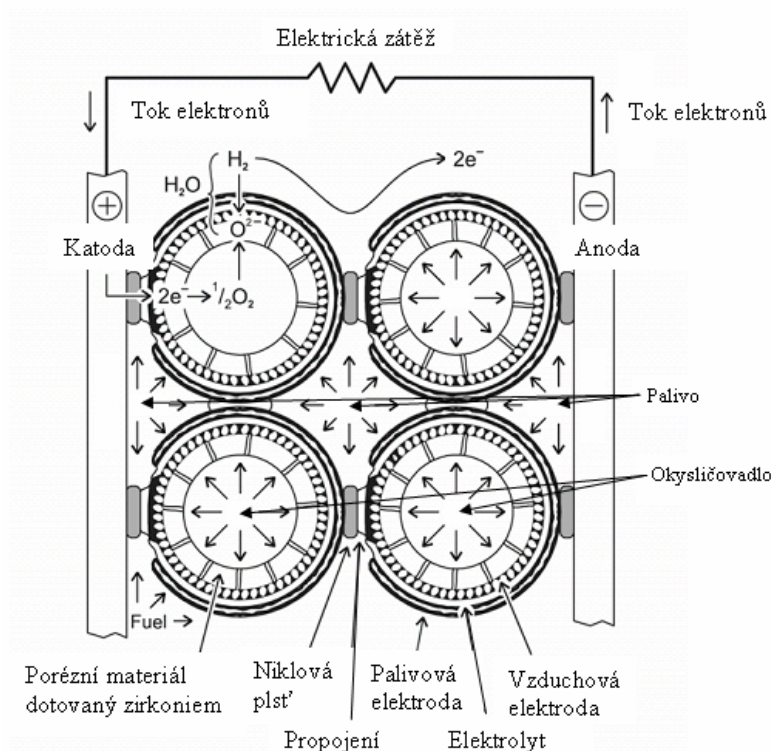
2.2.2 Palivové články s elektrolytem na bázi pevných oxidů (SOFC)

Tyto palivové články používají elektrolyt, který je schopný vést kyslíkové ionty O^{2-} od katody k anodě. Tento princip je opačný k principu většiny nízkoteplotních palivových článků, jež vedou vodíkové ionty od anody ke katodě.

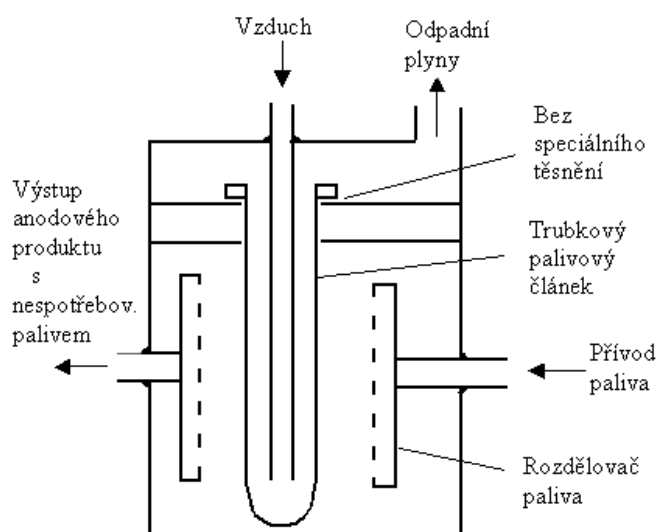
Elektrolyt se skládá z pevných oxidů, obvykle zirkonia (stabilizovaného dalšími oxidy kovů vzácných zemin jako je yttrium), které mají podobu keramiky.

Tyto palivové články jsou sestaveny na stejném principu jako čipy počítačů postupným ukládáním různých vrstev materiálu. Běžná uspořádání používají trubicové či ploché (deskové) tvary jednotlivých článků. Tvary ovlivňují plochu (povrch) článku a také výrazně velikost těsnění článku, a to nejen v důsledku průsaku mezi kanálky paliva a oxidantu, ale také vlivem elektrického zapojení jednotlivých článků do bloku. Pro materiál elektrod mohou být použity kovy typu nikl a kobalt.

Palivové články SOFC pracují s teplotami okolo 1 000 °C (1 830 °F) a tlaky okolo 1 baru relativního (15 psig). Každý palivový článek je schopen vyrobit stejnosměrné napětí o velikosti 0,8 až 1,0 V.



Obrázek 2-7: Palivové články na bázi pevných oxidů (SOFC) – trubkový tvar (tubulární).



Obrázek 2-8: Schéma možného uspořádání trubkových vysokoteplotních palivových článků typu SOFC, které nevyžaduje speciální vysokoteplotní utěsnění.

Výhody a nevýhody SOFC článků

Výhody SOFC palivových článků:

- Umožnění samovolného vnitřního reformingu uhlovodíkových paliv, poněvadž ionty kyslíku – lépe než vodíkové ionty – procházejí skrz elektrolyt. Tyto palivové články mohou být v principu použity k oxidaci plyného paliva.

- Pracují stejně dobře jak s vlhkými, tak i suchými palivy.
- Produkují vysokopotenciální odpadní teplo.
- Mají velkou kinetiku reakce (rychlý průběh reakce).
- Vykazují vysokou účinnost.
- Mohou pracovat s vyšší proudovou hustotou než MCFC články.
- Obsahují pevný elektrolyt, díky čemuž se vyhýbají problému s manipulací tekutin.
- Možnost výroby v rozličných tvarech a uspořádáních.
- Nepotřebují katalyzátor z ušlechtilých kovů.

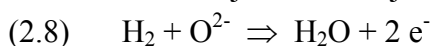
Nevýhody SOFC palivových článků:

- Nutnost vývoje vhodných materiálů, které mají požadovanou vodivost jak elektrickou, tak tepelnou, a které zachovávají pevné skupenství i při vysokých teplotách, jsou chemicky slučitelné (kompatibilní) s ostatními částmi článku, jsou rozměrově stálé, mají vysokou mechanickou odolnost a jejichž výroba je dostatečně technicky zvládnuta. Mnoho materiálů je možno použít pro vysoké teploty, aniž by změnily svoje skupenství na jiné než pevné. Vybrané materiály musí být dostatečně husté, aby zabránily promíchávání paliva s oxidačními plyny, a musí mít dostatečnou podobnost charakteristik tepelných roztažností, aby nedošlo k jejich štěpení na vrstvy a k jejich praskání během tepelného cyklu.
- Citlivost na přítomnost síry v palivu. Palivové články SOFC jsou tolerantnější vůči síře než palivové články na bázi roztavených uhličitánů. Celkový obsah síry v palivu nesmí překročit hodnotu 500 ppm. Nárůst tolerance síry dělá tyto články atraktivní pro využití těžkých paliv. Nadbytek síry v palivu snižuje výkon palivového článku.
- Technologie SOFC článků ještě není dostatečně vyspělá.

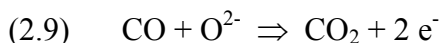
Reakce

Palivové články mohou stejně jako MCFC články pracovat jak s čistým vodíkem, tak i s uhlovodíkovými palivy. Vstupní palivo se potom skládá jak z vodíku, tak i z oxidu uhelnatého.

Reakce na anodě jsou následující:

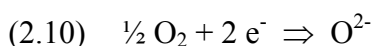


Tato reakce (reakce vodíkové molekuly s kyslíkovým iontem) probíhá bez ohledu na druh použitého paliva.



K reakci oxidu uhelnatého s kyslíkovým iontem dochází pouze v případě použití uhlovodíkového paliva.

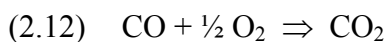
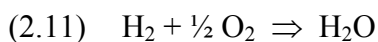
Reakce na katodě:



Toto je kyslíková reakce, jež probíhá bez ohledu na druh použitého paliva.

Iont O^{2-} prochází elektrolytem od katody k anodě vlivem chemické přitažlivosti vodíku a oxidu uhelnatého, zatímco uvolněné elektrony procházejí vnějším elektrickým obvodem od anody ke katodě. V tomto případě se ionty pohybují od katody k anodě, což je opačný pohyb než probíhá u většiny nízkoteplotních palivových článků. Produkty reakcí se tedy hromadí spíše na anodě než na katodě.

Na základě spojení reakcí na anodě a katodě můžeme psát výsledné reakce článku:



Takto vypadá reakce oxidu uhelnatého s kyslíkem (2.12), jež probíhá v případě použití uhlovodíkového paliva.

Palivové články SOFC tedy produkují vodu, bez ohledu na použité palivo, a oxid uhličitý v případě použití uhlovodíkového paliva. Pro zachování kvality reakce musí být oba druhy reagentů (voda a oxid uhličitý) plynule odnímány z katody.

2.2.3 Alkalické palivové články

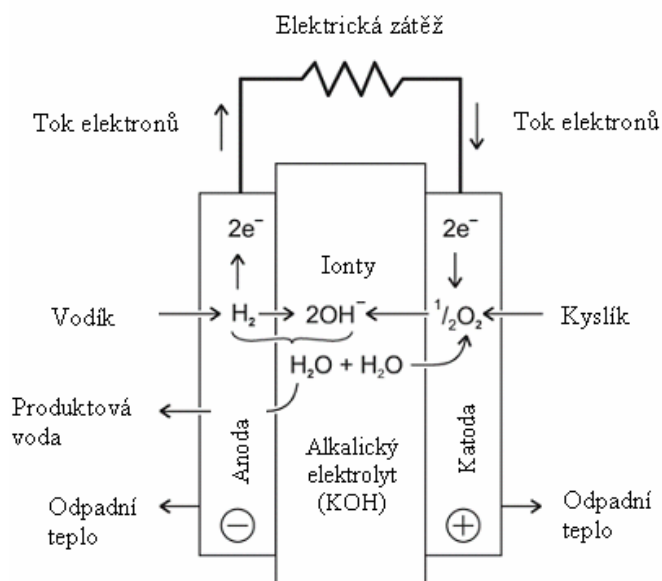
Alkalické palivové články pracují s elektrolytem, jenž je schopný vést hydroxidové ionty (OH^-) od katody k anodě. I tento typ se liší od většiny nízkoteplotních článků, které vedou vodíkové ionty od anody ke katodě.

Elektrolyt je obvykle složen z roztavené alkalické směsi hydroxidu draselného (KOH). Elektrolyt může být jak pohyblivý, tak i pevný (statický, nepohyblivý).

Palivový článek s pohyblivým alkalickým elektrolytem využívá tekutého elektrolytu, jenž plynule obíhá mezi elektrodami. Produkovaná voda a odpadní teplo ohřívají tekutý elektrolyt a postupně jsou s jeho obíháním odváděny z článku.

Palivové články s nepohyblivým elektrolytem používají elektrolyt skládající se z tuhé hmoty, jež je udržována pohromadě pomocí kapilárních sil uvnitř porézní podpůrné krystalické mřížky, která je tvořena například azbestem. Hmota samotná zajišťuje těsnění proti úniku plynů na okraji článku. Produkovaná voda se odpařuje do proudu zdrojového vodíkového plynu na straně anody, kde současně dochází k její kondenzaci. Odpadní teplo je odváděno přes obíhající chladivo.

Alkalické palivové články pracují s teplotami od 65 do 220 °C (od 150 do 430 °F) a s tlaky okolo 1 baru relativního (15 psig). Každý článek je schopný vytvářet stejnosměrné napětí mezi 1,1 až 1,2 V.



Obrázek 2-9: Alkalický palivový článek.

Výhody a nevýhody alkalických palivových článků (AFC)

Výhody AFC článků:

- Nízká provozní teplota.
- Rychlé startovací časy (při teplotě rovné teplotě okolí jsou schopny dodat 50 % jmenovitého výkonu).
- Vysoká účinnost.
- Spotřeba minimálního množství platinového katalyzátoru či vůbec žádná jeho potřeba.
- Minimální koroze konstrukčních materiálů.
- Relativně jednoduchý provoz.
- Malá hmotnost a objem (rozměry).

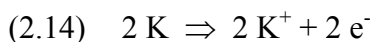
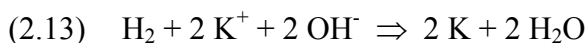
Nevýhody AFC článků:

- Jsou náročné na obsah oxidu uhličitého CO_2 (maximální mez je přibližně 350 ppm), obdobný je také požadavek na obsah oxidu uhelnatého CO . Tato náročnost velmi významně limituje jak typ použitého oxidantu, tak i typ paliva, které může být v těchto článcích použito. Oxidantem musí být pouze čistý kyslík či vzduch očištěný od obsahu oxidu uhličitého. Jako palivo může být použit pouze čistý vodík. Reformát nepřichází v úvahu vlivem přítomnosti oxidů uhlíku.
- Obsahují tekutý elektrolyt, s čímž souvisejí problémy s manipulací článků.
- Požadují složitý systém vodního hospodářství.
- Mají relativně krátkou životnost.

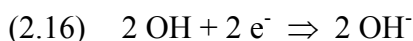
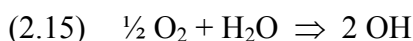
Reakce

Alkalické palivové články musí pracovat pouze s čistým vodíkem bez příměsí oxidů uhlíku.

Reakce odehrávající se na anodě:

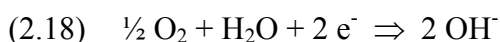


Reakce na katodě jsou následující:



Hydroxidové ionty OH^- procházejí elektrolytem od anody ke katodě vlivem chemické přitažlivosti mezi vodíkem a kyslíkem, zatímco elektrony jsou nuceny obíhat vnějším elektrickým obvodem od anody ke katodě.

Sloučením anodových a katodových reakcí můžeme napsat celkové reakce pro alkalický palivový článek:

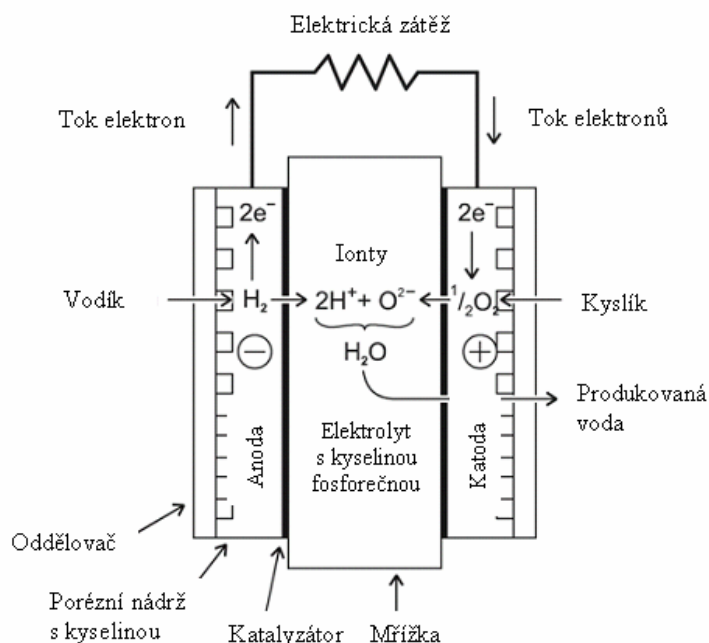


Alkalický palivový článek produkuje vodu, jež se odpařuje do proudu vstupujícího vodíku (v případě systémů s nepohyblivým elektrolytem) či je odváděna z palivového článku s elektrolytem (u systémů s pohyblivým elektrolytem). Pro zachování kvality reakce musí být tato voda z článku odváděna plynule.

2.2.4 Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC)

Palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC) mají elektrolyt, který je schopný vést vodíkové ionty (protony) H^+ od anody směrem ke katodě. Jak vyplývá z názvu, elektrolyt je složen z tekuté kyseliny fosforečné nacházející se uvnitř krystalické mřížky tvořené karbidem křemíku (některé palivové články s elektrolytem na bázi kyselin používají jako elektrolyt kyselinu sírovou).

PAFC články pracují při teplotách od 150 do 205 °C (od 300 do 400 °F) s tlakem okolo 1 baru relativního (15 psig). Každý článek je schopný vyrobit stejnosměrné napětí o velikosti 1,1 V.



Obrázek 2-10: Palivový článek s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné (PAFC).

Výhody a nevýhody palivových článků PAFC

Výhody PAFC článků:

- Jsou schopny snést vysoký obsah oxidu uhličitého v palivu (až 30 %), a proto PAFC články nevyžadují čištění vzduchu jako oksyličovadla a reformátu jako paliva.
- Pracují při nízkých provozních teplotách. Tyto teploty jsou však vyšší než u ostatních nízkoteplotních palivových článků. Díky tomu produkují odpadní teplo o vyšším potenciálu, které může být využito v kogeneračních aplikacích.
- Mají stálé charakteristiky elektrolytu (např. teplotní roztažnost či mechanická odolnost) s nízkou proměnlivostí dokonce i při provozních teplotách kolem 200 °C (392 °F).

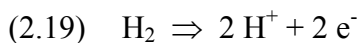
Nevýhody PAFC článků:

- Snesou pouze 2 % obsahu oxidu uhelnatého v palivu.
- Jsou citlivé na obsah sloučenin síry v palivu. Maximální obsah síry by neměl přesáhnout 50 ppm.
- Využívají korozivní tekutý elektrolyt při mírných teplotách, což vede k problémům spojených s korozí konstrukčních materiálů.
- Mají tekutý elektrolyt, s čímž jsou spjaté problémy s manipulací článku a s postupným odpařováním elektrolytu v průběhu života článku.
- Umožňují produktové vodě vstupovat do elektrolytu a zředovat jej.
- Jsou velké a těžké.
- Nejsou schopny samostatného reformingu uhlovodíkových paliv.
- Musí být zahřány předtím, než budou uvedeny do provozu, či musí být trvale udržovány na provozní teplotě.

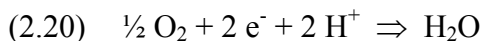
Reakce

U PAFC článků reaguje vodík s kyslíkem.

Reakci na anodě můžeme popsat následovně:

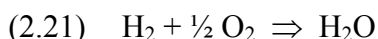


Reakci probíhající na katodě potom:



Proton vodíku prochází elektrolytem od anody směrem ke katodě na základě přitažlivosti mezi vodíkem a kyslíkem, zatímco elektrony jsou nuceny procházet vnějším elektrickým obvodem v opačném směru.

Sloučením anodové a katodové reakce získáme obecnou reakci pro článek, kterou můžeme popsat:



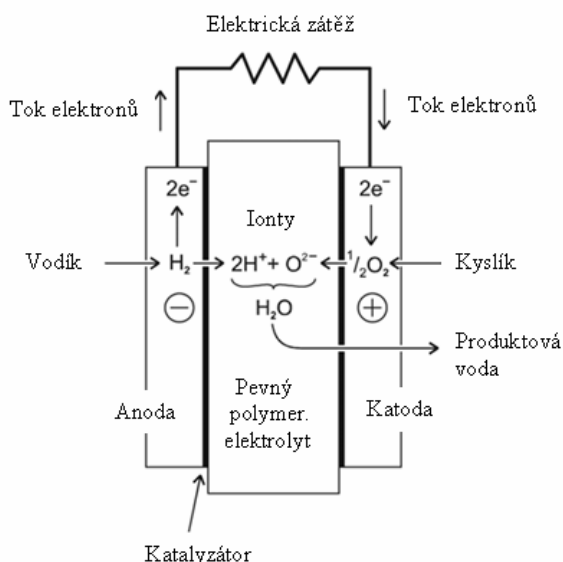
PAFC články tedy produkují vodu, která se hromadí na katodě. Abychom zajistili dostatečnou kvalitu reakce, musí být produktová voda postupně odváděna z palivového článku.

Pozn.: Nové formy palivových článků s elektrolytem na bázi kyselin využívají pevných kyselinových elektrolytů. Tyto články jsou vyrobeny ze sloučenin typu CsHSO_4 , pracují s teplotami až do 250 °C (480 °F) a s napětím naprázdno (otevřeného obvodu) 1,11 V DC. Dále nabízejí výhodu provozu bez vlhkosti, při zmírnění citlivosti na oxid uhelnatý a možnosti samostatného reformingu metanolu. Trpí však degradací vlivem obsahu síry, velikou houževnatostí (tvárností) při teplotách nad 125 °C (257 °F) a rozpustností ve vodě. Výrobní techniky pro praktické využití nebyly ještě vyvinuty.

2.2.5 Palivové články s protonovými membránami (PEM FC)

Palivové články s protonovými membránami (nebo též články s pevným polymerem) používají elektrolyt, jenž je schopný vést protony H^+ od anody ke katodě. Elektrolyt je vytvořen z pevného polymerického filmu, který se skládá z okyseleného teflonu.

Palivové články typu PEM pracují obvykle s teplotami mezi 70 až 90 °C (160 °F až 195 °F) a tlaky mezi 1 až 2 bary relativními (15 až 30 psig). Každý článek je schopný vygenerovat napětí okolo 1,1 V DC.



Obrázek 2-11: Palivový článek s protonovou membránou (PEM FC).

Výhody a nevýhody PEM FC článků

Výhody PEM FC článků:

- Relativně dobře snášejí vysoký obsah oxidu uhličitého jak v palivu, tak i v okysličovadlu. Proto mohou palivové články typu PEM pracovat s nečištěným vzduchem jako okysličovadlem a reformátem jako palivem.
- Pracují s nízkými teplotami, což značně zjednodušuje požadavky na použité materiály, poskytuje rychlý start a výrazně zvyšuje bezpečnost palivového článku.
- Používají pevný suchý elektrolyt, což eliminuje nároky na manipulaci s tekutinami (jak tomu bylo u předchozího typu palivového článku), snižuje pohyb elektrolytu a problémy spojené s jeho doplňováním.
- Elektrolyt je navíc nekorozivní, čímž jsou sníženy problémy související s korozí materiálů a narůstá bezpečnost provozu palivového článku.
- Mají vysoké článkové napětí, vysokou proudovou a energetickou hustotu.
- Pracují při menších tlacích, což zvyšuje jejich bezpečnost.
- Mají vysokou snášenlivost na proměnnost tlaku reagujících plynů.
- Jsou kompaktní a mechanicky odolné.
- Mají relativně jednoduché tvary.
- Využívají stabilní konstrukční materiály.

Nevýhody PEM FC článků

- Jsou citlivé na obsah oxidu uhelnatého v palivu (maximální mez činí 50 ppm).
- Jsou schopné snést pouze několik ppm sloučenin síry.
- Vyžadují zvlhčování reakčního plynu. Zvlhčování je energeticky náročné a způsobuje nárůst rozměrů celého systému. Použití vody pro zvlhčování plynů limituje provozní

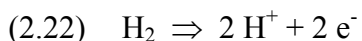
teplotu palivového článku na hodnotu nižší, než je teplota bodu varu vody, čímž se výrazně redukuje potenciál využitelný v kogeneračních aplikacích.

- Používají drahé platinové katalyzátory.
- Používají drahé membrány, se kterými se navíc obtížně pracuje.

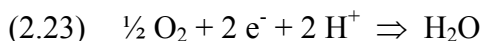
Reakce

V palivových článcích typu PEM spolu reagují vodík a kyslík.

Reakci probíhající na anodě můžeme popsat následovně:

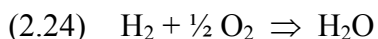


Reakci na katodě můžeme zaznamenat:



Proton H^+ prochází elektrolytem od anody ke katodě vlivem vzájemné přitažlivosti mezi vodíkem a kyslíkem, zatímco elektrony jsou využity k oběhu od anody ke katodě přes vnější elektrický obvod.

Sloučením reakcí na anodě a katodě získáme celkovou reakci pro PEM FC článek, kterou můžeme zapsat:



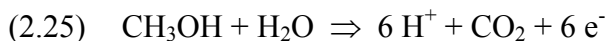
PEM FC články produkují vodu, která se hromadí na katodě. Tato produktová voda musí být plynule odváděna z článku, aby byla zajištěna kvalita dalšího průběhu reakce.

2.2.6 Palivové články s přímým zpracováním metanolu (DMFC)

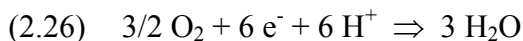
Palivové články typu PEM mohou být také provozovány při náhradě vodíku metanolem. Ačkoliv energie uvolněná při této reakci je nižší než v případě použití čistého vodíku, systém uskladnění paliva je mnohem jednodušší, čímž zároveň obcházíme potřebu výroby vodíku.

V palivových článcích typu PEM využívajících methanol se články zásobují tekutou směsí metanolu a vody na straně anody a vzduchem na straně katody.

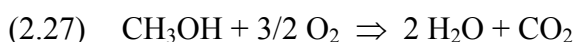
Na straně anody - při 130 °C (266 °F) - katalyzátor z ušlechtilého kovu okamžitě rozkládá metanol dle následující reakce:



Na straně katody kyslík, ze vzduchu, ionizuje a reaguje s vodíkem za vzniku vody:



Sloučením těchto dvou reakcí získáme výslednou reakci pro palivový článek typu PEM využívající metanol:



Tato technologie je prozatím stále ještě ve vývoji, avšak slibuje velkou budoucnost, zvláště pro miniaturní a mobilní aplikace.

2.3 Základy palivových článků typu PEM

2.3.1 Stavba palivových článků s protonovými membránami (PEM FC)

Jednotlivé palivové články mají maximální provozní výstupní napětí přibližně 1 V DC. Podstatně větších napětí a výkonů je dosaženo spojením několika článků sériově, čímž vznikne palivový článek (Stack). Pro různé aplikace jsou používány různé tvary palivových článků (Stacků - různé rozměry, různá množství článků).

Fyzicky je každý palivový článek vytvořen z **membránového uskupení** (MEA - Membrane Electrode Assembly), jež se skládá z anody, katody, elektrolytu a katalyzátorů. Všechny části jsou umístěny mezi dvěma deskami vyrobenými z grafitu a označovanými jako bipolární desky (Flow Field Plates, desky s kanálky pro rozvod plynů, paliva a okysličovadla). Tyto desky rozvádějí palivo a okysličovadlo k jednotlivým stranám membránového uskupení (MEA). Membránové uskupení (MEA) a desky s rozvodnými kanálky (Flow Field Plates) budou detailně probány v následující kapitole.

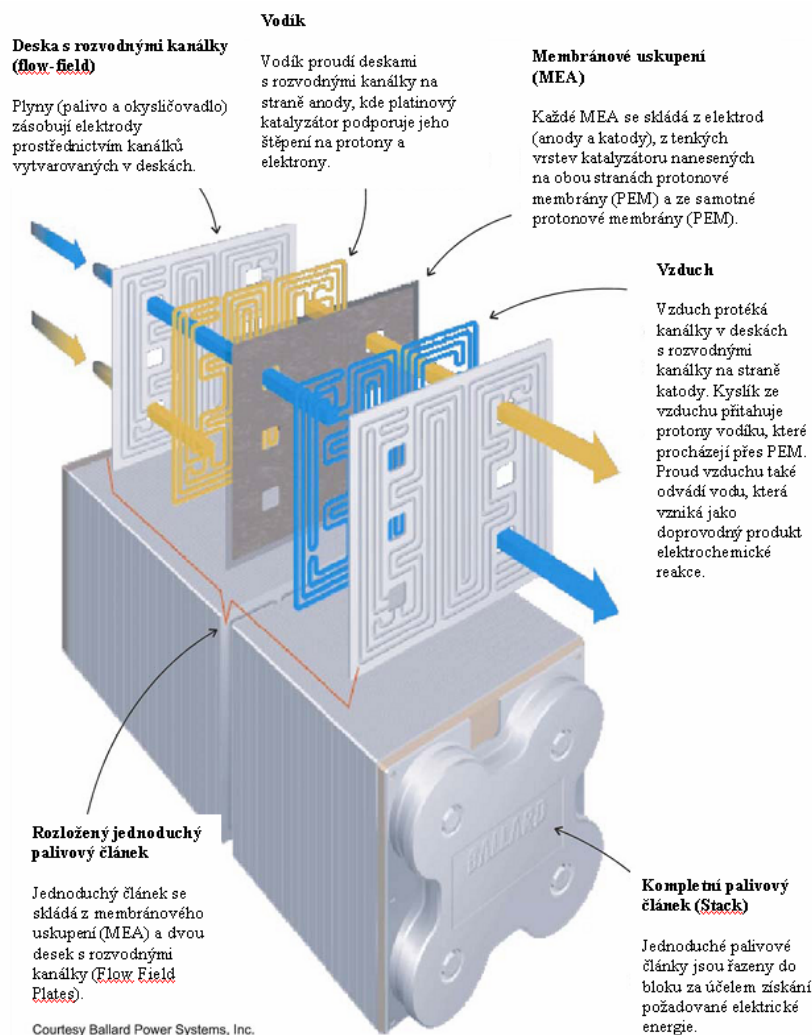
Chladivo se používá k regulaci reakční teploty palivového článku. Pro snadnější regulaci jsou mezi každý palivový článek umístěny chladicí desky. Tyto chladicí desky rozvádějí chladivo uvnitř palivového článku za účelem absorpce či dodávky požadovaného tepla. Těsnění mezi grafitovými deskami zajišťuje, aby se proud okysličovadla, paliva a chladiva uvnitř palivového článku nikdy nepromíchal.

Elektrické desky (koncové elektrody článku) jsou umístěny na úplných koncích do série řazených bipolárních desek (Flow Field Plates). Tyto desky se spojují se svorkami, ze kterých je získávána elektrická energie palivového článku (Stacku). V případě velkých palivových článků musí být jednotlivé desky stlačeny a sešroubovány dohromady pomocí tyčí, či spojeny jiným mechanickým způsobem.

Návrh palivových článků používaných v současné době se zaměřuje na dosažení vysokého výkonu na jednotku plochy membrány, redukování neužitečné plochy membrány a upravení celého palivového článku tak, aby byl vhodný pro jeho zamýšlené využití. Dalším cílem je eliminace kritických míst článku, kterými jsou veškerá těsnění, odchylky ve tvaru kanálků v deskách s rozvodnými kanálky (Flow Field Plates) a místa spojení článků. Stejně jako je tomu u ostatních komerčních produktů, také v případě palivového článku musí být tato technologie místně a časově dostupná, vyrobitelná a ekonomicky schůdná s dlouhou provozní životností.

Membránové uskupení (MEA – Membrane Electrode Assembly)

Membránové uskupení je srdcem palivového článku. Skládá se z tuhé polymerické elektrolytické membrány, jež je vtěsnána mezi dvěma porézními uhlíkovými elektrodami.



Obrázek 2-12: Základní uspořádání palivového článku typu PEM

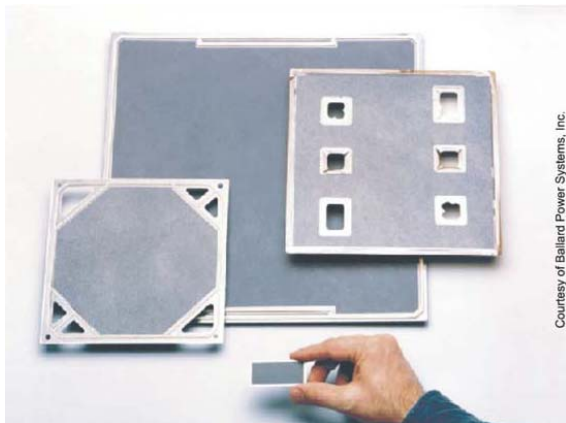
Elektrody

Elektrody zprostředkovávají přechod mezi deskami s rozvodnými kanálky (Flow Field Plates) a elektrolytem. Musí umožnit průnik vlhkým plynům, poskytnout reakční povrch v místě styku s elektrolytem, musí být vodivé pro volné elektrony, jež protékají od anody ke katodě, a musí být zkonstruovány ze vzájemně slučitelných materiálů. Z tohoto důvodu se obvykle používá papír s uhlíkovými vlákny, poněvadž je porézní, hydrofobní (nesmáčenlivý), vodivý a nekorodující. Materiál elektrod je velmi tenký v důsledku maximalizace (vystupňování) množství dopravovaného plynu a vody.

Katalyzátor se přidává na povrch každé elektrody, na stranu elektrolytu, za účelem nárůstu rychlosti průběhu chemické reakce. Katalyzátor podporuje chemickou reakci, aniž by byl během této reakce spotřebováván. Z tohoto důvodu se obvykle používá platina, neboť vykazuje vysokou elektro-katalytickou činnost, chemickou stabilitu a elektrickou vodivost. Platina je velmi drahá, takže její množství (známé jako *katalyzátorové náklady*) ovlivňuje cenu palivového článku. Konstrukteři palivových článků usilují o minimalizaci množství použité platiny za současného zachování výkonu palivového článku.

Elektrolyt

Tuhý polymerický elektrolyt je základní rozeznávací charakteristikou palivových článků s protonovými membránami. Elektrolyt tvoří tenká membrána z plastového filmu, jejíž tloušťka je obvykle od 50 do 175 μm (mikronů). Tyto membrány se skládají z fluorem dotovaných siřičitanových kyselin, které stejně jako tetrafluorované fluoro-uhlíkové polymery mají řetězec končící zbytkem kyseliny siřičité ($-\text{SO}_3^{2-}$). Palivové články s protonovými membránami používají totiž kyselý elektrolyt stejně jako palivové články s elektrolytem na bázi kyseliny fosforečné.



Obrázek 2-13: Membránová uskupení palivových článků typu PEM (MEA – Membrane Electrode Assembly)

Všechny kyselé pevné elektrolyty vyžadují přítomnost molekul vody pro vodivost vodíkových iontů (protonů), poněvadž vodíkové ionty se pohybují společně s molekulami vody v průběhu výměnné iontové reakce. Podíl vody k vodíkovým iontům u efektivní vodivosti je obvykle okolo 3:1. Z tohoto důvodu musí být plyny v kontaktu s membránou nasycené vodou pro lepší funkci palivového článku.



Obrázek 2-14: Tuhá elektrolytická membrána pro palivové články typu PEM kanadské firmy Ballard.

Na molekulární úrovni má polymer trubicovitou strukturu, ve které jsou skupiny siřičitanových kyselin na vnitřním povrchu trubic. Tyto skupiny poskytují hydrofilní (mají přichylnost k vodě, lehce smáčitelné) potrubí pro vedení vody. Vnější části trubic jsou

z hydrofobního fluorovaného materiálu. Trubkovité struktury se scvrkávají a přeskupují s poklesy obsahu vody. Při stlačování (zužování) těchto trubek během dehydratace rapidně klesá vodivost, což vede k nárůstu odporu kontaktu mezi membránou a elektrodou. To může vést až k prasklinám a dírám v membráně.

Množství membrán, jako je např. Nafion (firmy Dupont či Dow Chemical Company), je již komerčně dostupných. Výrobci palivových článků typu Ballard Power Systems mají již dnes vyvinuty patentované typy membrán.

Všechny elektrolyty musí vykazovat základní vlastnosti, jimiž jsou: vodič protonů, elektronový izolant (nejsou schopny vést elektrony) a separátor plynů. Výrobci se také snaží produkovat membrány, které mají odpovídající mechanickou pevnost, rozměrovou stálost (odolnost vůči vyboulení), vysokou iontovou vodivost, nízkou atomovou hmotnost (váha polymeru vztažená k množství kyselých zbytků (acid sites)) a jsou snadno zhotovitelné. Do jisté míry je možné mechanickou a rozměrovou stálost polymeru zajistit jeho včleněním do membránového uskupení, jež poskytne podpůrnou strukturu.

Bipolární desky (Bipolar Plates, v současnosti spíše Flow Field Plates)

Bipolární desky rozvádějí palivo a okysličovadlo na obou vnějších stranách membránového uskupení. Každá z těchto desek obsahuje kanálky serpentinového tvaru, které maximalizují kontakt plynu s membránovým uspořádáním. Specifický tvar kanálků pro plyn je kritický pro homogenní výrobu elektrické energie, stálý výkon článku a správnou funkci vodního hospodářství článku. Tvary bipolárních desek jsou vyráběny v závislosti na použití palivových článků.

Každá deska musí být elektricky vodivá. Proud vznikající během elektrochemické reakce může téci z jednoho článku do druhého až k postranním deskám, ze kterých je elektrická energie odebírána do vnějšího elektrického obvodu.

Desky se obvykle vyrábějí z grafitu (uhlíku), přičemž kanálky jsou vyrobeny technologií obrábění nebo lisování. Grafit se upřednostňuje jako materiál pro svou vynikající vodivost, nízkou kontaminaci a relativně nízké náklady.

Chladicí desky, umístěné mezi jednotlivými palivovými články, nejsou samostatné, ale jsou obvykle začleněny do bipolárních desek. Kanálky pro chladivo jsou navrženy v souladu s efektivním tepelným hospodářstvím.

Bipolární a chladicí desky, včetně plynových vstupů a vstupů chladicího média, zásobují palivový článek palivem, okysličovadlem a chladivem. Těsnění mezi grafitovými deskami zajišťuje, aby nedošlo k vzájemnému promísení těchto médií.

Zvlhčovače

Musíme brát na zřetel potřebu zvlhčování reakčních plynů v palivových článcích. Bez potřebného zvlhčení nedosáhneme požadované iontové vodivosti a může dojít ke zničení palivového článku.

Množství vody, které dokáže plyn pojmout, je výrazně závislé na teplotě při zvlhčování – zejména při nízkých tlacích. Teplejší plyny jsou schopny pojmout více vody než plyny studené.

Cílem zvlhčování je nasytit reakční plyny co největším množstvím vodních par. Plyny musí být zvlhčovány při provozní teplotě palivového článku (v blízkosti, jež je dána teplotou chladicího média). Při zvlhčování za vyšších teplot může část vodních par (v důsledku poklesu teploty při vstupu do palivového článku) v palivovém článku kondenzovat.





Obrázek 2-15: Bipolární deska (Flow Field Pleates) palivového článku typu PEM.

Vnitřní (interní) zvlhčovače se skládají z přidavných sériích grafitových desek začleněných do palivového článku. Tímto dochází k rozdělení bloku palivového článku na aktivní část (sekci), která obsahuje palivové články, a neaktivní část, jež obsahuje desky zvlhčovače. Desky zvlhčovače jsou obdobné bipolárním deskám a využívají se k rozvodu plynu a vody po **hydrofilní membráně**. Voda se přemísťuje přes membránu a sytí omývací plyn. Membrány tohoto typu jsou již komerčně dostupné.

Vnitřní zvlhčovače odebírají vodu přímo z chladicího okruhu (z proudu chladicího média) a vyústějí v jednoduchý integrovaný systém s dobře propojenými teplotními charakteristikami. Avšak toto uspořádání předem vylučuje využití jiného chladicího média než čisté vody. Čistá voda navíc zhoršuje problémy při startu palivového článku, neboť při nízkých teplotách může dojít k jejímu zamrznutí. Kromě toho vede zakomponování zvlhčovače do palivového článku k nárůstu rozměrů palivového článku a komplikuje jeho opravy, neboť obě části musí být opravovány současně.



Obrázek 2-16: Skládání palivového článku typu PEM.

Vnější zvlhčovače se nejčastěji navrhují jako **membránové** či **kontaktní**. Membránové jsou založeny na obdobném principu jako vnitřní zvlhčovače, avšak jsou umístěny odděleně. Kontaktní zvlhčovače využívají principu rozprašování zvlhčovací vody na horký povrch či do komory s velkou povrchovou plochou, kterou protéká jeden z reagujících plynů. Voda se potom odpařuje přímo do plynu a způsobuje jeho nasycení.

Vnější zvlhčovače mohou odebírat vodu z chladicího okruhu nebo mohou být vybaveny samostatným vodním okruhem. Výhody a nevýhody pro případ odběru vody z okruhu chladicího média jsou stejné jako u vnitřních zvlhčovačů. V případě zvlhčovače se samostatným vodním okruhem může být jako chladiivo použito médium s vyššími nízkoteplotními charakteristikami než má voda, čímž se však stane vzájemná vazba mezi teplotou zvlhčovače a palivového článku daleko komplikovanější. Bez ohledu na zdroj vody vede využívání vnějšího zvlhčovače k nutnosti použití samostatných součástí, které jsou pravděpodobně rozměrnější a také mohutnější, zvláště v případě kontaktního zvlhčovače.

2.3.2 Palivový článek typu PEM



Obrázek 2-17: Palivový článek typu PEM firmy Ballard Mk900. Tento článek je schopen vyrábět 80 kW energie.

Účinnost

Účinnost palivového článku je obvykle považována za jednu ze základních výhod této technologie. Ačkoliv musíme být schopni rozlišit mezi účinností samotného palivového článku a účinností celého systému.

Účinnost palivového článku

Účinností palivového článku je podrobně rozebrána v kapitole 3.1, přičemž výsledný vztah pro výpočet účinnosti palivového článku je uveden v části 3.1.4 “*Účinnost a napětí palivového článku*”.

Účinnost systému palivového článku

Účinnost systému palivového článku je spojená s celkovým výkonem zdroje s palivovými články.

Palivový článek může být provozován pouze v případě, pokud je dodáván stlačený vzduch a vodík a pokud jím protéká chladicí médium. Prakticky řečeno, systém palivového článku potřebuje určitá přídavná zařízení pro regulaci toků plynů a kapalin, pro promazávání jednotlivých přídavných zařízení a další doplňková provozní zařízení pro řízení elektrického a tepelného výstupu, zařízení pro kontrolu a řízení celého výrobního procesu. Některé systémy obsahují reformery pro zpracování paliva. Všechna tato zařízení představují ztráty, a tedy snižují celkovou účinnost systému ve vztahu k jeho teoretické maximální hodnotě.

Aby naše srovnání účinností výrobního systému palivového článku s ostatními konvenčními systémy bylo vypovídající, musí být každý zdroj popsán odpovídajícím (shodným) způsobem. Při srovnávání zdroje s palivovými články s motory s vnitřním spalováním v automobilových aplikacích je vhodné definovat oba systémy jako zařízení, do kterých vstupuje palivo a vzduch, a která dodávají mechanický výkon, jenž definujeme ve vztahu ke hřídeli. Dále palivo dodávané z nádrže, ať už v plynném či kapalném skupenství, musí být po pročištění (po absolvování procesu zpracování) uskladněno. Oba systémy stlačují atmosférický vzduch. Motory s vnitřním spalováním využívají kinetické energie pístu, avšak ve zdroji s palivovými články musí být použit externí kompresor. Motory s vnitřním spalováním předávají mechanickou energii přímo hřídeli, zatímco zdroje s palivovými články používají střídač a elektrický motor. Oba systémy předávají do okolí odpadní teplo. K tomuto účelu využívají čerpadlo chladicí vody, radiátor a další zařízení pro hospodaření s teplem. Oba systémy zásobují rovnocenné přídavné zátěže vozidla.

Celková účinnost motorů s vnitřním spalováním se často cituje mezi 15 a 25 %. Tyto hodnoty reprezentují výstupní účinnost na kolech vozidla. Účinnosti na výstupu setrvačníku jsou obvykle mezi 30 a 35 %. V případě diesellových motorů jsou dokonce ještě vyšší.

V případě zdroje s palivovými články provozovaného na čistý vodík je účinnost systému pro výstup na setrvačníku stručně rozebrána v následujícím přehledu:

účinnost palivového článku	0 až 50 %,
stlačení vzduchu	95 % (85 % při uvažování energie brutto),
účinnost střídače	95 %,
účinnost elektrického motoru	97 %.

Vynásobením všech těchto hodnot dostáváme celkovou účinnost systému přibližně 31 až 39 %.

Jestliže navíc systém palivového článku využívá reformer, potom celková účinnost systému klesá v důsledku účinnosti reformeru mezi 65 a 75 % (v závislosti na typu reformeru) k hodnotám mezi 20 a 29 %.

Daleko obtížnějším případem je vyčíslit efektivnost celkové váhy systému. Systémy s palivovými články (včetně uskladnění paliva) jsou mnohem těžší než systémy motorů s vnitřním spalováním se srovnatelným výkonem a dojezdem, a proto využívají pro stejnou trasu větší množství energie.

Elektrické baterie mají elektrochemickou účinnost srovnatelnou s palivovými články. V případě použití baterie jako zdroje pro pohon automobilů je potřeba automobil vybavit měničem (střídačem) a elektrickým motorem, ačkoliv nepotřebujeme stlačený vzduch, složitý

chladicí systém či reformer. Baterie jsou ve smyslu uskladnění energie těžší než palivové články, ačkoliv tento nepoměr je poněkud vyvážen eliminováním ostatních součástí systému.

Pokud půjdeme v našich úvahách ještě dále, potom nezbytnou součástí výpočtu celkové účinnosti systému je účinnost zdroje paliva. U motorů s vnitřním spalováním je tento prvek představován čištěním uhlovodíkového paliva. V případě palivových článků zahrnuje tento prvek výrobu vodíku z fosilních paliv či elektrolyzou vody, anebo zpracování paliva, jako např. metanol, pomocí palubního reformeru. Systém baterie musíme vybavit zdrojem elektrické energie pro dobíjení.

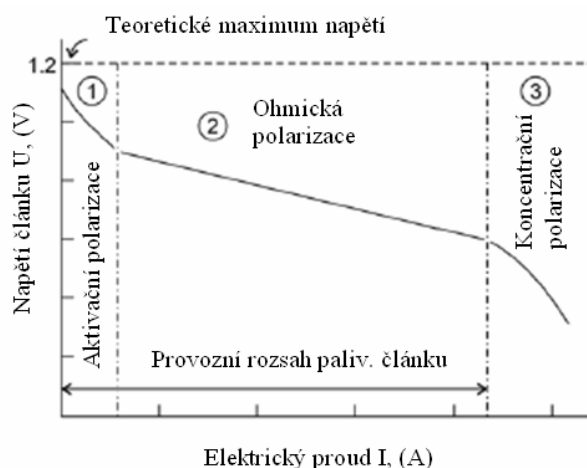
Analýza všech těchto faktorů je složitá a závisí na zdroji paliva, na obtížnosti metody jeho zpracování, uskladnění a dopravy, a na spoustě dalších faktorů, jako např. energie potřebná pro stlačení či zkapalnění paliva v závislosti na požadavku jeho formy pro zpracování. Tyto faktory výrazně ovlivňují celkovou cenu paliva. Při výpočtu celkové ceny (hodnoty) paliva bychom měli uvažovat též příspěvek k dlouhodobému znečištění prostředí.

Polarizační charakteristiky (U-I charakteristiky)

V ideálním případě by na elektrickém výstupu palivového článku bylo při jakémkoliv provozním proudu ideální teoreticky stanovené napětí, tedy 1,18 V. Ve skutečnosti dosahují palivové články svého nejvyššího výstupního napětí při stavu naprázdno (bez zatížení). S rostoucím proudem procházejícím článkem napětí článku klesá. Tento jev je znám jako polarizace článku a je představován polarizační křivkou, již vidíme na obrázku 2-18.

Polarizační křivka znázorňuje závislost napětí článku na jeho proudu. Velikost proudu je závislá na velikosti elektrické zátěže, která je připojena k palivovému článku. Polarizační křivka ve své podstatě ukazuje elektrochemickou účinnost palivového článku při jeho zatížení příslušným provozním proudem, pokud budeme uvažovat, že účinnost je rovna podílu skutečného napětí článku k teoreticky stanovenému maximu napětí článku, tedy 1,18 V.

Pozn.: Konstrukteři palivových článků často využívají spíše velikost proudové hustoty než velikost proudu, neboť ta charakterizuje výkon článku. Proudová hustota je počítána jako velikost proudu článku vydělená velikostí aktivní plochy palivového článku v jednotkách $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Proudová hustota vyjadřuje, jak účinně je materiál MEA využit. Vysoká hodnota proudové hustoty nám vyjadřuje větší využití MEA než nízká hodnota.



Obrázek 2-18: Typická polarizační křivka palivového článku typu PEM

Baterie mají polarizační křivku velice podobnou polarizační křivce palivových článků. Jak baterie, tak i palivové články vykazují vynikající parametry při částečném zatížení. Jejich napětí narůstá s poklesem zatížení. V případě motorů s vnitřním spalováním je tomu naopak. Nejvyšší účinnost mají motory s vnitřním spalováním při jmenovitém zatížení a s poklesem zatížení vykazují rapidní pokles účinnosti.

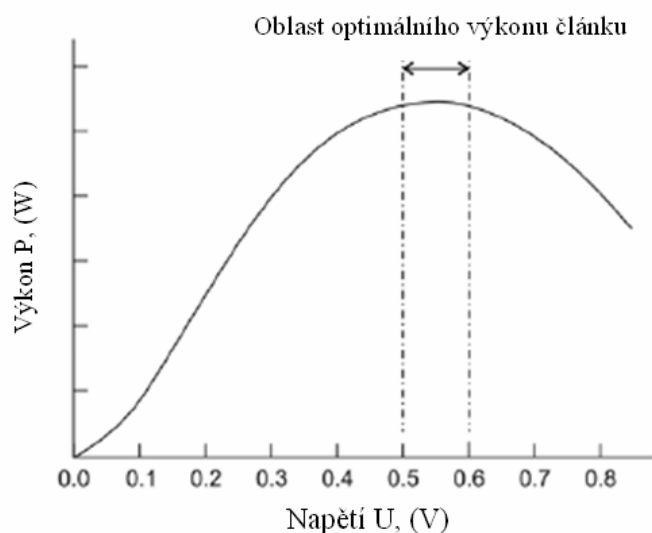
Polarizace je způsobena chemickými a fyzikálními činiteli vznikajícími v důsledku různých vlastností technologie palivového článku. Tito činitelé limitují proces reakce při průchodu proudu článkem. Tito činitelé a jejich vliv na tvar polarizační křivky jsou podrobně rozebrány v kapitole 3.2 “*Pracovní napětí palivového článku*”. Existují tři základní (oblasti) ovlivňující celkovou polarizaci:

- aktivační polarizace,
- ohmická polarizace (či rezistenční polarizace),
- koncentrační polarizace.

Odchylka napětí článku od ideálního napětí je přímým důsledkem přímého působení všech těchto činitelů společně.

Výkonová charakteristika

Elektrický výkon je výsledkem existence napětí a proudu v jednom obvodu ($P = U \cdot I$). Protože polarizační křivka palivového článku vykazuje vztah mezi napětím a proudem článku za všech provozních stavů, můžeme ji použít pro sestavení odpovídající výkonové křivky. Okamžitá hodnota výkonu článku je v jakémkoliv bodě křivky graficky charakterizována jako plocha obdélníku, jehož jeden roh se dotýká křivky a druhý je umístěn v počátku soustavy souřadnic. Výkonová charakteristika PEM článku je znázorněna na obrázku 2-19.



Obrázek 2-19: Typická výkonová křivka palivového článku typu PEM.

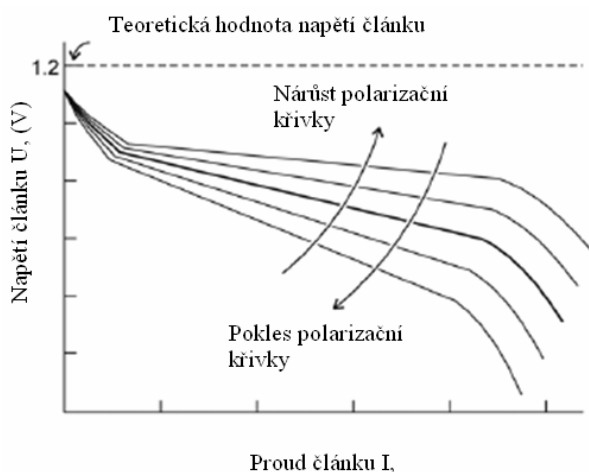
Maximální výkon je u skutečného palivového článku dosahován při velikosti napětí mezi 0,5 a 0,6 V, což odpovídá relativně vysokému proudu 700 až 800 mA · cm⁻². Nejvyšší hodnotu křivka dosáhne v okamžiku, kdy vnitřní rezistance článku je rovna elektrické rezistanci vnějšího

obvodu. Protože účinnost článku klesá s narůstajícím napětím, musí dojít ke kompromisu mezi vysokým výkonem a vysokou účinností. Konstrukteři systému palivových článků musí vybrat požadovanou provozní oblast v závislosti na tom, jestli je pro danou aplikaci důležitější výkon článku či jeho účinnost. Není vhodné provozovat článek mimo optimální oblast, neboť mimo optimální oblast dochází k výraznému poklesu výkonu článku.

Pozn.: Konstrukteři palivových článků určují celkovou účinnost palivového článku v souvislosti s **objemovou výkonovou hustotou**. Ta se vypočte jako maximální výkon článku vydělený jeho fyzickým objemem a udává se v jednotkách W/l. Vysoká výkonová hustota vyjadřuje, že i z malé jednotky (palivového článku) je možné získat velký výstupní výkon. Výkonová hustota moderních palivových článků typu PEM dosahuje 1 350 W/l. Před deseti lety byla její hodnota přibližně 90 W/l.

Účinek tlaku a teploty na výkon palivového článku

Tvar polarizační křivky závisí na provozní teplotě a tlaku článku. Obecně vzato, skupina polarizačních křivek udává obalovou křivku výkonu článku v celé provozní oblasti.



Obrázek 2-20: Variace polarizační křivky změnou jistých parametrů.

Jakákoliv změna parametru, která způsobí vzrůst polarizační křivky, a tím i navýšení výkonu či elektrochemické účinnosti článku, je prospěšná. Opak je také možný.

Pozn.: Polarizační křivka palivového článku má tendenci klesat v souvislosti s rostoucí dobou provozu článku.

Tlak

Polarizační křivky palivového článku se obvykle zvyšují se vzrůstajícím provozním tlakem a naopak. Důvodem je úměra mezi rychlostí chemické reakce a dílčím tlakem vodíku a kyslíku. (Každý plyn během míšení plynů přispívá svým tlakem – celkový tlak je určen součtem těchto jednotlivých tlaků). A tak vliv narůstajícího tlaku je nejnápadnější v případě použití zředěného okysličovadla (vzduch) či zředěného paliva (reformát). Vyšší tlak v podstatě pomáhá „tlačit“ vodík a kyslík k místu kontaktu s elektrolytem. Tato citlivost na tlak je vyšší při vyšších proudech.

Přestože nárůst tlaku podporuje elektrochemickou reakci, dochází současně k výskytu problémů, které je nutné řešit. „Flow-fieldové“ desky palivového článku pracují lépe při nižším tlaku, neboť při nižším tlaku vykazují menší tlakové ztráty vyvolané tokem plynu. Těsnění palivového článku pracují pod menším přídavným namáháním. Navíc je zapotřebí použít přídavnou kompresi vzduchu, jež spotřebuje výrazné množství vyrobené energie. I další součásti systému musí být přestavěny (nárůst rozměrů a tím i ceny) v důsledku nárůstu tlaku systému.

V důsledku nárůst tlaku současně způsobuje pokles jak účinnosti článku, tak i celkové účinnosti systému. Vzhledem k výše uvedeným činitelům nejsou palivové články typu PEM obvykle provozovány s tlaky vyššími než několik atmosfér.

Pozn.: Využívání čistého paliva (např. vodík) či okysličovadla (kyslík) způsobuje nárůst polarizační křivky článku. Zde se výrazně projeví vliv tlaku plynu, kdy v důsledku nepřítomnosti dalšího plynu je veškerý dostupný tlak určen k “zatlačení” vodíku a kyslíku na kontakt s elektrolytem. Nevznikají tedy žádné přídavné ztráty v důsledku tlakování nereagujících plynů.

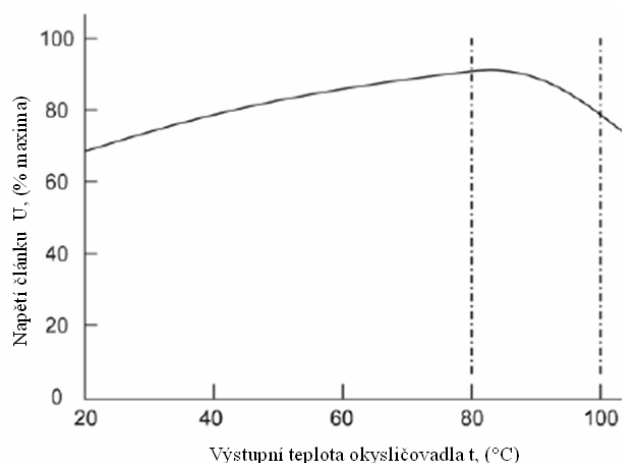
Teplota

Polarizační křivka palivového článku narůstá se zvyšováním provozní teploty a naopak. Důvodem je urychlení přenosu hmoty uvnitř palivového článku a také celkový pokles rezistence článku (se vzrůstem teploty klesá elektronová vodivost v kovech a narůstá iontová vodivost) při nárůstu teploty. Dohromady tyto vlivy urychlují průběh reakce.

Avšak hromadění produktové vody v proudu okysličovadla limituje provozní teplotu článku na hodnotu 100 °C (212 °F). Při této teplotě se voda dostává do varu a vznikající pára kriticky snižuje tlak kyslíku, čímž dochází k drastickému snížení výkonu článku v důsledku nedostatku kyslíku. Tím může dojít ke zničení palivového článku či k poklesu jeho životnosti.

Vyšších provozních teplot článku můžeme dosáhnout v případě provozování článku s vyššími tlaky, neboť nárůstem tlaku dochází ke zvýšení bodu varu vody. Avšak tento vliv je nepatrný při provozních tlacích skutečných palivových článků typu PEM. Hlavní vliv spočívá v nárůstu napětí palivového článku s rostoucí teplotou až do okamžiku, kdy teplota článku dosáhne bodu varu vody, od kterého dochází dále k poklesu (úpadku) napětí. Optimální teplota palivového článku je okolo 80 °C (175 °F), kdy mezi sebou balancují oba vlivy (teplota a tlak), jak je ukázáno na obrázku 2-21. Obvyklá provozní teplota palivových článků typu PEM je mezi 70 a 90 °C (158 a 194 °F).

Stejně jako je tomu u vyšších tlaků, také zvýšení teploty má vliv na všechny části systému, v důsledku čehož musejí být některé z nich znovu navrženy.



Obrázek 2-21: Vliv teploty na napětí palivového článku.

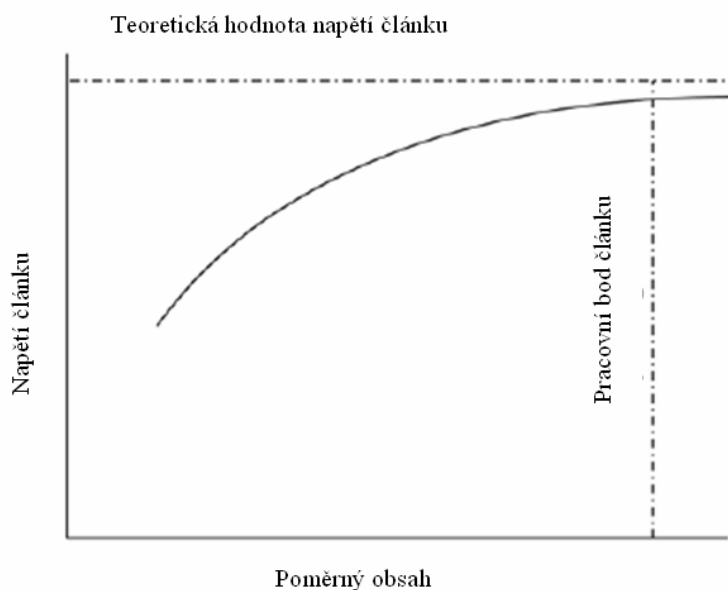
Stechiometrické vlivy (vliv zastoupení využívané látky na celkovém množství vstupující látky).

Polarizační křivka palivového článku roste s nárůstem poměrného zastoupení reakčních plynů v látce a naopak. Důvodem pro tento jev je navýšení poměrného obsahu látky, čímž vzrůstá šance, že počet vodíkových a kyslíkových molekul bude dostačující pro reakci. Nedostačující poměr připraví palivový článek o reaktanty (zapříčiní nedostatek reaktantů) a může způsobit trvalé zničení článku.

Poměrný obsah (zastoupení) látky stanovíme jako podíl množství (molekul) plynu skutečně přítomného vztažený k množství plynu, kterého je zapotřebí k dokončení reakce. Tento popis se jeví lepší než definice poměrné hmotnosti, kde hustoty jsou vyjádřeny vzhledem ke vztažné látce (hmotě). Látka s poměrným obsahem 1,0 tedy poskytuje přesný počet molekul plynu, který je teoreticky nutný k dokončení reakce. Hodnoty větší jak 1,0 představují nadbytek a menší jak 1,0 zase nedostatek molekul plynu požadovaných pro reakci. Poměrný obsah 2,0 poskytuje přesně dvojnásobné množství molekul plynu, než je požadováno pro reakci.

Se vzrůstem poměrného obsahu využitelného plynu se napětí palivového článku asymptoticky přibližuje k maximálnímu napětí, jak je ukázáno na obrázku 2-22. Skutečné palivové články pracují při jmenovitém zatížení s poměrným obsahem vodíku okolo 1,4 a vzduchu přibližně 2,0. Navýšení množství využitelného plynu navíc poskytuje další výhody. Vyšší poměrný obsah využitelného plynu je požadován při práci článku s nižším výkonem.

Pozn.: Poměrný obsah (zastoupení) využitelného plynu poskytuje základní metodu srovnání využití plynu pro různá zařízení pro přeměnu energie. Např.: parní elektrárny obvykle pracují s poměrným obsahem využitelného plynu okolo 4,0; v případě naftových elektrických generátorů je to 7,0.



Obrázek 2-22: Vliv poměrného obsahu využitelného plynu na napětí palivového článku.

Vliv vlhkosti

Pro provoz palivového článku typu PEM musí být proud plynu dostatečně zvlhčován, neboť zvlhčování membrány článku probíhá prostřednictvím molekul vody, které jsou unášeny vodíkovými ionty během výměnné iontové reakce.

Nedostatečné zvlhčování vede k dehydrataci membrány, což může vyústit v její popraskání a perforaci. Výsledkem je chemický zkrat, místní promíšení plynů, lokální ohřev a možnost vzniku požáru.

Naopak, nadbytek zvlhčovací vody vede ke kondenzaci a k ucpání kanálků ve bipolárních deskách. To může vyústit v jev známý jako **reverzní článek**, kdy postižený článek vyrábí buď nulové, nebo negativní napětí. Jestliže se vyskytne dostatečné množství článků s negativním napětím, postižený článek (Stack) se začne chovat jako elektrolyzátor. Dochází k produkci velkého množství tepla, což může eventuálně článek zničit. Z tohoto důvodu jsou palivové články vybaveny monitorovacím systémem, který je schopen určit reverzní článek dříve, než dojde k jeho zničení.

Vlhkost se obvykle měří jako „relativní vlhkost“. Relativní z důvodu závislosti na tlaku a teplotě plynu. Pokud plyn absorbuje takové množství vody, jak je to jen fyzicky možné při určitém tlaku a teplotě, potom říkáme, že došlo k jeho nasycení a má relativní vlhkost 100 %. Pokud se následně tento nasycený plyn ohřeje (bez další dodávky vody), relativní vlhkost poklesne (nárůst teploty o jeden stupeň Celsia způsobí pokles relativní vlhkosti přibližně o 4 %). Jestliže je plyn ochlazen, část vody zkondenzuje a plyn zůstane i při nové teplotě nasycen.

Palivové články pracují obvykle při stavu nasycení nebo v jeho blízkosti, čehož se dosahuje při provozní teplotě palivového článku (určená jako teplota chladiwa palivového článku). Díky tomu můžeme využít maximální možné množství vody za současného zabránění zahlcení článku.

Využití vody jako zvlhčovacího média účinně limituje provozní a uskladňovací teplotu palivového článku na hodnoty mezi 0 a 100 °C (32 a 212 °F). Mimo tyto meze voda buď zamrzne, nebo přechází do varu.

Dále musíme uvažovat, že voda ve zvlhčovači musí zůstat nevodivá. Selhání (vodivost) by mohlo způsobit zkraty či korozní proudy uvnitř palivového článku. Voda se stává vodivá při absorbování iontů z okolí. Abychom eliminovali tyto ionty, musí voda plynule protékat skrze **deionizační filtr**.

Vliv všech výše zmíněných činitelů (s výjimkou vlhkosti) na provozní napětí palivového článku, je popsán prostřednictvím matematických vztahů v kapitole 3.1 “Účinnost a napětí naprázdno palivového článku” a v kapitole 3.2 “Pracovní napětí palivového článku”

2.3.3 Systém palivových článků

Blok palivového článku (Stack) je jednotka pro přeměnu energie v systému palivového článku. Avšak celý zdroj s palivovými články se skládá z množství jednotlivých subsystémů pro řízení a regulaci provozu palivového článku. Pomocné subsystémy jsou požadovány pro systém chlazení článku, pro dopravu a zvlhčování reaktantů, vyvedení elektrického výkonu článku, monitorování a řízení provozu, stejně jako pro uskladnění paliva (případně i okysličovadla).

Účinnostní charakteristiky palivového článku v porovnání s ostatními systémy výroby elektrické energie jsou zobrazeny na obrázku 2-1. Systémy palivových článků mají vyšší tepelné účinnosti, zvláště ty s malými rozměry či středním zatížením. Právě účinnostní charakteristika poskytuje hlavní popud pro současný vývoj palivových článků. Zdroje s palivovými články jsou schopné provozu s reformovanými fosilními palivy, jakými jsou metanol či zemní plyn. Zdokonalená tepelná účinnost palivového článku, ve srovnání s ostatními zdroji elektrické energie poháněnými fosilními palivy, poskytuje dvě základní výhody – snížení spotřeby (a tím snížení souvisejících nákladů na palivo) a snížení znečišťování okolního prostředí.

Konfigurace, provozní charakteristiky a celková systémová účinnost zdrojů s palivovými články se určuje především výběrem vhodného paliva a okysličovadla. Nejeefektivnější konfigurace zdrojů je založena na čistých reaktantech - vodíku a kyslíku. Avšak pro většinu aplikací je uskladnění čistého vodíku a kyslíku nepraktické, a proto se hledají různé alternativy. Například vzduch se obvykle u systémů s palivovými články typu PEM využívá jako okysličovadlo, pokud je to možné. Účinnost palivového článku je snížena v porovnání s provozem s čistým kyslíkem a znevýhodnění je ještě umocněno potřebou stlačování vzduchu.

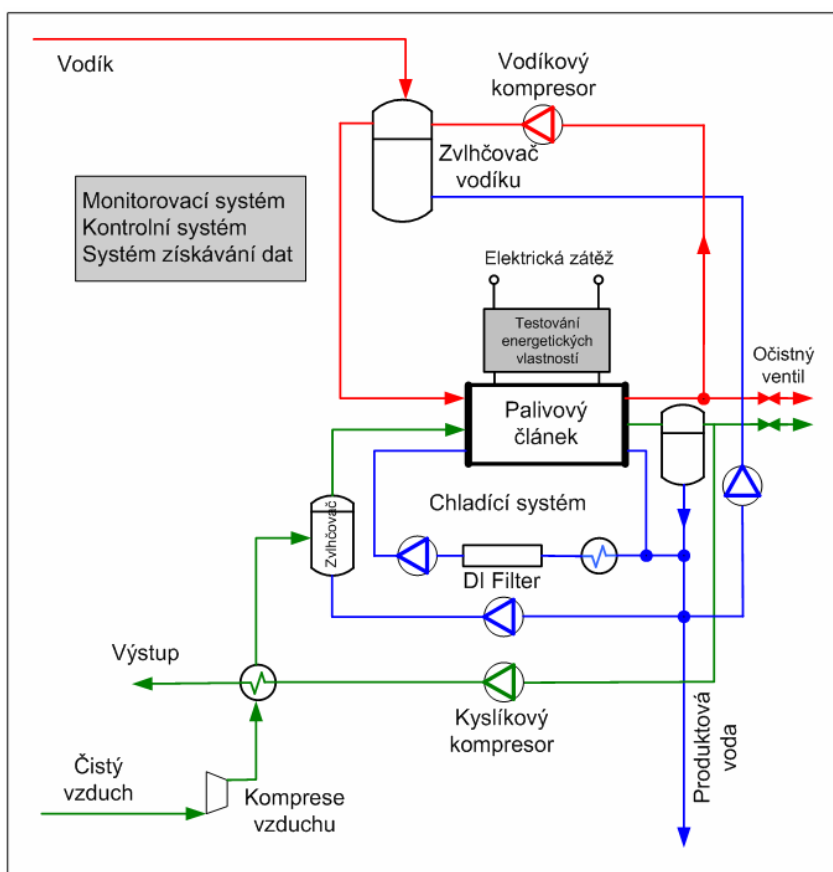
Tato znevýhodnění jsou také větší než kompenzace provedená přemístěním uskladnění okysličovadla ven ze zdroje. Pro určité aplikace je uskladnění čistého vodíku nepraktické v důsledku jeho nízké uskladňovací hustoty a nedostatečné infrastruktury. Tekutá paliva, jako je metanol, nafta a petrolej mohou být reformovány na plyny bohaté na vodík, které jsou využity pro provoz palivového článku. Zemní plyn, pokud je dostupný, může být také využit v systému palivových článků. Reforming však snižuje celkovou účinnost systému a zapříčiňuje i nárůst rozměrů zdroje.

Systémy vodík/vzduch

Suchozemské systémy s palivovými články (pro auta, autobusy či stacionární zdroje) používají obvykle jako okysličovadlo stlačený vzduch. Jako palivo může být použita jakýkoliv z výše zmiňovaných látek, avšak čistý vodík je nejjednodušší a nejúčinnější pro tyto podmínky. Vodík jako palivo trpí relativně nízkou objemovou a hmotnostní hustotou uskladnění energie ve srovnání s tekutými palivy, jež jsou v současnosti využívány. Kromě toho, není zde vybudována dostatečná infrastruktura pro vstup vodíku na světový trh s energií. Dopravní prostředky, jako

přepravní autobusy a taxi, nabízejí dobrý a časově velmi blízký obchod pro systémy s palivovými články zpracovávajícími vodík.

Zjednodušené schéma zdroje na bázi palivových článků typu PEM, spotřebovávající vodík a vzduch, je vyobrazeno na obrázku 2-23. Vodík je dopravován z uskladňovacích zásobníků, z tlakových lahví s vodíkem v plynném skupenství, z kryogenních dewarových lahví s vodíkem v kapalném skupenství či z lahví s hydridem kovu, v nichž je vodík vázán chemicky. Vodík je zvlhčen a dodáván do palivového článku. Plynový kompresor tlakuje vodík, který z článku odchází (poměrný obsah vodíku je přibližně 1,5) jako přebytek paliva a vrací ho zpět do vstupní části okruhu dodávky paliva. Vodíková čistota je jedním z nejdůležitějších požadavků. V důsledku toho musí být systém velmi dobře uzavřen. Navíc bývá v systému anody instalován odvodušňovací ventil, jenž slouží k periodickému odvodu nečistot, které se nacházejí ve vodíkovém zásobníku. Okolní vzduch je filtrován, stlačen, zvlhčen a dodán do palivového článku. Kondenzátor odvádí produktovou vodu z výstupu vzduchu a rekuperační tepelný výměník ohřívá proud vstupního vzduchu. Výše popsaný systém je obvykle provozován s tlakem okolo 2 barů (30 psi). Uzavřená smyčka chladicího okruhu je zaměstnávána udržováním provozní teploty článku okolo 80 °C. Kondenzátor (zásobník, sběrač) produktové vody a zvlhčovač reaktantů se začleňuje do chladicího systému, jak ukazuje obrázek 2-23. Za účelem udržení hladiny čistoty vody je instalován v systému chladicí vody deionizační filtr. Článek je dokonale izolován, abychom se vyhnuli průsakům vody ven z článku a abychom zabránili kontaminaci membrány prostřednictvím nechtěných iontů.



Obrázek 2-23: Zjednodušené schéma zdroje s palivovými články typu PEM pracující s vodíkem a vzduchem.

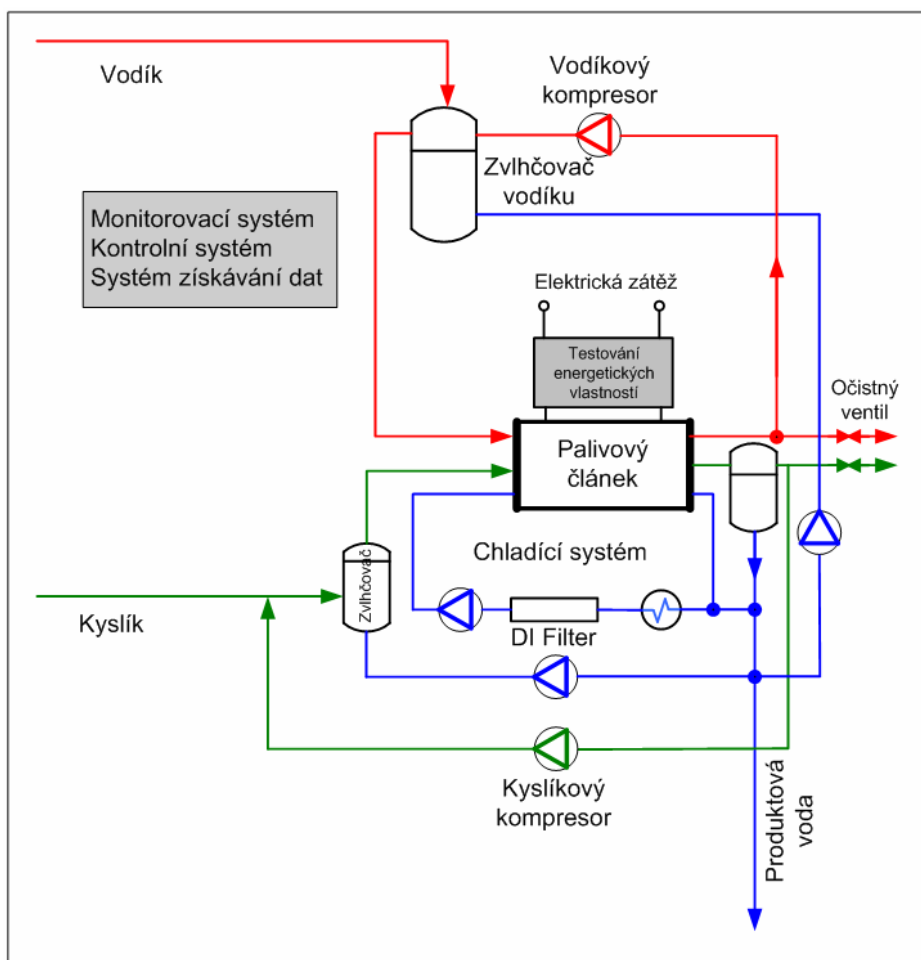
Na elektrickém výstupu palivového článku je neregulované DC napětí. Mělo by se provádět testování zátěže, aby byly zajištěny dobré elektrické podmínky pro předpokládanou zátěž.

Systém vodík/kyslík

V aplikacích, kde není dostupný okolní vzduch, jako je vesmír či podmořské prostředí, může být pro provoz palivového článku jako oksyličovadlo použit čistý kyslík. V těchto případech musí být kyslík uskladněn na palubě dopravního prostředku jako stlačený plyn či jako kryogenní tekutina (ochlazen pod teplotu $-182,97\text{ }^{\circ}\text{C}$, tj. $90,18\text{ K}$), zabírající určitý objem a hmotnost celkového energetického systému. Palivové články vykazují větší výkon, větší napětí článku a celkovou účinnost v případě, že zpracovávají čistý kyslík místo vzduchu. Také odstraněním zařízení ke stlačování vzduchu dochází v systému provozovaném na čistý kyslík k poklesu hlučnosti a parazitických ztrát.

Obrázek 2-24 znázorňuje typický zdroj s palivovými články typu PEM pracující s čistým vodíkem a kyslíkem. Je v podstatě stejný jako v případě systému se vzduchem. Avšak u tohoto systému jsou toky obou reaktantů cirkulovány skrz palivový článek, využívajíce přitom kompresory pro opětovné natlakování přebytků plynů na provozní tlak. Jestliže jsou z uskladňovacích zásobníků reaktantů dostupné vhodné dopravní tlaky, mohou být kompresory nahrazeny čerpadly, čímž dojde k eliminaci parazitních ztrát spojených s cirkulací plynu.

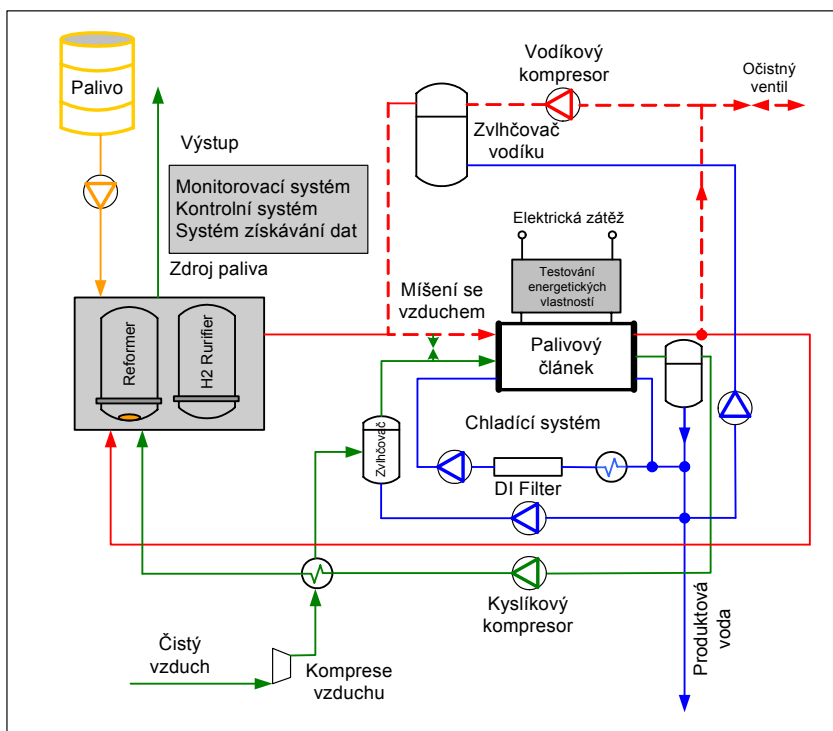
Systémy těchto palivových článků jsou obvykle konstruovány pro provoz v uzavřeném prostředí a mohou být v podstatě provozovány jako samostatné uzavřené systémy. V ideálním případě je jediným hmotným produktem zdroje s palivovými články produktová voda. Avšak nečistoty ve vstupním vodíku a kyslíku postupně zvyšují svou koncentraci uvnitř cirkulační smyčky, a proto je nezbytné periodické čištění těchto subsystémů. Inertní části paliva a kyslíku jsou vstřebávány a odváděny prostřednictvím produktové vody palivového článku. Potřeba přídatného čištění je určena požadavkem čistoty u zařízení na uskladnění reaktantů, životností zdroje a provozními podmínkami systému.



Obrázek 2-24: Zjednodušené schéma zdroje s palivovými články typu PEM pracující s vodíkem a kyslíkem.

Systém reformingu

Čistý vodík je nejvhodnější palivo pro systémy s palivovými články typu PEM, snižuje rozměry, zvyšuje jednoduchost a celkovou účinnost zdroje. Avšak nízká uskladňovací hustota čistého vodíku (tekutého, pevného a plynného) může způsobovat určitá omezení, zvláště u dopravních prostředků. Kromě čistého vodíku je možné také extrahování vodíku z určitého paliva obsahujícího vodík (jako např. metanol, nafta a petrolej) pomocí chemického procesu známého pod pojmem reforming. Dodáním tepla a páry (či kyslíku) za přítomnosti katalyzátorů dochází k přeměně paliva na produkt bohatý na vodík. Reforming má několik důležitých dopadů na návrh systému palivového článku. Prvním je produkce oxidů uhlíku, jež musí být ze zdroje vypouštěny. To představuje jednu z nejdůležitějších konstrukčních výzev pro začlenění systému reformingu do uzavřeného provozního prostředí, jakým je vesmírná či podmořská aplikace. Druhým je zapříčinění nárůstu rozměrů, složitosti a nákladů systému palivového článku. Posledním dopadem je neefektivnost reformingu, jež snižuje celkovou účinnost zdroje s palivovými články.



Obrázek 2-25: Zjednodušené schéma palivového článku s integrovaným reformerem.

Integrace zpracování paliva je určována především čistotou produkovaného vodíku. Jestliže zdroj plynu zajistí čistý vodík, potom subsystémy palivového článku zůstávají v podstatě stejné jako v případě zdroje založeného na vodíku. Čistý vodík cirkuluje skrz palivový článek v uzavřené smyčce, přičemž je požadováno jeho periodické čištění prostřednictvím odventilování nechtěných nečistot z palivového okruhu. Na druhou stranu, pokud zdroj paliva dodá vodík ve zředěné podobě s významným množstvím oxidů uhlíku, jež zůstaly po procesu reformingu, potom obvod paliva musí být proveden jako otevřený. V tomto případě je palivo bohaté na vodík dodáváno do palivového článku ve větší míře. Vystupující palivo (stále obsahuje vodík) je využito pro výrobu procesního tepla. Palivové články typu PEM jsou kompatibilní s palivem obsahujícím 30 a více % oxidu uhličitého. Avšak oxid uhelnatý (CO) otravuje platinový katalyzátor, a tudíž jeho obsah na vstupu článku by měl být menší než 10 ppm. Pokud existuje požadavek, musí být na vstupu paliva do článku zamíchán vzduch, čímž dojde ke snížení koncentrace CO ze zdroje paliva. Současně však dochází ke spotřebování části vodíkového paliva za současného snížení účinnosti systému. Při provozování článku se zředěným proudem vodíku jsou navíc snížena provozní napětí palivového článku, což vede k dalšímu snížení celkové účinnosti systému.

3 POHONY S PALIVOVÝMI ČLÁNKY, PALIVOVÉ ČLÁNKY

3.1 Účinnost a napětí naprázdno palivového článku

V této kapitole se budeme věnovat účinnosti palivových článků – jak je definována, počítána a jaké jsou její limity. Energetické úvahy nám podají informaci o napětí palivového článku naprázdno (Open Circuit Voltage – OCV). Sestavené vztahy nám poskytnou také důležité informace o tom, jak jednotliví činitelé, kterými jsou např.: tlak, koncentrace plynu, a teplota, ovlivní napětí.

3.1.1 Energie a Elektromotorická síla vodíkového palivového článku

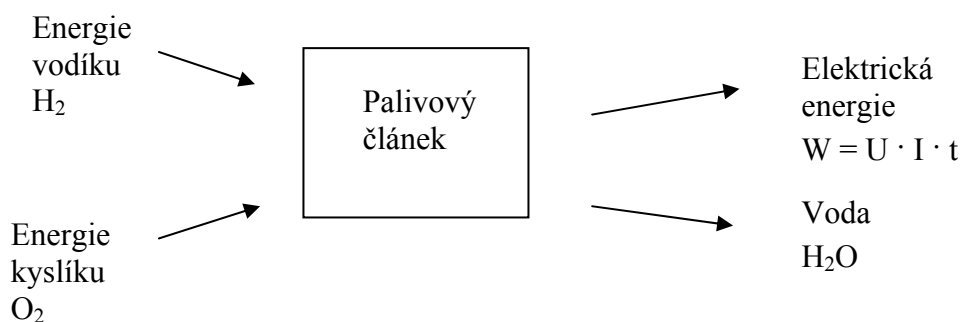
Ve většině zařízeních vyrábějících elektrickou energii je zřejmé, jaká forma energie se mění na energii elektrickou. Jako dobrý příklad slouží vzduchem poháněný generátor či fotovoltaický panel využívající sluneční energii. V případě palivových článků je schopnost představy energetické bilance poněkud složitější. Základní princip funkce byl již vysvětlen a vstupy a výstupy jsou znázorněny v obrázku 3-1.

Výstupní el. výkon a energii je možno jednoduše vypočítat z dobře známých vztahů:

$$(3.1) \quad \text{Elektrický výkon (P)} = U \cdot I, \quad (W; V, A)$$

$$(3.2) \quad \text{Elektrická energie (W)} = U \cdot I \cdot t, \quad (J; V, A, s)$$

Avšak energie chemického vstupu a výstupu není tak jednoduše definována. V nejjednodušším případě můžeme říci, že je to chemická energie H_2 , O_2 a H_2O , kterou je nutné se zabývat.



Obrázek 3-1: Vstupy a výstupy palivového článku.

Problémem je, že chemická energie není tak jednoduše definována, ale musí být použito pojmů jako jsou entalpie, Helmholtzova funkce a Gibbsova volná energie. V současné době se stává široce používaným termínem **exergie**, jehož užití je užitečné zvláště u vysokoteplotních palivových článků.

V případě palivových článků je důležitá **Gibbsova volná energie**. Tato energie může být též označena jako “dostupná energie pro konání vnější práce, zanedbávající jakoukoliv práci konanou změnami tlaku a/nebo objemu”. V palivovém článku zahrnuje vnější práce pohyb elektronů vnějším obvodem. Jakoukoliv práci vykonanou změnou objemu reaktantů a produktů

na vstupu a výstupu z palivového článku, článek nevyužívá (tato práce může být v případě kombinovaného cyklu využita v turbíně).

Exergie je veškerá vnější práce, která může být energeticky využita, včetně té, která je představována změnami objemu a tlaku. Entalpie je jednoduše součet Gibbsovy volné energie a energie spojené s entropií.

Všechny formy chemické energie se podobají mechanické energii, a to ze dvou hlavních důvodů.

Prvním důvodem je, že bod s nulovou energií může být definován téměř kdekoli. Při práci s chemickou reakcí je bod nulové energie obvykle definován pomocí jednoduchých prvků při normálním stavu, standardní teplotě a tlaku (25 °C, 0,1 MPa). Pro přijetí této konvence je spíše než pojem Gibbsova volná energie užíván termín **Gibbsova energie formace** (G_f). Obdobně používáme termín **entalpie formace** spíše než entalpie. Při běžném provozu palivového článku za standardní teploty a tlaku (STP – standardní teplota a tlak, či standardní vztažný stav, 100 kPa a 25 °C, tedy 298,15 K) je Gibbsova energie formace vstupu rovna nule, což je užitečným zjednodušením.

Druhým důvodem připodobnění k mechanické potenciální energii je, že dochází ke změně energie, jež je znatelná a tedy i prakticky využitelná. V případě palivového článku se jedná o změnu v Gibbsově volné energii formace, ΔG_f , která je představována uvolněnou energií. Tato je rozdílem mezi Gibbsovou volnou energií produktů a Gibbsovou volnou energií vstupů.

$$(3.3) \quad \Delta G_f = G_{f \text{ prod.}} - G_{f \text{ reakt.}} \quad (\text{kJ}; \text{kJ}, \text{kJ})$$

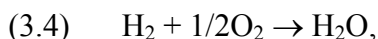
Abychom učinili toto srovnání jednodušším, nejvýhodnější je uvažovat tyto množství ve formě na mol. Tyto jsou zaznačeno prostřednictvím $\bar{}$ nad malým písmenem, například $(\bar{g}_f)_{\text{H}_2\text{O}}$ je molární Gibbsova volná energie formace pro vodu.

Pozn.: Skupenské množství, moly (g mol a kg mol)

Mol je měřítkem pro množství látky (skupenského množství), které bere v úvahu velikost molekulové hmotnosti. Molekulová hmotnost H_2 je přibližně 2,0 am_u , takže jeden g mol je tedy 2,0 g a jeden kg mol je 2,0 kg. Obdobně pro molekulovou hmotnost H_2O , která je 18 am_u , takže 18 g je jeden g mol či 18 kg je jeden kg mol. G mol je i přes význam kg, jež je upřednostňovaný soustavou SI, stále více používán, a označení mol bez předpony značí g mol.

Mol jakékoliv látky má vždy stejné množství částic (např.: molekul) – $6,022 \cdot 10^{23}$, které nazýváme **Avogadrovo číslo**. Je označováno písmenem N či N_A . Mol elektronů je potom $6,022 \cdot 10^{23}$ elektronů. Náboj molu elektronů je $N \cdot e$, kde e je $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ a nazývá se **elementární náboj**, neboli náboj elektronu. Toto množství se nazývá **Faradayova konstanta** a je označena písmenem F ($F = N \cdot e = 96\,485 \text{ C}$).

Uvažujeme-li základní reakci pro palivový článek vodík/kyslík:



potom jednomu molu produktu H_2O přísluší reaktanty v množství jeden mol H_2 a půl molu O_2 .

Potom tedy můžeme psát:

$$(3.5) \quad \overline{\Delta g_f} = \overline{g_{f \text{ prod.}}} - \overline{g_{f \text{ reakt.}}}, \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

kde $\overline{\Delta g_f}$ je změna Gibbsovy volné energie formace,

$\overline{g_{f \text{ prod.}}}$ je Gibbsova volná energie formace produktů,

$\overline{g_{f \text{ reakt.}}}$ je Gibbsova volná energie formace reaktantů,

takže dostáváme vztah:

$$(3.6) \quad \overline{\Delta g_f} = (\overline{g_f})_{\text{H}_2\text{O}} - (\overline{g_f})_{\text{H}_2} - 1/2 (\overline{g_f})_{\text{O}_2}, \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Tento vztah se zdá dostatečně přímý a jednoduchý. Nicméně, Gibbsova volná energie formace není konstantní. Mění se s teplotou a stavem (pevná látka, tekutina, plyn). Tabulka 3-1, uvedená níže, znázorňuje $\overline{\Delta g_f}$ pro základní reakci vodíkového palivového článku ($\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$), pro různé podmínky.

Tabulka 3-1: $\overline{\Delta g_f}$ pro reakci $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ při různých teplotách

Forma produktové vody	Teplota	$\overline{\Delta g_f}$
	(°C)	(kJ mol ⁻¹)
Kapalná	25	-237,2
Kapalná	80	-228,2
Plynná	80	-226,1
Plynná	100	-225,2
Plynná	200	-220,4
Plynná	400	-210,3
Plynná	600	-199,6
Plynná	800	-188,6
Plynná	1000	-177,4

Všimněme si, že energie jsou záporné. Je to dáno tím, že energie je uvolňována. Jestliže v palivovém článku nejsou ztráty, předpokládáme-li, že proces reakce je vratný, potom veškerá Gibbsova volná energie je přeměněna na energii elektrickou (nejen elektrickou, ale také tepelnou). Toho využijeme při hledání napětí naprázdno palivového článku.

Navrátíme-li se k základní funkci a reakci palivového článku, potom dva elektrony uvolněné z jedné molekuly vodíku procházejí vnějším obvodem za účelem výroby jedné molekuly vody. Takže z jednoho molu použitého vodíku, prochází vnějším obvodem $2N$ elektronů, kde N je Avogadrovo číslo. Jestliže e^- je náboj jednoho elektronu, potom náboj, který protéká vnějším obvodem má velikost $-2N \cdot e = -2F$ coulombů, kde F představuje výše zmíněnou Faradayovu konstantu.

Jestliže E je elektromotorické napětí palivového článku, potom elektrická práce A , která představu práci vynaloženou zdrojem na pohyb jednoho molu elektronů podél elektrického obvodu, má velikost:

$$(3.7) \quad A = Q \cdot U = -2 F \cdot E, \quad (\text{J; C, V})$$

kde Q je velikost přeneseného elektrického náboje, U je velikost elektrického napětí na svorkách zdroje (palivového článku), F je Faradayova konstanta.

Pokud je systém vratný (tedy nemá žádné ztráty), potom tato vykonaná elektrická práce je úměrná uvolněné Gibbsově volné energii $\overline{\Delta g_f}$. Takže můžeme psát:

$$(3.8) \quad \overline{\Delta g_f} = -2 F \cdot E, \quad (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}; \text{C, V})$$

Pokud ze vztahu (3.8) vyjádříme elektromotorické napětí palivového článku, dostáváme:

$$(3.9) \quad E = -\frac{\overline{\Delta g_f}}{2 \cdot F}. \quad (\text{V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{C})$$

Tento základní vztah udává elektromotorické napětí (EMF – electromotive force) či reverzní napětí naprázdno vodíkového palivového článku.

Například, vodíkový palivový článek pracující při teplotách 200 °C má $\overline{\Delta g_f} = -220 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Potom velikost napětí naprázdno tohoto palivového článku vypočítáme:

$$E = \frac{-\overline{\Delta g_f}}{2 F} = \frac{220\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,14 \text{ V}.$$

Všimněme si, že tento vztah nepředpokládá nevratnost procesů a jak uvidíme následovně, předpokládá pouze čistý vodík a kyslík při standardním tlaku (0,1 MPa). V praxi je toto napětí nižší v důsledku poklesů napětí. Některé tyto nevratnosti se uplatní dokonce i v okamžiku, kdy obvodem neprotéká elektrický proud, takže také napětí naprázdno (OCV) palivového článku je obvykle nižší než je vypočteno ve výrazu uvedeném výše.

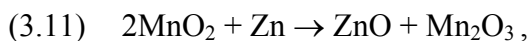
3.1.2 Napětí naprázdno dalších typů palivových článků a baterií

Vztah pro napětí naprázdno vodíkového paliv. článku, který byl odvozen v předchozí kapitole (2.2.1), může být použit také pro další reakce. Jediným krokem při odvození, jež byl definován speciálně pro vodíkový palivový článek, bylo uvažování dvou elektronů v každé molekule paliva, jež vedl k číslu 2 ve jmenovateli výše zmíněného vztahu. Jestliže tento vztah zobecníme na libovolný počet elektronů na molekulu, získáváme vztah:

$$(3.10) \quad E = \frac{-\overline{\Delta g_f}}{z \cdot F}, \quad (\text{V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, -, \text{C})$$

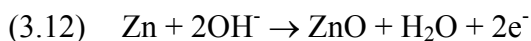
kde z je počet elektronů přepravovaných v každé molekule paliva.

Odvození nebylo provedeno pouze speciálně pro palivové články a jejich aplikace, ale obecně pro jakékoliv elektrochemické zdroje energie, zvláště primární a sekundární baterie. Například reakce běžných alkalických baterií využívaných v rádiích a dalších přenosných aplikacích může být vyjádřena (Bockris, 1981) následovně:

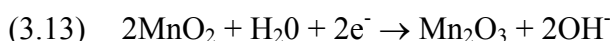


pro níž $\Delta \overline{g}_f$ je rovna $-277 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Popis reakce na anodě:



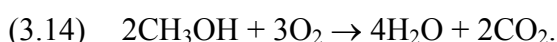
Popis reakce na katodě:



Tyto dva elektrony procházejí vnějším elektrickým obvodem a tak vztah pro napětí naprázdno je přesně roven vztahu (3.10), což nám dává:

$$E = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{2F} = \frac{277\,000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,44 \text{ V}$$

Dalším vhodným příkladem je metanolový palivový článek. Celkovou reakci můžeme napsat následovně:



V tomto případě prochází vnějším elektrickým obvodem šest elektronů na každou molekulu paliva. Pro reakci metanolu je Gibbsova volná energie pro formaci $\Delta \overline{g}_f = -698,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Náhradou této hodnoty ve vztahu pro napětí naprázdno získáme:

$$E = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{6F} = 6 \frac{698\,200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \cdot 96\,485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1,21 \text{ V}.$$

Všimněme si, že tato hodnota je podobná napětí naprázdno pro vodíkový palivový článek.

3.1.3 Účinnost a účinnostní limity

V případě palivového článku není situace s definováním účinnostního limitu tak jasná, jako v případě motorů s vnitřním spalováním. Je dobře známo, že palivové články nejsou vázány Carnotovým účinnostním limitem.

V kapitole 3.1.2 jsme si ukázali, že je to právě Gibbsova volná energie, která je přeměňována na energii elektrickou. Pokud by se v systému nevyskytovaly jevy způsobující nevratnost procesu reakce, potom by veškerá energie paliva byla přeměněna na energii elektrickou, čímž by účinnost palivového článku dosáhla 100 %.

Jak už bylo poznamenáno, viz. tabulka 3-1, Gibbsova volná energie se mění v závislosti na teplotě. Následující text nám odhalí také její závislost na tlaku a dalších činitelích.

Zjednodušenou elektrickou účinnost palivového článku můžeme definovat:

$$(3.15) \quad \eta_{elz} = \frac{\text{vyrobená elektrická energie}}{\text{změně Gibbsovy vol. energie}}, \quad (-; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

což není velmi užitečné, a dělá se to jen zřídka. Při použití jakýchkoliv podmínek je účinnostní limit roven 100 %.

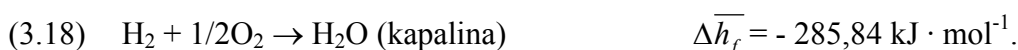
Poněvadž palivový článek využívá materiály, jež obvykle musí hořet, aby uvolnily svou energii, potom se jako vhodné jeví využít srovnání vyrobené elektrické energie s teplem, které vzniká spalováním těchto materiálů. Tato hodnota se obvykle nazývá výhřevnost paliva. Chceme-li však využít přesnější vyjádření, potom se jedná o změnu entalpie formace, jež je označována symboly $\Delta \bar{h}_f$. Stejně jako v případě Gibbsovy volné energie, domluva je taková, že $\Delta \bar{h}_f$ je záporné, pokud je energie uvolňována. Abychom tedy obdrželi vhodné srovnání s ostatními technologiemi je účinnost palivového článku obvykle definována:

$$(3.16) \quad \eta_{el} = \frac{\text{el. energie vyrobená z 1 molu paliva}}{-\Delta \bar{h}_f}, \quad (-; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Nicméně, ani tento vztah se neobejde bez jakéhosi dvojsmyslu, jež je skryt v hodnotě $\Delta \bar{h}_f$, kterou můžeme použít. Pro spalování vodíku:



V případě, že produktová voda zkondenzuje zpět na kapalinu, potom:



Rozdíl mezi těmito dvěma hodnotami $\Delta \bar{h}_f$ ($44,01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) je molární entalpie pro odpařování vody (tato hodnota je známa pod označením **molární latentní teplo**). Vyšší hodnotu změny entalpie formace představuje horní výhřevnost paliva (HHV), a nižší hodnota, je potom dolní výhřevnost paliva (LHV). Jakékoliv vyjádření účinnosti by mělo říci, jestli souvisí s horní či dolní hodnotou výhřevnosti paliva. Jestliže takto není řečeno, potom byla pravděpodobně použita spodní hodnota výhřevnosti paliva (LHV), neboť vede k vyšší hodnotě účinnosti.

Nyní je patrné, že se zde opravdu vyskytuje účinnostní limit, viz. η_{el} vypočítané pomocí $\Delta \bar{h}_f$. Maximální dostupná elektrická energie odpovídá změnám Gibbsovy volné energie, takže

$$(3.19) \quad \eta_{el \max} = \frac{-\Delta \bar{g}_f}{-\Delta \bar{h}_f} \times 100 \%, \quad (-; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}).$$

Tento účinnostní limit je někdy nazýván **termodynamická účinnost**.

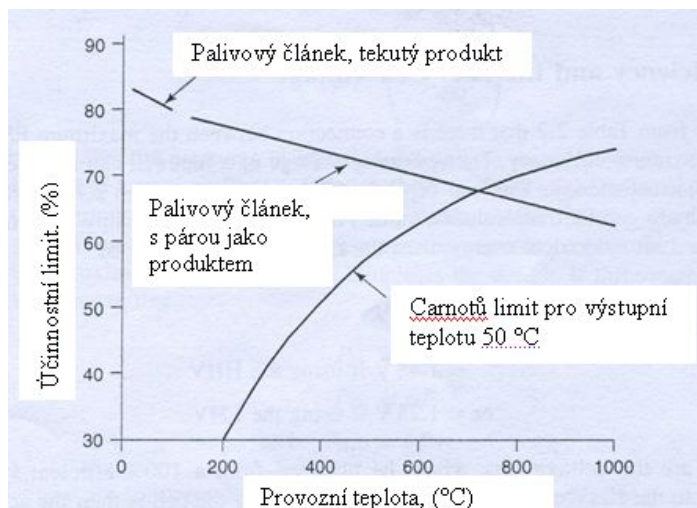
Tabulka 3-2: $\overline{\Delta g_f}$, maximální elektromotorická síla (napětí) a účinnostní limity (HHV) pro vodíkový palivový článek.

Forma produktové vody	Teplota	$\overline{\Delta g_f}$	Max. elektromotorické napětí	Účinnostní limit
	°C	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	V	%
Kapalná	25	-237,2	1,23	83
Kapalná	80	-228,2	1,18	80
Plynná	100	-225,2	1,17	79
Plynná	200	-220,4	1,14	77
Plynná	400	-210,3	1,09	74
Plynná	600	-199,6	1,04	70
Plynná	800	-188,6	0,98	66
Plynná	1000	-177,4	0,92	62

Tabulka 3-2 znázorňuje hodnoty účinnostních limitů v souvislosti s HHV, pro vodíkový palivový článek. V této tabulce jsou též uvedeny hodnoty pro maximální napětí palivového článku.

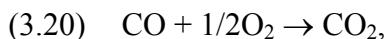
Graf na obrázku 3-2 ukazuje, jak jsou hodnoty účinnostních limitů závislé na teplotě v porovnání s Carnotovým cyklem. Měli bychom se zmínit o třech důležitých bodech:

- Ačkoliv graf a tabulka mohou nasvědčovat tomu, že nižší teploty jsou lepší a že ztráty napětí, jež budou dále diskutovány v následující kapitole, jsou vždy nižší při vyšších teplotách. Ve skutečnosti jsou obvykle napětí palivových článků při vyšších teplotách vyšší.
- Odpadní teplo z vysokoteplotních palivových článků je mnohem užitečnější než z palivových článků nízkoteplotních.
- Naopak výroky, jež byly často učiněny jejich podporovateli, palivové články nemají vždy větší účinnostní limity než tepelné motory.



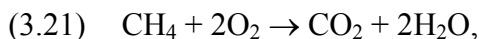
Obrázek 3-2: Maximální účinnost vodíkového palivového článku při standardním tlaku, vztažená k horní výhřevnosti paliva (HHV). Pro srovnání je na obrázku znázorněn účinnostní limit z Carnotova cyklu s výstupní teplotou média 50 °C.

Tento pokles v maximální možné účinnosti v závislosti na teplotě vyskytující se u vodíkového palivového článku, viz. obrázek 3-1, se u ostatních typů palivových článků neobjevuje. Například, pokud používáme oxid uhelnatý, dostáváme:



$\Delta \overline{g}_f$ se mění s teplotou dokonce mnohem rychleji a maximální možná účinnost klesá z 82 % při 100 °C na 52 % při 1 000 °C.

Na druhou stranu, v případě reakce:



$\Delta \overline{g}_f$ je prakticky konstantní v závislosti na teplotě a maximální možná účinnost se mění pouze s obtížemi.

3.1.4 Účinnost a napětí palivového článku

Z tabulky 3-2 je zřejmé, že mezi maximem elektromotorického napětí palivového článku a jeho maximální účinností existuje spojitost. Pracovní napětí palivového článku může velmi úzce souviset s jeho účinností. Tuto spojitost můžeme ukázat pomocí vztahu (3.9). Jestliže veškerá energie z vodíkového paliva, její spalné teplo, výhřevnost či entalpie formace bude transformována na energii elektrickou, potom elektromotorické napětí dosahuje hodnoty:

$$(3.22) \quad E = \frac{-\Delta \overline{h}_f}{2F} = 1,48 \text{ V pro HHV}, \quad (\text{V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{C})$$

$$= 1,25 \text{ V pro LHV}.$$

Tyto hodnoty vyjadřují velikosti napětí, které by bylo možné získat v případě 100 % účinného systému, v závislosti na volbě vztažné hodnoty výhřevnosti (LHV či HHV). Skutečná

účinnost palivového článku je potom definovaná jako podíl skutečné hodnoty napětí článku a jedné z výše uvedených hodnot pro elektromotorická napětí:

$$(3.23) \quad \eta_{el} = \frac{U_{skut}}{1,48 V} \cdot 100 \% , \quad (\%; V, V)$$

s HHV jako referenční hodnotou výhřevnosti.

Nicméně, z praktických aplikací vyplývá, že ne všechno palivo, jež je dodáváno do palivového článku může být využito. Některé palivo projde palivovým článkem aniž by se zúčastnilo reakce. Potom můžeme definovat **koeficient využití paliva**, μ_f :

$$(3.24) \quad \mu_f = \frac{\text{množství paliva reagujícího v paliv. článku}}{\text{množství paliva vstupujícího do paliv. článku}}, \quad (-, \text{částic, částic}).$$

To je hodnota odpovídající podílu elektrického proudu palivového článku a elektrického proudu, který bychom získali, pokud by veškeré palivo zreagovalo. Skutečná elektrická účinnost palivového článku je potom vyjádřena vztahem:

$$(3.25) \quad \eta_{elskut} = \mu_f \cdot \frac{U_{skut}}{1,48 V} \cdot 100 \% , \quad (\%; -, V, V).$$

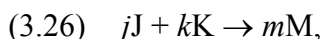
Pokud budeme chtít vyjádřit tuto účinnost ve vztahu k dolní výhřevnosti paliva (LHV), bude číslo 1,48 nahrazeno číslem 1,25. Dobrý odhad pro μ_f je 0,95, který umožňuje účinnosti palivového článku, aby byla stanovena z jednoduchého měření jeho napětí.

3.1.5 Účinek tlaku a koncentrace plynu

Nerstova rovnice a Nerstovo napětí

V předchozích kapitolách (především v kapitole 3.1.1, “*Energie a elektromotorická síla vodíkového palivového článku*”) jsme si uváděli, že změny Gibbsovy volné energie v chemické reakci jsou závislé na teplotě. Stejně důležité, a možná více komplexní, jsou změny Gibbsovy volné energie v závislosti na tlaku a koncentraci reaktantů.

Uvažujeme-li obecnou reakci:



kde j je počet molů reaktantu J a k je počet molů reaktantu K potřebných k výrobě m molů produktu M. Každý z reaktantů a produktů vykazuje určitou pohyblivost. Tato aktivita je určena prostřednictvím koeficientu a , a_j a a_k jsou koeficienty pohyblivosti jednotlivých reaktantů a a_m je koeficient pohyblivosti produktu. V této studii se nebudeme dopodrobna zabývat popisem této pohyblivosti. Předpokládejme, že plyny účastníci se reakce, se budou chovat jako ideální plyny, potom můžeme pro koeficient pohyblivosti psát:

$$(3.27) \quad a = \frac{P}{P^0} , \quad (-, \text{Pa, Pa}),$$

kde P je tlak či parciální tlak plynu,
 P^0 je standardní tlak 0,1 MPa.

Poněvadž palivové články jsou především plynové reaktory, je tento vztah velmi užitečný. Můžeme říci, že pohyblivost je úměrná parciálnímu tlaku. V případě rozpuštěných chemických látek je pohyblivost spojena s molární hustotou roztoku. Produkce vody v palivovém článku je poněkud složitější, poněvadž se může vyskytovat jak ve formě páry tak i kapaliny. Pro případ páry můžeme psát:

$$(3.28) \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0}, \quad (-, \text{Pa}, \text{Pa}),$$

kde $P_{H_2O}^0$ je tlak páry při příslušné teplotě.

Tuto hodnotu můžeme najít v tabulkách vodní páry. Pro případ, že produktová voda se nachází v podobě kapaliny, je rozumnou aproximací předpoklad $a_{H_2O} = 1$.

Pohyblivost reaktantů a produktů ovlivňuje změny Gibbsovy volné energie reakce. Využijeme-li znalosti z termodynamiky (Balmer, 1990), můžeme dokázat, že pro chemickou reakci probíhající v palivovém článku platí následující vztah:

$$(3.29) \quad \Delta \overline{g}_f = \Delta \overline{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_J^j \cdot a_K^k}{a_M^m} \right),$$

(kJ · mol⁻¹; kJ · mol⁻¹, kJ · mol⁻¹ · K⁻¹, K, -, -, -)

kde $\Delta \overline{g}_f^0$ je změna Gibbsovy volné energie formace při standardním tlaku,

R je molární plynová konstanta, $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$,

T je termodynamická teplota reakce.

Přestože tento vztah nevypadá úplně přátelsky, ve skutečnosti není nepřilíš složitý a navíc je velmi užitečný. V případě reakce ve vodíkovém palivovém článku: $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$, můžeme výše uvedený vztah vyjádřit konkrétněji:

$$(3.30) \quad \Delta \overline{g}_f = \Delta \overline{g}_f^0 - R \cdot T \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2}^1 \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}^1} \right),$$

(kJ · mol⁻¹; kJ · mol⁻¹, kJ · mol⁻¹ · K⁻¹, K, -, -, -)

kde $\Delta \overline{g}_f^0$ je změna Gibbsovy volné energie formace při standardním tlaku, jejíž hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 3-1 a 3-2.

Ze vztahu vyplývá, že pokud dojde k nárůstu pohyblivosti reaktantů, potom $\Delta \overline{g}_f$ se stává více záporné a tudíž je uvolňováno více energie, než při standardním tlaku. Na druhou stranu, pokud narůstá pohyblivost produktů, potom dochází k nárůstu také $\Delta \overline{g}_f$, které se stává méně záporné a tedy při reakci je uvolňováno menší množství energie.

Abychom mohli pozorovat, jak tyto změny pohyblivosti ovlivní napětí palivového článku, dosadíme vztah pro výpočet $\Delta \overline{g}_f$ do vztahu pro elektromotorické napětí palivového článku:

$$(3.31) \quad E = \frac{-\Delta \overline{g}_f^0}{2 \cdot F} + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2}^1 \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}^1} \right) = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{a_{H_2}^1 \cdot a_{O_2}^{1/2}}{a_{H_2O}^1} \right),$$

kde E^0 je elektromotorické napětí při standardním tlaku, jejíž hodnota je uvedena ve 4. sloupci v tabulce 3-2.

Vztah (3.31) velmi přesně ukazuje, jak zvýšení pohyblivosti reaktantů zapříčiňuje nárůst napětí výstupního palivového článku. Vztah (3.31) a jeho variace uvedené níže, jež stanovují elektromotorické napětí v závislosti na pohyblivosti produktů a reaktantů, se nazývají **Nerstovy rovnice**. Elektromotorické napětí vypočítané z těchto rovnic je známo pod názvem **Nerstovo napětí** a jeho hodnota je opakovatelná v závislosti na tlaku a teplotě udělené reaktantům a produktům. Využijeme-li znalosti z matematiky, potom logaritmická funkce zahrnující reaktanty může být zapsána ve tvaru:

$$(3.32) \quad \ln \left(\frac{a}{b} \right) = \ln(a) - \ln(b),$$

$$(3.33) \quad \ln \left(\frac{c^2}{d^{1/2}} \right) = 2 \cdot \ln(c) - 1/2 \cdot \ln(d).$$

Pomocí těchto jednoduchých úprav můžeme vztah (3.31) převést do tvaru, kdy jednotlivé jeho parametry budou vyjádřeny prostřednictvím svého členu. Například, v reakci



Při vysoké teplotě (např. u palivových článků s keramikami na bázi oxidů (SOFC) při teplotě 1 000 °C) můžeme předpokládat, že se pára chová jako ideální plyn, a potom můžeme psát:

$$(3.35) \quad a_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P^0},$$

$$(3.36) \quad a_{O_2} = \frac{P_{O_2}}{P^0},$$

$$(3.37) \quad a_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}}{P^0}.$$

Potom vztah (3.31) přejde na tvar:

$$(3.38) \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{\frac{P_{H_2}}{P^0} \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P^0} \right)^{1/2}}{\frac{P_{H_2O}}{P^0}} \right).$$

Pokud jsou velikosti tlaků zadané v barech a $P^0 = 1$, potom výše uvedený vztah přejde na tvar:

$$(3.39) \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_{H_2} \cdot P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right),$$

(V; V, kJ · mol⁻¹ · K⁻¹; T, C · mol⁻¹, bar, bar, bar).

Téměř ve všech případech jsou tlaky ve vztahu (3.39) vyjádřeny jako parciální, což znamená, že plyny budou součástí směsi. Například, vodíkový plyn může být část směsi H_2 a CO_2 z palivového reformeru, společně s produktovou párou. Kyslík je téměř vždy součástí vzduchu. Často je palivový článek proveden takovým způsobem, že tlak na katodě i anodě je přibližně stejný, což zjednodušuje jeho návrh. Pokud je tento systémový tlak značen P , potom můžeme pro tlaky jednotlivých reaktantů a produktů psát:

$$(3.40) \quad P_{H_2} = \alpha \cdot P, \quad (3.41) \quad P_{O_2} = \beta \cdot P, \quad (3.42) \quad P_{H_2O} = \delta \cdot P,$$

kde α , β a δ jsou konstanty, jejichž hodnoty jsou závislé na molárním množství a koncentraci H_2 , O_2 a H_2O .

Potom vztah (3.39) můžeme zapsat ve tvaru:

$$(3.43) \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha \cdot \beta^{1/2}}{\delta} \cdot P^{1/2}\right) = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha \cdot \beta^{1/2}}{\delta}\right) + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(P),$$

$$(V; V, \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}; T, C \cdot \text{mol}^{-1}, \text{ bar}).$$

Poslední dva vztahy představují jedny z tvarů **Nerstovy rovnice**. Poskytují teoretický základ a kvantitativní údaje pro velký počet proměnných při návrhu a provozu palivového článku.

Následující tabulka, tabulka 3-3, uvádí parciální tlaky jednotlivých složkových plynů ve vzduchu.

Tabulka 3-3: Parciální tlaky atmosférických plynů

Druh plynu	Parciální tlak plynu
	MPa
Dusík	0,07809
Kyslík	0,02095
Argon	0,00093
Ostatní (včetně CO_2)	0,00003
Celkový	0,10000

Parciální tlak vodíku

Vodík může být dodáván palivovému článku buď jako čistý vodík nebo jako součást směsi. Jestliže oddělíme tlak vodíku z rovnice (3.39), dostáváme:

$$(3.44) \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}}\right) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(P_{H_2}).$$

Takže pokud dojde ke změně parciálního tlaku vodíku, řekněme z P_1 na P_2 barů, při současném zachování tlaků P_{O_2} a P_{H_2O} , potom se napětí palivového článku změní o:

$$(3.45) \quad \Delta U = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(P_2) - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln(P_1) = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

Směs H_2 s CO_2 je využívána zvláště v palivových článcích s kyselinou fosforečnou (PAFC), jež pracují při teplotách kolem $200^\circ C$. Dosadíme-li do výše uvedeného vztahu za konstanty R a F a za teplotu T konkrétní hodnoty, dostáváme:

$$(3.46) \quad \Delta U = 0,02 \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right). \quad (V; \text{bar}, \text{bar})$$

Tato hodnota velmi dobře souhlasí s experimentálními výsledky, které korelují nejlépe pro hodnotu činitele 0,024 místo 0,02 (Parsons Inc., 2000 – zde je však použit jako základ logaritmu číslo 10, takže velikost tohoto činitele pro $\log_{10}$ je 0,055). Například změna koncentrace vodíku z čistého (100 %) na 50 %-ní směs vodík/oxid uhličitý, sníží napětí článku o 0,015 V.

Využití paliva a okysličovadla

Při průchodu vzduchu palivovým článkem dochází k využívání kyslíku, čímž dojde ke snížení jeho parciálního tlaku. Obdobně, parciální tlak paliva bude často klesat, v úměře k snížení množství paliva a nárůstu produktů reakce. Ze vztahu (3.39) můžeme vidět, že α a β klesají, zatímco δ narůstá. Všechny tyto změny činí člen

$$(3.47) \quad \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha \cdot \beta^{1/2}}{\delta}\right)$$

menším a tudíž dochází k poklesu elektromotorického palivového článku.

To se bude měnit uvnitř článku – bude horší v blízkosti výstupu paliva z článku, kde palivo je téměř zužitkováno. Vzhledem k nízké rezistanci bipolárních desek na elektrodách, není ve skutečnosti možné pro různé části jednoho palivového článku mít různá napětí, takže dochází ke změně proudu. Proudová hustota bude nižší blízko výstupu z článku, kde je koncentrace paliva nižší. Člen $R \cdot T$ nám ukazuje, že tento pokles v Nerstově napětí v důsledku využití paliva bude vyšší ve vysokoteplotních palivových článcích.

V kapitole 3.1.4 “Účinnost a napětí palivového článku” bylo uvedeno, že pro vysokou účinnost systému musí být využití paliva co nejvyšší. Nicméně výše uvedený vztah nám ukazuje, že napětí článku a tudíž i účinnost palivového článku, bude s rostoucím využitím paliva upadat. Takže vidíme, že využití paliva a okysličovadla vyžaduje pečlivou optimalizaci, obzvláště u vysokoteplotních palivových článků. Výběr vhodného využití reaktantů je důležitým hlediskem návrhu systému a je zvláště důležité při využívání reformovaného paliva.

Nerstova rovnice využívající koeficientů α , β a δ nám ukazuje, že elektromotorické napětí palivového článku vzrůstá se vzrůstajícím tlakem dle závislosti:

$$(3.48) \quad \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(P).$$

Pokud tedy dojde ke změně tlaku z P_1 na P_2 , potom dochází ke změně napětí:

$$(3.49) \quad \Delta U = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

Pro SOFC palivové články provozované při teplotě 1 000 °C dochází ke změně napětí:

$$(3.50) \quad \Delta U = 0,027 \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

Tato změna velmi dobře odpovídá výsledkům zveřejněným pro vysokoteplotní palivové články (Bevc. 1997 a Parsons Inc., 2000). Nicméně, pro další palivové články, pracující při nižších teplotách, není tento výraz příliš přesný. Například u palivových článků na bázi kyseliny fosforečné, jež pracují při 200 °C, by mělo být napětí článku ovlivněno následovně:

$$(3.51) \quad \Delta U = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = 0,010 \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

Výsledky pro tyto články zveřejněné v Parsons Inc. v roce 2000 se blíží vztahu:

$$(3.52) \quad \Delta U = 0,063 \cdot \ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right).$$

U ostatních článků provozovaných při nižších teplotách, je výtěžek z rostoucího systémového tlaku mnohem vyšší než předpovídá Nerstova rovnice. Je to dáno tím, že vyjma vysokoteplotních článků, vzrůst tlaku také snižuje ztráty na elektrodách, speciálně na katodě.

Obdobný výsledek se objeví, pokud se budeme zabývat studiem využití kyslíku jako oxidantu a jeho přechodem ze vzduchu na čistý kyslík. Tato změna významně změní koeficient β z hodnoty 0,21 na hodnotu 1,00. Pokud ve vztahu (3.39) a jeho následných úpravách vyjádříme člen s koeficientem β , získáme:

$$(3.53) \quad E = E^0 + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(\beta) + \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{\alpha}{\delta}\right) + \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln(P).$$

Při změně koeficientu β z 0,21 na 1,00, přičemž ostatní koeficient zůstanou konstantní, dostáváme:

$$(3.54) \quad \Delta U = \frac{R \cdot T}{4 \cdot F} \cdot \ln\left(\frac{1,00}{0,21}\right).$$

Pro palivové články s protonovými membránami (PEM FC) provozovaných při 80 °C bude tento přechod na straně oksličovadla znamenat změnu napětí palivového článku $\Delta U = 0,012 \text{ V}$.

Skutečné zveřejněné výsledky (Prater, 1990) však vykazují změnu mnohem vyšší, $\Delta U = 0,05 \text{ V}$, jako typický výsledek. Je to dáno zlepšením provedení katody, kdy využitím kyslíku snižujeme ztráty napětí v této části palivového článku.

3.2 Pracovní napětí palivového článku

3.2.1 Úvod

V předchozí kapitole jsme hovořili o teoretické hodnotě napětí naprázdno (OCV) vodíkového palivového článku, jež je vyjádřeno vztahem:

$$(3.55) \quad E = \frac{-\Delta \overline{g}_f}{2F} . \quad (\text{V; kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{C})$$

Výsledkem tohoto vztahu pro palivové články provozované při teplotách okolo 100 °C je napětí 1,2 V. Nicméně, když je palivový článek vyroben a uveden do provozu, zjišťujeme, že skutečné napětí je nižší než 1,2 V, častokrát výrazně nižší. Obrázek 3-3 znázorňuje charakteristiky typického palivového článku provozovaného při teplotě 70 °C a normálním tlaku vzduchu. Klíčovými body, které stojí za povšimnutí v tomto grafu závislosti napětí palivového článku na proudové hustotě jsou následující:

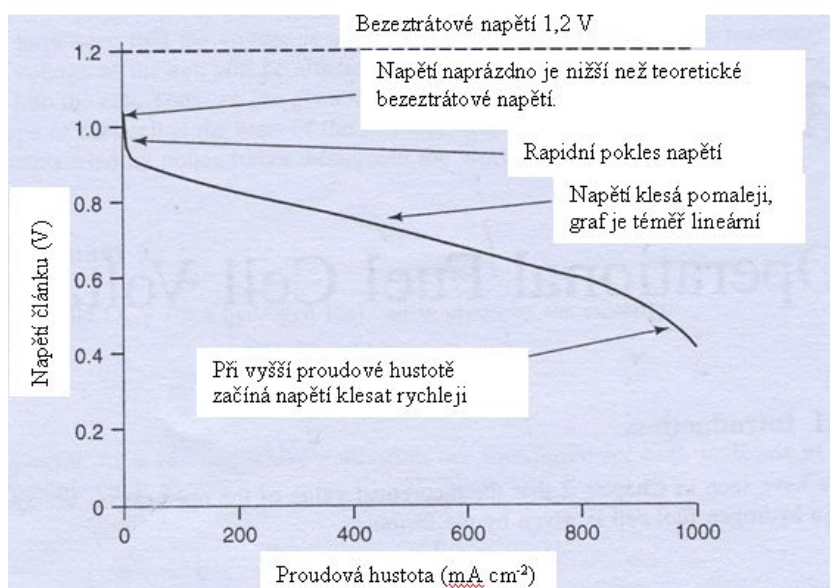
- Napětí naprázdno je nižší než jeho teoretická hodnota.
- Rychlý (rapidní) počáteční pokles napětí palivového článku.
- Napětí dále klesá pomaleji a lineárněji.
- Při vyšší proudové hustotě dochází opět k rapidnímu poklesu napětí.

Všimněme si, že obvykle hovoříme o proudové hustotě či proudu na jednotku plochy, než pouze o proudu. To nám umožňuje lepší srovnání palivových článků různých velikostí.

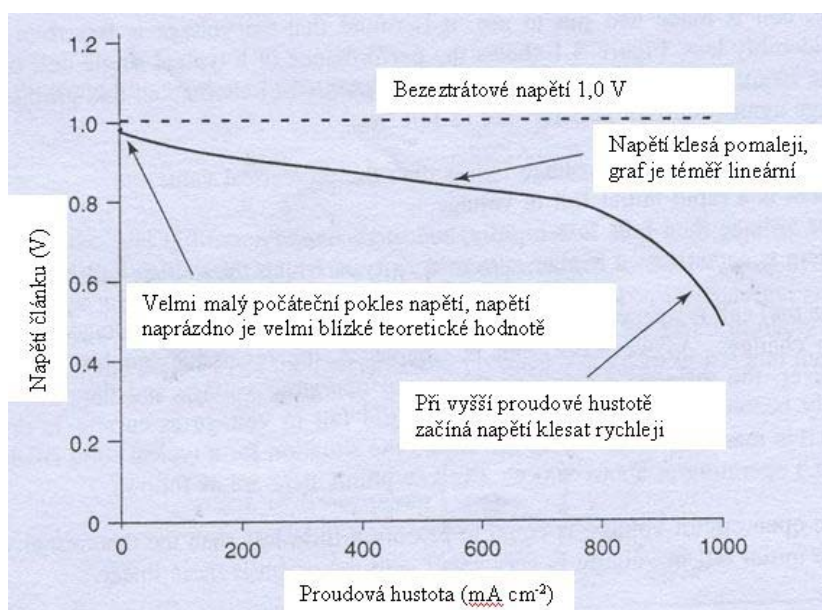
Jestliže je palivový článek provozován při vyšších teplotách, dochází ke změnám v grafu napětí/proudová hustota. Jak bylo uvedeno v předcházející kapitole, napětí naprázdno klesá. Nicméně, rozdíl mezi aktuálním provozním napětím a bezeztrátovou hodnotou se obvykle snižuje. Obzvláště počáteční pokles napětí, při kterém je proud získáván z palivového článku je výrazně nižší. Obrázek 3-4 zobrazuje situaci pro typický palivový článek na bázi pevných oxidů (SOFC) provozovaný při teplotě okolo 800 °C. Klíčovými body jsou:

- Napětí naprázdno, které odpovídá či je jen mírně nižší než teoretická hodnota napětí.
- Počáteční pokles napětí je velmi malý, a graf je více lineární.

Stejně jako u nízkoteplotních palivových článků může při vyšší proudové hustotě dojít k rapidnímu poklesu napětí.



Obrázek 3-3: Graf znázorňující napětí typického palivového článku provozovaného při nízké teplotě, se stlačeným vzduchem.



Obrázek 3-4: Graf znázorňující napětí typického palivového článku provozovaného při teplotě 800 °C, se stlačeným vzduchem.

Srovnáním obrázků 3-3 a 3-4 vidíme, že ačkoliv bezeztrátové napětí je nižší pro vyšší provozní teploty palivových článků, provozní napětí je obecně vyšší, neboť poklesy napětí a jevy způsobující nevratnost procesu jsou menší.

V této kapitole, se budeme zabývat tím, co způsobuje pokles napětí palivového článku pod vratnou hodnotu a co vše je možné udělat, abychom tuto situaci zlepšili.

3.2.2 Nevratnost napětí palivového článku – důvody poklesu napětí

Charakteristický tvar grafu napětí/proudová hustota na obrázcích 3-3 a 3-4 jsou výsledkem čtyř základních nevratností (jevů způsobujících nevratnost). Jednotlivé nevratnosti si pouze zmíníme. V následujících kapitolách budou detailně popsány.

1. *Aktivační ztráty* – jsou způsobeny pomalým průběhem reakce, jež se odehrává na povrchu elektrod. Část generovaného napětí je ztraceno při řízení chemické reakce. Jak je možno vidět na obrázku 3-5 níže, tento pokles napětí je silně nelineární.

2. *Průchod paliva elektrolytem a vnitřní proud* – tato energetická ztráta vychází z nevyužití veškerého paliva, jež prochází elektrolytem, a v menším rozsahu prostřednictvím elektronové vodivosti elektrolytu. Elektrolyt by měl dopravovat přes palivový článek pouze ionty. Nicméně, určité množství difundovaného paliva a elektronového toku je nezabránitelné a prochází článkem. Vyjma palivových článků s přímým využitím metanolu (DMFC), ztráty paliva a proudu jsou malé, jejich vliv není obvykle příliš důležitý. Avšak tento jev má významný vliv na napětí naprázdno nízkoteplotních palivových článků, jak uvidíme v kapitole 3.2.4.

3. *Ohmické ztráty* – pokles napětí je přímo způsobený elektrickým odporem materiálu elektrod a různých propojení, jež je kladen do cesty toku elektronů, stejně jako odporem, jež klade elektrolyt do cesty toku iontů. Tento pokles napětí je nezbytně úměrný proudové hustotě a je přibližně lineární. Tento pokles napětí a s tím spojená ztráta energie v palivovém článku nazýváme ohmické ztráty, někdy též odporové ztráty.

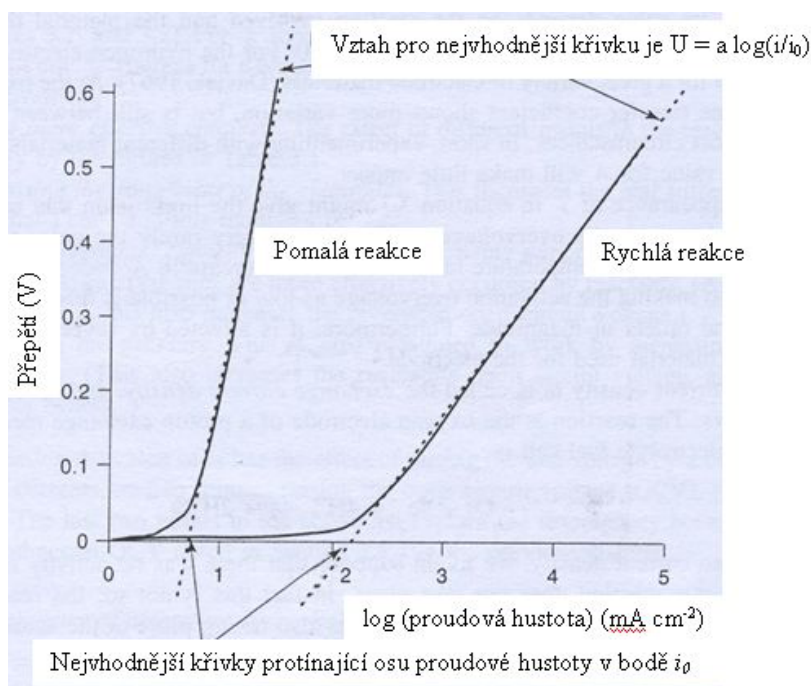
4. *Přeprava hmoty a koncentrační ztráty* – tyto ztráty vycházejí ze změny v koncentraci reaktantů na povrchu elektrod při využívání paliva. V předchozí kapitole bylo uvedeno, jak koncentrace reaktantů ovlivňuje napětí a to je také důvod, proč se tento typ nevratnosti nazývá *koncentrační ztráty*. Poněvadž pokles v koncentraci reaktantů způsobí narušení dodávky dostatečného množství reaktantů na povrch elektrod, je tento typ ztrát nazýván též *ztráty způsobené přepravou hmoty*. Tento typ ztrát má také svůj třetí název – *Nerstian*. Je to dáno spojitostí s koncentrací a vlivem koncentrace reaktantů, jež je modelován pomocí Nerstovy rovnice.

Tyto čtyři kategorie nevratností jsou podrobněji rozebrány v následujících kapitolách.

3.2.3 Aktivační ztráty

Tafelova rovnice

Výsledek experimentů, spíše než teoretických předpokladů, objevil a v roce 1905 zveřejnil Julius Tafel. Došel k závěrům (vztahům) pro přepětí na povrchu elektrody pro různé typy elektrochemických reakcí. Hlavní vzorec je znázorněn na obrázku 3-5. Ten ukazuje, že průběh přepětí vůči logaritmu proudové hustoty můžeme aproximovat přímkou. Tyto průběhy vyjadřující závislost přepětí na logaritmu proudové hustoty jsou známy pod pojmem **Tafelovy křivky**. Diagram na obrázku 3-5 ukazuje typické křivky pro dvě různé rychlosti průběhu reakce.



Obrázek 3-5: Tafelovy křivky pro pomalou a rychlou elektrochemickou reakci.

Pro většinu hodnot přepětí je jejich velikost dána vztahem:

$$(3.56) \quad \Delta U_{act} = a \cdot \log\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad (V; V, A \cdot \text{cm}^{-2}, A \cdot \text{cm}^{-2})$$

Výraz (3.56) je znám jako **Tafelova rovnice**. Může být vyjádřen v různých podobách. Jednou z těch jednodušších možností je využití přirozeného logaritmu místo desítkového, který je upřednostňován, neboť se vyskytuje též v předcházející kapitole.

$$(3.57) \quad \Delta U_{act} = A \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad (V; V, A \cdot \text{cm}^{-2}, A \cdot \text{cm}^{-2})$$

Konstanta A nabývá vyšší hodnoty pro elektrochemické reakce, jež jsou pomalé. Konstanta i_0 je naopak tím vyšší čím je reakce rychlejší. Proudová hustota i_0 může být považována jako hustota proudu, při které se přepětí začíná pohybovat z nuly. Je nutné mít na paměti, že Tafelova rovnice platí pouze v případě, kdy $i > i_0$. Tato proudová hustota i_0 se obvykle nazývá **výměnná proudová hustota**.

Konstanty v Tafelově rovnici

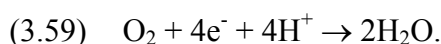
Ačkoliv Tafelova rovnice byla původně vyjádřena z experimentálních výsledků, má také teoretické základy. Můžeme si ukázat (McDougall, 1976), že pro vodíkové palivové články s dvěma elektrony přenášenými na jeden mol látky, nabývá konstanta uvedená ve vztahu výše hodnoty:

$$(3.58) \quad A = \frac{R \cdot T}{2 \cdot \alpha \cdot F}, \quad (V; \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}, \text{K}, -, \text{C} \cdot \text{mol}^{-1})$$

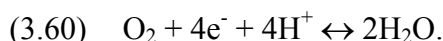
Konstanta α se nazývá **koeficient přenosu náboje** a představuje část elektrické energie, využitá pro změny rychlosti elektrochemické reakce. Její hodnota závisí na probíhající reakci a na materiálu elektrod, avšak musí se nacházet mezi hodnotami 0,0 a 1,0. Pro vodíkovou elektrodu je její hodnota okolo 0,5 pro velký rozsah materiálů elektrod (Davies, 1967). Na kyslíkové elektrodě ukazuje koeficient přenosu náboje větší proměnlivost, avšak ve většině případů se nachází mezi hodnotami 0,1 až 0,5. Krátce řečeno, experimentování s různými materiály elektrod za účelem získání nejlepší možné hodnoty konstanty A ovlivní její hodnotu jen velmi málo.

Výskyt T ve vztahu pro konstantu A může dávat pocit, že zvýšením teploty dojde k nárůstu přepětí. Ve skutečnosti se jedná jen o velmi řídce se vyskytující případy, neboť vliv nárůstu i_0 s teplotou dalece převáží jakýkoliv jiný nárůst v konstantě A . Musíme si uvědomit, že klíčem k tomu, jak učinit aktivační přepětí co nejnižší je v hodnotě i_0 , jež se může měnit až v hodnotách několika řádů. Kromě toho je konstanta A ovlivněna několika dalšími parametry odlišnými od použitého materiálu elektrod.

Proudová hustota i_0 , nazývaná výměnná proudová hustota, může být znázorněna následovně. Reakce na kyslíkové elektrodě palivových článků s protonovými či kyselými membránami probíhá dle následující rovnice:



Při nulové proudové hustotě můžeme předpokládat, že na elektrodě není žádná aktivita a tedy tato reakce se neodehrává. Ve skutečnosti tomu tak není; reakce se odehrává po celý čas, avšak současně probíhá se stejnou rychlostí reakce opačná. Potom můžeme tuto rovnici napsat pro případ rovnovážného stavu:



Tudíž, v elektrolytu se vyskytuje plynulý tok elektronů jedním i druhým směrem (od anody ke katodě a naopak). Proudová hustota tohoto toku je rovna i_0 , tedy výměnné proudové hustotě. Je zcela jasné, že jestliže je tato proudová hustota vysoká, potom povrch elektrod je více aktivní a proud v jednom specifickém směru je více pravděpodobný. Poněvadž pro nás je jednodušší změnil-li něco, co již dávno běží, než abychom začínali nový proces.

Tato výměnná proudová hustota i_0 je rozhodující v řízení chování palivového článku speciálně na jeho elektrodách. Naši snahou je učinit tuto hodnotu tak vysokou, jak je to jen možné.

Měli bychom poznamenat, že prostřednictvím matematických operací (dosazení za A , násobení zlomkem opačným, a převodem logaritmu na funkci exponenciální) můžeme Tafelovu rovnici převést na tvar vyjadřující nám proudovou hustotu oproti dřívějšímu vztahu pro napětí. Je tedy možné ukázat, že ze vztahů pro změnu napětí ΔU_{act} společně se vztahem pro konstantu I můžeme získat vztah pro výměnnou proudovou hustotu:

$$(3.61) \quad i = i_0 \cdot \exp\left(\frac{2 \cdot \alpha \cdot F \cdot \Delta U_{act}}{R \cdot T}\right).$$

(A · cm⁻²; A · cm⁻², -, C · mol⁻¹, V, kJ · mol⁻¹ · K⁻¹, K)

Tento vztah se nazývá **Butler-Vollmerův vztah** a je docela často využíván jako ekvivalent k Tafelově rovnici.

Představme si, že palivový článek nemá vůbec žádné ztráty kromě těch, jež jsou potřebné pro aktivaci tohoto přepětí na jedné elektrodě. Potom napětí palivového článku bude dáno vztahem:

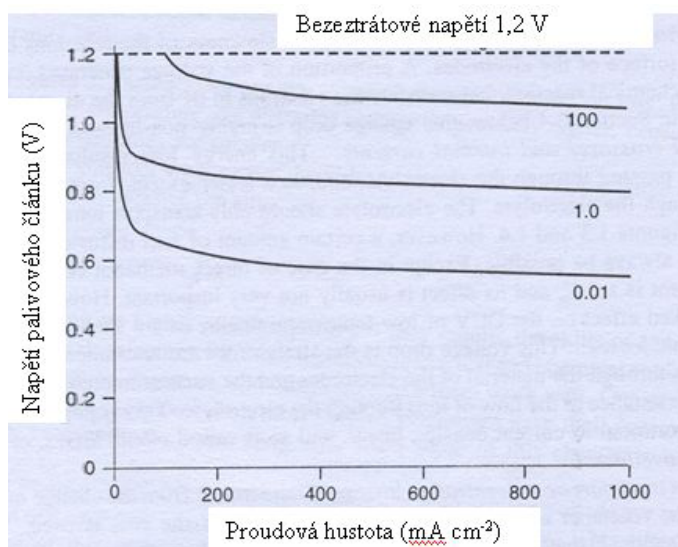
$$(3.62) \quad U = E - A \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right), \quad (V; V, V, A \cdot \text{cm}^{-2}, A \cdot \text{cm}^{-2}),$$

kde E je vratné napětí palivového článku naprázdno vypočtené dle vztahu (3.55).

Jestliže vykreslíme graf tohoto vztahu pro hodnoty $i_0 = 0,01, 1,00$ a $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a použijeme-li pro konstantu A hodnotu $A = 0,06 \text{ V}$, potom získáme křivky uvedené v grafu na obrázku 3-6.

Význam i_0 je zřejmý. Efektem u většiny hodnot proudové hustoty je snížení napětí palivového článku o pevnou hodnotu, jež můžeme předpovědět pomocí Tafelovy rovnice. Čím menší je hodnota i_0 , tím vyšší je pokles napětí palivového článku a naopak. Všimněme si, že při i_0 rovném $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ nedochází k poklesu napětí až do okamžiku, než je proudová hustota i vyšší než $100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Toto přepětí na každé elektrodě je možné měřit. Můžeme dokonce využít referenčních elektrod uvnitř palivového článku či polovičních palivových článků. Tabulka 3-4 udává hodnoty i_0 pro vodíkovou elektrodu při 25°C , pro různé druhy kovů. Měření byla uskutečněna pro ploché hladké elektrody.



Obrázek 3-6: Graf závislosti napětí palivového článku na proudové hustotě s předpokladem, že ztráty vznikají pouze v důsledku aktivačního přepětí na jedné elektrodě, pro jednotlivé hodnoty výměnné proudové hustoty $i_0 = 0,01, 1,00$ a 100 mA cm^{-2} .

Tabulka 3-4: i_0 pro vodíkovou elektrodu pro různé druhy kovů a pro kyselý elektrolyt (Bloom, 1981).

Druh kovu	i_0 ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Pb	$2,5 \times 10^{-13}$
Zn	3×10^{-11}
Ag	4×10^{-7}
Ni	6×10^{-6}
Pt	5×10^{-4}
Pd	4×10^{-3}

Nejpřekvapivější na vztahu (3.62) je velká proměnlivost, způsobená velkým vlivem katalyzátoru. Tento vztah pro kyslíkovou elektrodu je též velmi proměnlivý a je obecně nižší s činitelem přibližně 10^5 (Appleby a Foulkes, 1993). Díky tomuto činiteli získáváme vztah, který se pohybuje kolem hodnot $i_0 = 10^{-8} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, dokonce i při použití platinového katalyzátoru, a který je tedy výrazně horší než jakákoliv z křivek na obrázku 3-6. Nicméně, hodnota i_0 je pro skutečnou elektrodu palivového článku mnohem vyšší než jsou hodnoty uvedené v tabulce 3-4, vzhledem k tvrdosti elektrody. To činí skutečný povrch elektrody mnohonásobně větším, obvykle nejméně 1000krát větším než je jmenovitá hodnota daná rozměry elektrody délka $\times$ tloušťka.

Musíme poznamenat, že i_0 na kyslíkové elektrodě (katodě) je mnohem menší než ten, jež se nachází na elektrodě vodíkové (anodě), někdy až 10^5 -krát menší. Ve skutečnosti je obecně spočítané přepětí na anodě zanedbatelné ve srovnání s tím na katodě, a to především v případě vodíkových palivových článků. Pro nízkoteplotní a vodík-využívající palivový článek, používající jako okysličovadlo vzduch s tlakem okolí (0,1 MPa), je typická hodnota pro i_0 rovna $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ na katodě a okolo $200 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ na anodě.

U ostatních palivových článků, například u palivových článků s přímým zpracováním metanolu (DMFC), může být přepětí na anodě bez udání důvodu zanedbáno. V těchto případech můžeme vztah pro celkové aktivační přepětí složit z přepětí na obou elektrodách (anodě (a) i katodě (c)), čímž získáváme vztah:

$$(3.63) \quad \Delta U_{act} = A_a \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{0a}}\right) + A_c \cdot \ln\left(\frac{i}{i_{0c}}\right)$$

Nicméně můžeme jednoduše dokázat, že tento vztah může být vyjádřen také následovně:

$$(3.64) \quad \Delta U_{act} = A \cdot \ln\left(\frac{i}{b}\right),$$

$$\text{kde} \quad (3.65) \quad A = A_a + A_b,$$

$$(3.66) \quad b = i_{0a}^{\frac{A_a}{A}} \cdot i_{0b}^{\frac{A_b}{A}}.$$

Tato hodnota přesně odpovídá vztahu (3.54) pro přepětí na jedné elektrodě. Takže, jestliže aktivační přepětí vzroste především na jedné elektrodě či na obou elektrodách, vztah popisující

napětí palivového článku má pořád stejný tvar. Kromě toho, je ve všech případech položkou vykazující největší proměnlivost výměnná proudová hustota i_0 než konstanta A .

Snižování aktivačního přepětí

Z výše uvedených vztahů vyplývá, že výměnná proudová hustota i_0 je rozhodujícím faktorem při snižování aktivačního přepětí. Základním činitelem při vylepšování chodu a výkonu palivového článku je tudíž hodnota i_0 , resp. její nárůst, a to obzvláště na katodě. To může být provedeno prostřednictvím následujících možností:

- *Nárůst teploty palivového článku* – tato možnost plně vysvětluje rozdíl tvaru křivek v grafech napětí/proudová hustota pro nízkoteplotní a vysokoteplotní palivové články znázorněné na obrázcích 3-3 a 3-4. Pro nízkoteplotní palivový článek bude i_0 na katodě okolo $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, zatímco pro typický vysokoteplotní palivový článek pracující s teplotou okolo 800°C bude i_0 okolo $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, tedy 100-krát lepší.
- *Použití efektivnějšího katalyzátoru* – vliv různých druhů kovů vyskytujících se na elektrodě je jednoduše shrnut v tabulce 3-4.
- *Zvýšení nerovnosti elektrod* – tím dojde k navýšení skutečného povrchu každého 1 cm^2 elektrody a tím i výměnné proudové hustoty i_0 .
- *Zvýšení koncentrace reaktantů (např.: náhrada vzduchu čistým kyslíkem)* – katalyzátor je účinněji využíván reaktanty (jak je patrné z kapitoly 3.1, vede to také ke vzrůstu vratného napětí naprázdno palivového článku).
- *Nárůst tlaku* – tato možnost vede též ke zvýšení využití katalyzátorů (současně dochází k navýšení napětí naprázdno palivového článku, což tedy přináší dvojí užitek).

Nárůst hodnoty i_0 má tedy vliv na nárůst napětí palivového článku při konstantní hodnotě většiny proudů, což je současně napodobováno napětím naprázdno palivového článku, viz. obrázek 3-6. Poslední dva body z pěti možností zajištění nárůstu i_0 vyjadřují nesrovnalost mezi teoretickým a skutečným napětím naprázdno, jež byla zachycena v kapitole 3.1.

3.2.4 Průchod paliva elektrolytem a vnitřní proud

Ačkoliv elektrolyt palivového článku je vybírán na základě průchodnosti příslušného typu iontu, vždy je schopen podporovat, i když jen v malém množství, elektronovou vodivost. Tato situace je obdobná monitorování přenašeče vodivosti v polovodičích. U skutečných palivových článků difunduje významná část paliva z anody na katodu. Pokud dojde na straně katody, za přítomnosti katodového katalyzátoru, k přímé reakci s kyslíkem, není tato část paliva využita k výrobě elektrického proudu v palivovém článku. Toto malé množství nevyužitého paliva procházejícího přes elektrolyt je známa pod názvem **průchozí palivo**.

Tyto vlivy - průchod paliva elektrolytem a vnitřní proud - si jsou vzájemně rovny. Průchod jedné molekuly vodíku elektrolytem z anody ke katodě, kde reaguje, promarnění dvou elektronů, odpovídá přesně stejnému množství elektronů, které by prošly od anody ke katodě přes palivový článek, oproti jejich průchodu přes vnější elektrický obvod. Kromě toho, jestliže hlavní ztráta v palivovém článku je dána pohybem elektronů na rozhraní katody, což je hlavní ztrátou ve vodíkových palivových článcích, potom vliv obou těchto jevů na napětí palivového článku je stejný.

Oba jevy - vnitřní proud a průchod paliva elektrolytem - jsou si rovny, avšak průchod paliva elektrolytem je pravděpodobně důležitější. Vlivu těchto dvou jevů na napětí palivového článku je snazší porozumět, jestliže budeme uvažovat pouze vnitřní proud. V následujícím textu si vysvětlíme proč.

Tok paliva a elektronů bude malý, obvykle okolo několika $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Při celkovém určování energetických ztrát spojených s nevratností procesů není tato hodnota příliš důležitá. Nicméně, v nízkoteplotních palivových článcích způsobuje velmi znatelný pokles napětí naprázdno (OCV). Uživatelé palivových článků ochotně přijmou skutečnost, že pracovní napětí článku bude nižší než teoretické bezztrátové napětí. Ačkoliv při rozpojeném obvodu, kdy není konána žádná práce, by se měly tyto hodnoty zajisté rovnat. U nízkoteplotních palivových článků, jakými jsou například PEM FC, jež jsou provozované na vzduch s tlakem okolí, je napětí článku obvykle nejméně o 0,2 V nižší než teoretické bezztrátové napětí 1,2 V, které může být očekáváno.

Jestliže předpokládáme, že máme palivový článek, na kterém jsou ztráty způsobené pouze aktivačním přepětím na katodě, potom velikost napětí palivového článku bude:

$$(3.67) \quad U = E - A \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right).$$

Pro případ, kdy PEM FC využívají vzduch při normálním tlaku okolí a s teplotou 30 °C, běžné hodnoty pro konstanty v tomto vztahu jsou: $E = 1,2 \text{ V}$, $A = 0,06 \text{ V}$, $i_0 = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Jestliže pro tyto konstanty vypočítáme napětí článku U pro malé hodnoty proudové hustoty, obdržíme hodnoty uvedené v tabulce 3-5.

Tabulka 3-5: Napětí palivového článku při malých proudových hustotách.

Proudová hustota ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	Napětí (V)
0	1,2
0,25	1,05
0,5	1,01
1,0	0,97
2,0	0,92
3,0	0,90
4,0	0,88
5,0	0,87
6,0	0,86
7,0	0,85
8,0	0,84
9,0	0,83

Vzhledem k existenci vnitřní proudové hustoty, není proudová hustota palivového článku rovna nule ani při rozpojeném obvodu. Takže například, jestliže vnitřní proudová hustota

palivového článku je $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, potom napětí naprázdno bude 0,97 V, tedy o více než 0,2 V (20 %) nižší, než je hodnota teoretického napětí naprázdno. Velká odchylka od vratného napětí je způsobena velmi příkrým počátečním poklesem napětí, jež je patrný na obrázku 3-6. Strmost křivky vysvětluje též další pozorování nízkoteplotních palivových článků, jež hovoří o vysoce proměnném napětí naprázdno. Průběhy a tabulka 3-5 nám říkají, že malé změny v průchodu paliva elektrolytem a/či vnitřního proudu, jež jsou způsobeny např.: změnou vlhkosti elektrolytu, mohou způsobit velké změny v napětí palivového článku.

Rovnost průchodu paliva elektrolytem a vnitřního proudu u rozpojených elektrických obvodů je aproximována, avšak je dostatečně přesná pro případ vodíkových palivových článků, u kterých převládá aktivační přepětí na straně katody. Nicméně, často je používán termín **smíšený potenciál**, který popisuje situaci jež vyvstává z průchodu paliva elektrolytem.

Průchod paliva elektrolytem a vnitřní proud nejsou zajisté lehce měřitelné – ampérmetr nemůže být včleněn do obvodu. Jednou možností je měřit spotřebu reagujících plynů při rozpojeném elektrickém obvodu. Pro jednoduché palivové články a malé stacky, nemůže být velmi nízká míra užití paliva měřena pomocí normálních plynových průtokoměrů, a standardně se toto měření provádí na základě počítání bublinek, pomocí plynové stříkačky či obdobnými technikami. Například malý palivový článek typu PEM s aktivní plochou membrány 10 cm^2 může mít při rozpojeném elektrickém obvodu spotřebu vodíku okolo $0,0034 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, při normálním tlaku a teplotě (NTP) (měřeno na běžných komerčních článcích). Z Avogadrova zákona víme, že při standardní teplotě a tlaku (STP) je objem jednoho molu jakéhokoliv plynu $2,243 \cdot 10^4 \text{ cm}^3$. Takže využití plynu je tedy $1,40 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Poněvadž množství využitého vodíkového paliva v jednoduchém palivovém článku ($n = 1$) je závislé na proudu dle vztahu:

$$(3.68) \quad V_{\text{využití paliva}} = \frac{I}{2 \cdot F} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1},$$

potom:

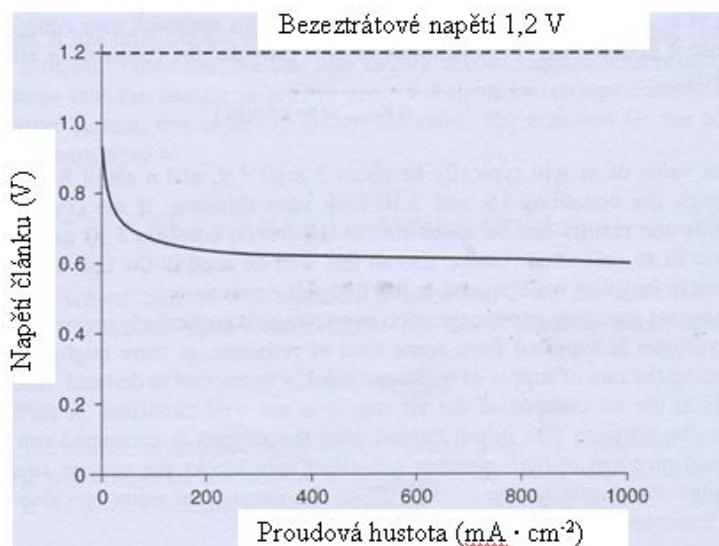
$$(3.69) \quad I = V_{\text{využití paliva}} \cdot 2 \cdot F.$$

Takže, v tomto případě ztráty odpovídají proudu I , jež má velikost $1,40 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 96\,500 = 27 \text{ mA}$. Poněvadž aktivní plocha membrány palivového článku je 10 cm^2 , odpovídá hodnota proudu proudové hustotě $2,7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Tato proudová hustota nám dává celkovou proudovou hustotu rovnu ztrátě paliva způsobenou průchodem paliva přes elektrolyt a skutečnou vnitřní proudovou hustotou.

Jestliže i_n je hodnota této vnitřní proudové hustoty, potom vztah pro napětí článku, jež může být využito, můžeme upravit do následujícího tvaru:

$$(3.70) \quad U = E - A \cdot \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right), \quad (V; V, A \cdot \text{cm}^{-2}, A \cdot \text{cm}^{-2}, A \cdot \text{cm}^{-2}).$$

Použitím hodnot typických pro nízkoteplotní palivové články, jež jsou $E = 1,2 \text{ V}$, $A = 0,06 \text{ V}$ a $i_0 = 0,04 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, a $i_n = 3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, získáme graf závislosti napětí palivového článku na proudové hustotě, jak je znázorněno na obrázku 3-7.



Obrázek 3-7: Graf znázorňující napětí palivového článku v závislosti na proudové hustotě, modelované s uvažováním pouze aktivačních ztrát a ztrát v důsledku průchodu paliva elektrolytem/průchodu vnitřního proudu.

Pozornému čtenáři zajisté neunikne, že tato křivka se začíná čím dál tím více podobat té, která je znázorněna na obrázku 3-3. Význam tohoto vnitřního proudu je v případě vysokoteplotních palivových článků mnohem menší, neboť výměnná proudová hustota i_0 je mnohem vyšší, díky čemuž není počáteční pokles napětí tolik znatelný.

Vnitřní proud a/nebo difúze vodíku elektrolytem palivového článku nemá tedy obvykle velký význam při stanovování provozní účinnosti. Nicméně v případě nízkoteplotních palivových článků má velmi znatelný vliv na napětí palivového článku naprázdno.

Ohmické ztráty

Ztráty vzniklé v důsledku elektrického odporu elektrod a odpor toku iontů v elektrolytu, jsou nejjednodušší na porozumění a modelování. Velikost poklesu napětí je jednoduše úměrná elektrickému proudu, tedy:

$$(3.71) \quad U = I \cdot R, \quad (V; A, \Omega).$$

Ve většině palivových článků je odpor způsoben především elektrolytem, přičemž odpor propojení palivových článků a odpor bipolárních desek mohou být též důležité.

Abychom dodrželi soulad s předchozími vztahy pro ztráty napětí, musí být tento úbytek napětí vyjádřen na základě proudové hustoty. Abychom tak mohli učinit, musíme do výše uvedeného vztahu vnést veličinu odporu na 1 cm^2 aktivní plochy palivového článku, pro který využíváme symbol r (tato veličina se nazývá **měrný (plošný) odpor** (rezistance) – ASR). Vztah pro pokles napětí potom nabývá tvaru:

$$(3.72) \quad \Delta U_{ohm} = i \cdot r, \quad (V; \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}, \text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2)$$

kde i je proudová hustota a r je měrný (plošný) odpor palivového článku.

Využitím různých metod (technik) můžeme odlišit jednotlivé nevratnosti od ostatních (rozvedeno v poslední části této kapitoly). Využitím těchto technik je možné ukázat, že tyto ohmické napěťové ztráty jsou důležité pro všechny typy palivových článků, a velmi důležité v případě vysokoteplotních palivových článků na bázi pevných keramik (SOFC). Existují tři způsoby možnosti snížení vnitřních ztrát:

- Využití elektrod s nejvyšší možnou vodivostí.
- Dobrý tvar a využití vhodných materiálů bipolárních desek a jejich propojení.
- Výroba elektrolytu tak tenkého, jak je to jen možné. Nicméně tento bod je velmi často obtížný, neboť elektrolyt musí být v některých případech docela tlustý, např.: funguje-li jako nosný materiál elektrod či pokud je nutné zajistit dostatečný tok cirkulujícího elektrolytu. V každém případě musí být dostatečně tlustý, aby zabránil průrazu vlivem rozdílu potenciálu mezi elektrodami, což stanovuje určitou potřebnou hladinu fyzické robustnosti.

3.2.5 Přeprava hmoty a koncentrační ztráty

Jestliže je kyslík na katodě dodáván ve formě směsi – vzduchu, potom je zřejmé, že během provozu palivového článku dojde k mírnému snížení koncentrace kyslíku v oblasti elektrody, jak je kyslík postupně odebírán. Rozsah této změny v koncentraci bude záviset na velikosti proudu odebíraném z palivového článku a na fyzikálních parametrech popisujících cirkulaci vzduchu na katodě článku a rychlost jeho doplňování. Tato změna v koncentraci způsobí snížení parciálního tlaku kyslíku.

Obdobně, jestliže anoda palivového článku je zásobována vodíkem, potom dochází k mírnému poklesu tlaku, jestliže je vodík spotřebováván úměrně s proudem odebíraným z článku. Snížení tlaku vychází ze skutečnosti, že tlak vodíku procházejícího jednotlivými trubicemi a zásobujícího jednotlivé kanálky klesá v důsledku odporů, jež jsou kladeny do cesty proudící kapalině. Tento pokles tlaku bude záviset na elektrickém proudu z článku (a tedy na spotřebě H_2) a na fyzikálních charakteristikách systému dodávky vodíku.

V obou případech, pokles tlaku plynu vyústí v pokles napětí. Nicméně, obecně je mezi výzkumníky palivových článků odsouhlaseno, že prozatím neexistuje analytické řešení problému modelování změn napětí, jež bude uspokojivě fungovat pro všechny případy palivových článků (Kim a kol., 1995). Existuje jeden přístup, jež přináší vztah a určité hodnoty, a který respektuje vliv tohoto poklesu tlaku (či parciálního tlaku) vycházející především ze vztahu (3.39) a (3.43). Ten udává změnu napětí naprázdno palivového článku způsobenou změnou tlaku reaktantů. Ze vztahu (3.39) a následných vztahů můžeme vidět, že velikost změny napětí způsobené změnou tlaku je:

$$(3.73) \quad \Delta U = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{P_2}{P_1} \right).$$

Změna tlaku způsobená využitím paliva může být odhadnuta následovně. Předpokládejme limitní proudovou hustotu i_l , při které je palivo využíváno stejnou rychlostí, jako je maximální rychlost dodávky paliva. Proudová hustota tedy nemůže překročit tuto hodnotu, poněvadž palivový plyn nemůže být dodáván s větší rychlostí. Při této proudové hustotě může tlak paliva dosáhnout hodnoty 0 bar. Pokud tedy P_l je tlak, při kterém je proudová hustota nulová, a při

předpokladu, že tlak klesá z proudové hustoty i_l k nule lineárně, potom tlak P_2 odpovídající jakékoliv proudové hustotě i je vyjádřen vztahem:

$$(3.74) \quad P_2 = P_1 \cdot \left(1 - \frac{i}{i_l}\right).$$

Jestliže dosadíme tento vztah do vztahu pro pokles napětí článku, získáváme:

$$(3.75) \quad \Delta U = \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_l}\right).$$

Získáváme změnu napětí palivového článku, která je způsobená ztrátami souvisejícími s přenosem hmoty. Musíme být pozorní se znaky a znaménky, jež tu uvádíme. Výraz uvnitř závorek je vždy menší než 1. Abychom získali vztah pro úbytek napětí, musíme psát:

$$(3.76) \quad \Delta U_{trans} = - \frac{R \cdot T}{2 \cdot F} \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_l}\right).$$

Nyní bude vztah, jež je v tomto případě $R \cdot T / (2 \cdot F)$, odlišný pro různé reaktanty, jež je patrné ze vztahu (3.39). Například, pro kyslík bude roven $R \cdot T / (4 \cdot F)$. Obecně můžeme říci, že koncentrační ztráty a ztráty způsobené přenosem hmoty jsou vyjádřeny vztahem:

$$(3.77) \quad \Delta U_{trans} = - B \cdot \ln \left(1 - \frac{i}{i_l}\right),$$

kde B je konstanta, jež je závislá na typu a velikosti palivovém článku a stavu, při jakém je provozován.

Například, jestliže B je stanovena na 0,05 V a i_l na 1 000 mA · cm⁻², potom získáme křivku, jež je velice podobná těm na obrázcích 3-3 a 3-4. Ovšem tento teoretický přístup má mnoho slabých míst, obzvláště v případě použití jako oxidantu vzduchu oproti čistému kyslíku. Další problémy vyvstanou v případě použití těchto vztahů na nízkoteplotní palivové články, a jejich zásobování vodíkem, jež je míchán s dalšími plyny např.: s oxidem uhličitým. Tento vztah se též nezaobírá produkty reakce, kterými jsou např.: voda, a jejich odvodem z prostoru katody, nebo využitím dusíku v systému vzduchu.

Jiným přístupem, jež nevychází z teoretického základu, ale je zcela empirický, a jež se stal časem více používaným, neboť velmi dobře postihuje výsledky měření (Kim a kol., 1995 a Laurencelle a kol., 2001). Tento přístup využívá vztahu uvedeného níže, neboť ten nám poskytuje velmi přesné výsledky. Uváděné konstanty m a n musí být velmi přesně zvoleny.

$$(3.78) \quad \Delta U_{trans} = m \cdot \exp(n \cdot i), \quad (V; V, \text{cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1}, \text{mA} \cdot \text{cm}^{-2})$$

Hodnota konstanty m bývá obvykle kolem 3 · 10⁵ V a hodnota konstanty n okolo 8 · 10⁻³ cm² · mA⁻¹. Přestože poslední dva uvedené vztahy vypadají velmi odlišně, zvolíme-li pečlivě konstanty, poskytují nám obdobné výsledky. Nicméně, posledně uvedený vztah je používán pro dosažení výsledků, jež jsou shodnější s výsledky měření a tedy i v následující části

této kapitoly budeme používat výhradně tento vztah. Tento vztah je též široce využíván v komunitě pracovníků s palivovými články.

Přeprava hmoty a koncentrační přepětí jsou důležité, zvláště když je vodík dodáván z reformeru, neboť zde může být velmi obtížný nárůst rychlosti dodávky vodíku jako rychlá odezva na požadavek. Jiným důležitým případem je požadavek na vzduchovou elektrodu (katodu), aby dodávaný vzduch dobře cirkuloval. Zvláštním problémem je dusík, jež zůstává po využití kyslíku ze vzduchu, a jež může způsobit problémy při vysokých proudech – efektivně blokuje dodávku kyslíku. V palivových článcích s protonovou membránou (PEM FC) vznikají ztráty související s přepravou hmoty a koncentračním přepětím v důsledku vody tvořící se na straně katody.

3.2.6 Slučování nevratností (jevů způsobujících ztráty)

Bylo by užitečné sestavit vztah, který by popisoval společný vliv všech těchto nevratností. Můžeme tak učinit a sestavit vztah pro provozní napětí palivového článku v závislosti na proudové hustotě i :

$$(3.79) \quad U = E - \Delta U_{Ohm} - \Delta U_{act} - \Delta U_{trans} = E - i \cdot r - A \cdot \ln\left(\frac{i + i_n}{i_0}\right) + m \cdot \exp(n \cdot i)$$

V tomto vztahu vystupují následující veličiny:

$$(3.80) \quad E = \frac{-\Delta g_f}{z F},$$

- kde
- E je vratné napětí palivového článku naprázdno (V),
 - i_n je ekvivalentní proudová hustota pro průchod vodíku elektrolytem a pro vnitřní proud palivového článku ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),
 - A je konstanta uvedená v Tafelově rovnici (V),
 - i_0 je výměnná proudová hustota na katodě, pokud je přepětí na katodě mnohem vyšší než na anodě, nebo se může jednat o výměnnou proudovou hustotu, jež je funkcí přepětí na obou elektrodách ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),
 - m a n jsou konstanty související s přepětím v důsledku přepravování hmoty článkem ($\text{V}, \text{cm}^2 \cdot \text{mA}^{-1}$),
 - r je měrný (plošný) odpor aktivní plochy palivového článku ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$).

Tento vztah je však velmi často zjednodušován dle užitečnosti a potřeby. Proudová hustota související s průchodem paliva elektrolytem i_n je obvykle velmi malá, a ačkoliv je vhodná pro vysvětlení počátečního poklesu napětí palivového článku, má jen malý dopad na provozní ztráty v palivových článcích při pracovních proudech. Je též velmi obtížné tuto proudovou hustotu změřit. Můžeme si též podrobněji rozvést člen vycházející z i_0 , jestliže budeme předpokládat, že proud článkem je vždy větší, jak tato výměnná proudová hustota. To je téměř vždy zajištěno vzhledem k proudu průchodu paliva elektrolytem. Vztah pro aktivační přepětí je převeden na tvar:

$$(3.81) \quad \Delta U_{act} = A \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) = A \cdot \ln(i) - A \cdot \ln(i_0).$$

Poněvadž druhý člen na pravé straně tohoto výrazu je konstantou, můžeme za pomoci tohoto členu stanovit skutečné, praktické, napětí naprázdno E_{oc} , které bude vyjádřeno na základě vztahu:

$$(3.82) \quad E_{oc} = E + A \cdot \ln(i_0).$$

kde E je teoretické vratné napětí palivového článku naprázdno.

Všimněme si, že E_{oc} bude vždy nižší než E , neboť i_0 je malé, v důsledku čehož je logaritmus záporný. Pokud tedy výše uvedené vztahy dosadíme do vztahu pro provozní napětí palivového článku a současně odstraníme proudovou hustotu i_n , dostáváme vztah:

$$(3.83) \quad U = E_{oc} - i \cdot r - A \cdot \ln(i) + m \cdot \exp(n \cdot i).$$

Tento vztah je jednoduchý a přesto je schopný poskytovat výsledky, jež se vynikajícím způsobem shodují s výsledky u skutečných palivových článků. Příklad hodnot konstant použitých v tomto vztahu pro dva odlišné typy palivových článků je uveden v tabulce 3-6. Hodnoty pro první typ palivového článku - Ballard Mark V stack jsou získány z Laurencelle a kol. (2001).

Tento vztah si můžeme jednoduše namodelovat pomocí tabulky (např.: z programu Excel) a počítačového programu typu MATLAB či grafického kalkulátoru. Nicméně, musíme mít na paměti, že logaritmický model nefunguje zcela přesně v oblasti nízkých proudů, speciálně v oblasti nuly. Nejlepší je začít vykreslovat graf z hodnoty proudové hustoty $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Přístup, jež jsme zvolili při rozboru těchto různých ztrát, byl mírně podrobný a matematický, vhodný pro prvotní pochopení chování těchto nevratností. Pokud by měl čtenář zájem o podrobnější teoretický přístup, jež je současně důkladně založený na chování skutečného stacku, potom mu můžeme doporučit Amphlett a kol. (1995).

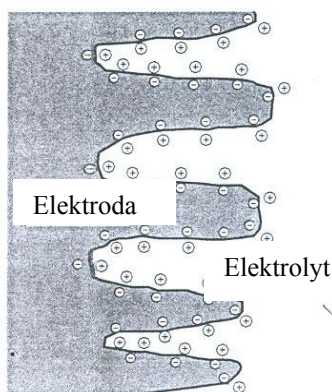
Tabulka 3-6: Příklad konstant pro vztah provozního napětí palivového článku

Konstanta	Ballard Mark V	Vysokoteplotní palivový článek
	PEM FC při 70 °C	Např.: SOFC
E_{co} (V)	1,031	1,010
r ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$2,45 \cdot 10^{-4}$	0,002
A (V)	0,03	0,002
m (V)	$2,11 \cdot 10^{-5}$	$1,00 \cdot 10^{-4}$
n ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$8,00 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-3}$

3.2.7 Náboj dvojvrstvy

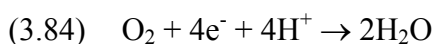
Náboj dvojvrstvy je komplexní a zajímavý elektrodoový jev, kterému je věnována celá kniha (Bokins a kol., 1975). Nicméně, pro tuto studii bude dostačovat pouze krátký popis tohoto jevu. Náboj dvojité vrstvy je důležitý pro pochopení dynamického elektrického chování palivových článků.

Kdykoliv se stýkají dva odlišné materiály, vytváří se na jejich povrchu náboj, či náboj přechází z jednoho materiálu do druhého. Například v polovodičových materiálech dochází k difúzi děr a elektronů přes přechod mezi materiálem typu N a typu P. Tím vzniká na přechodu náboj dvojvrstvy, elektronů v oblasti typu P a děr v oblasti typu N, jež mají velký vliv na chování polovodičových zařízení. V elektrochemických systémech se náboj dvojvrstvy vytváří částečně v důsledku vlivu difúze, obdobně jako v polovodičích, ale také z důvodů reakcí mezi elektrony na elektrodách a ionty v elektrolytu, a také jako výsledek používaných napětí. Například situace na obrázku 3-8 může nastat na katodě palivového článku s kyselým elektrolytem.



Obr. 3-8 Náboj dvojvrstvy na povrchu katody palivového článku.

Elektrony se shromažďují na povrchu elektrody a H^+ ionty jsou přitahovány k povrchu elektrolytu. Tyto elektrony a ionty, společně s O_2 dodávaného katodě, se účastní katodové reakce:



Pravděpodobnost odehrávající se reakce zřejmě závisí na hustotě nábojů, elektronů a H^+ iontů, na povrchu elektrody a elektrolytu. Více náboje odpovídá většímu proudu. Nicméně, hromadění náboje, elektronů a H^+ iontů na rozhraní elektroda/elektrolyt, vytvoří elektrické napětí. Napětí je v tomto případě aktivačním přepětím, o kterém bylo pojednáno již dříve. Takže náboj dvojvrstvy nám poskytuje vysvětlení, proč vzniká aktivační přepětí. Ukazuje nám, že musí být přítomen náboj dvojvrstvy, aby došlo k reakci, a že k tomu, aby byl proud palivovým článkem větší, je potřeba většího náboje. Přepětí je tedy vyšší, jestliže proud je větší. Velice důležitý je vliv katalyzátoru. Efektivní katalyzátor je schopný zvýšit pravděpodobnost reakce – takže palivovým článkem může protékat vyšší proud bez potřeby tvorby tak vysokého náboje.

Vrstva náboje na či v blízkosti rozhraní elektroda – elektrolyt představuje uskladnění elektrického náboje a energie, a tak se chová spíše jako elektrický kondenzátor. Jestliže dojde ke změně proudu, je zapotřebí určitého času na vyrovnání tohoto náboje (a s tím spojeného napětí) -

k rozptýlení (při poklesu proudu) či k tvorbě (jestliže dojde k nárůstu proudu). Takže aktivační přepětí nenásleduje okamžitě proud, stejně jako je tomu u poklesů napětí způsobených ohmickými ztrátami. Dojde-li tedy k náhodné změně proudu v palivovém článku, provozní napětí zaujme zpočátku hodnotu odpovídající vnitřnímu odporu, avšak postupně přejde na hodnotu konečnou, uvažující veškeré nevratnosti. Jednou z možností, jak modelovat tento průběh je využití ekvivalentního obvodu, ve kterém je elektrický náboj dvojvrstvy reprezentován elektrickým kondenzátorem. Kapacita kondenzátoru je definovaná vztahem

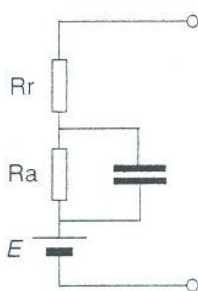
$$(3.85) \quad C = \varepsilon \cdot A/d,$$

kde ε je elektrická permitivita ($F \cdot m^{-1}$), A je plocha povrchu desek kondenzátoru (m^2) a d je vzdálenost desek (m).

V tomto případě je A skutečná plocha povrchu elektrod, která je několik tisíckrát větší než její rozměry délka $\times$ šířka. Také d , vzdálenost mezi elektrodami, je velmi malá, obvykle pouze několik nanometrů. Výsledkem je, že u některých palivových článků dosahuje kapacita hodnot v řádu několika Faradů, což je celkem vysoká hodnota v oblasti kapacit. Spojitost mezi touto kapacitou, nábojem v ní uskladněným a výsledným aktivačním přepětím vede k ekvivalentnímu obvodu, jež je znázorněn na obrázku 3-9.

Rezistor R_r modeluje ohmické ztráty. Ztráty proudu způsobují okamžitou změnu napětí na tomto rezistoru. Rezistor R_a modeluje aktivační přepětí a paralelně připojený kondenzátor vyhlazuje poklesy napětí vznikající na tomto rezistoru. Pokud bychom chtěli uvažovat také ztráty v důsledku koncentračního přepětí, potom bude tento vliv také zahrnut do rezistoru R_a .

Obecně řečeno, vliv této kapacity, jež je výsledkem náboje dvojité vrstvy, dává palivovému článku dobré dynamické vlastnosti a to takové, že napětí se mění velmi zvolna a hladce na novou hodnotu odpovídající změně v požadavku proudu palivového článku. To také umožňuje jednoduchý a efektivní způsob odlišení jednotlivých hlavních typů úbytků napětí, a tudíž analyzovat chování palivového článku. Tyto způsoby odlišení jednotlivých hlavních typů úbytků napětí jsou popsány v následující části této kapitoly.



Obrázek 3-9: Jednoduchý elektrický obvod použitý pro modelování palivového článku.

3.2.8 Odlišení jednotlivých nevratností

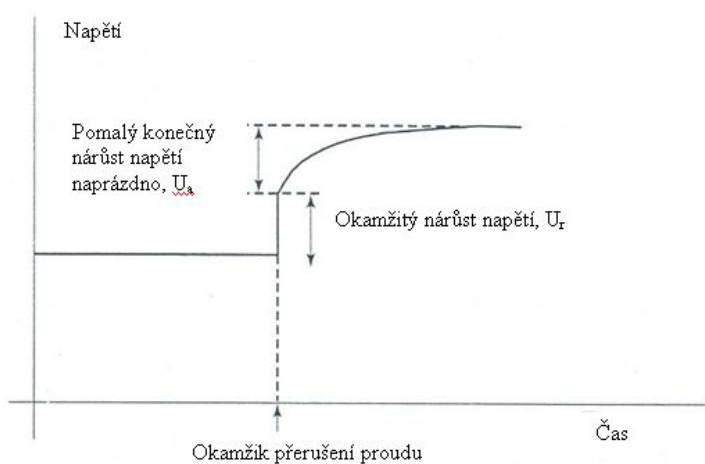
V jednotlivých bodech této kapitoly bylo uváděno, že takové a takové přepětí je důležité při takových a takových podmínkách. Například bylo řečeno, že u palivových článků bázi pevných oxidů (SOFC) je ohmický úbytek napětí důležitější než aktivační ztráty. Co je podkladem pro tato tvrzení?

Jeden z podkladů je odvozen z experimentů využívajících specializované elektrochemické testovací zařízení typu polovičních článků, jež je mimo rozsah této knihy (pokud by měl někdo o tuto metodu zájem, potom je popsána například v Greef a kol. (1985)). Metoda, která umožňuje docela dobře porozumět těmto nevratnostem se nazývá **elektrická impedanční spektroskopie** (*electrical impedance spectroscopy*). Proměnná frekvence střídavého proudu je vedena palivovým článkem. Měří se napětí a počítá se impedance. Při vyšších frekvencích má kondenzátor v obvodu nižší impedanci. Pokud budeme vykreslovat graf závislosti impedance palivového článku na frekvenci proudu, můžeme nalézt hodnoty pro ekvivalentní elektrický obvod, který je znázorněn na obrázku 3-9. Někdy je též možné odlišit ztráty na katodě a na anodě, a zajisté mezi ztrátami souvisejícími s aktivačním přepětím a s přenosem hmoty. Wagner (1998) podal obzvlášť dobrý příklad tohoto typu experimentu, jež byl aplikován na palivové články. Nicméně, protože kapacity jsou velké a impedance malé, jsou zapotřebí speciální generátory signálu a měřicí systémy, využívající frekvence i kolem 10 mHz, takže experimenty jsou velmi často zdlouhavé.

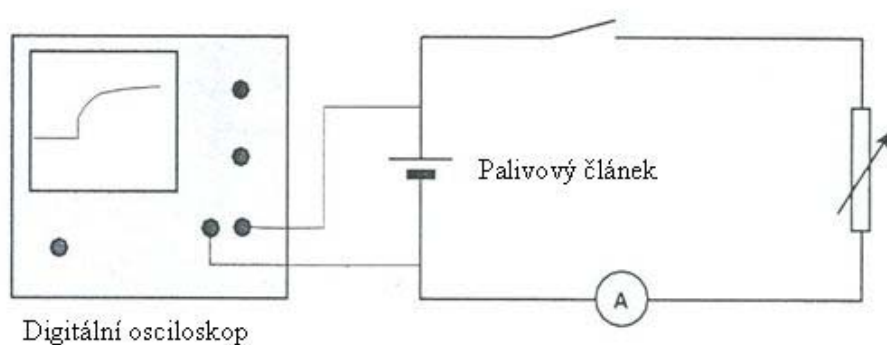
Technika **přerušení proudu** je možností, která může být použita za účelem získání přesných výsledků co do množství (Lee, 1998), ale také k získání rychlých kvalitních údajů. Navíc může využívat standardní nízko-nákladové elektronické vybavení. Předpokládejme, že článek dodává proud, při kterém je koncentrační přepětí (či přepětí v důsledku přepravy paliva) zanedbatelné. Potom pokles napětí článku bude v tomto případě způsoben ohmickými ztrátami a aktivačním přepětím. Předpokládejme, že naráz dojde k přerušení tohoto proudu. Náboj dvojvrstvy a s ním spojené aktivační přepětí potřebuje určitý čas, než dojde k rozptýlení tohoto náboje. Oproti tomu ohmické ztráty klesají okamžitě na nulu. Dojde-li tedy k náhodnému přerušení elektrického proudu v externím elektrickém obvodu, můžeme očekávat, že napětí článku se bude chovat dle průběhu na obrázku 3-10.

Jednoduchý obvod, potřebný pro vykonání testu prostřednictvím přerušení proudu v obvodu je znázorněn na obrázku 3-11. Spínač je sepnutý a elektrická zátěž je naladěna na požadovanou hodnotu testovacího proudu. Na osciloskopu je nastavena vhodná časová základna. Dochází k rozepnutí spínače a tím k přerušení proudu tekoucího elektrickým obvodem. Na obrazovce osciloskopu můžeme odečíst dvě napětí U_r a U_a . Ačkoliv je tato metoda jednoduchá, pro získání kvantitativních výsledků musíme být velmi opatrní, abychom nepřecenili U_r tím, že nám bude chybět bod, kde vertikální přechod končí. Časová základna osciloskopu musí být proměnlivá vzhledem k různým druhům palivových článků a z toho plynoucích kapacit. Tři příklady testů přerušení proudu pro různé druhy palivových článků jsou znázorněny na obrázcích 3-12 až 3-14. Tyto testy jsou podrobněji popsány v Büchi a kol. (1995) (V tomto článku je popsána zajímavá proměnlivost testu přerušení proudu, ve kterém je puls proudu aplikován na palivový článek).

Test přerušením proudu je jednoduchý při testování jednoduchých palivových článků a malých bloků. V případě větších stacků se jeví jako problematické přerušení vyšších hodnot proudů. Metoda přerušení proudu a elektrická impedanční spektroskopie jsou dvěma silnými metodami sloužícími k nalezení příčin nevratností palivových článků. Obě metody jsou velmi rozšířené.

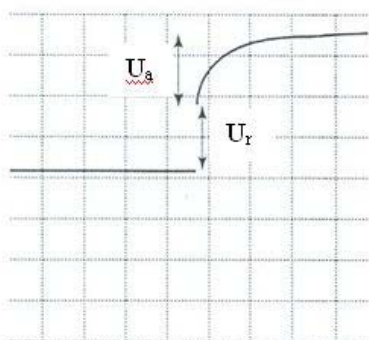


Obrázek 3-10: Náčrtkový graf časového průběhu napětí palivového článku při testu přerušení proudu.

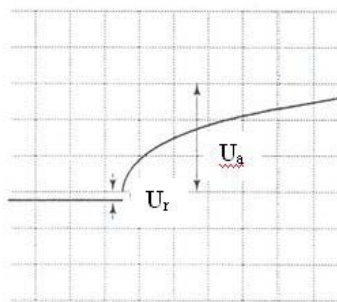


Obrázek 3-11: Jednoduchý obvod pro testování palivových článků zkoušku přerušení proudu.

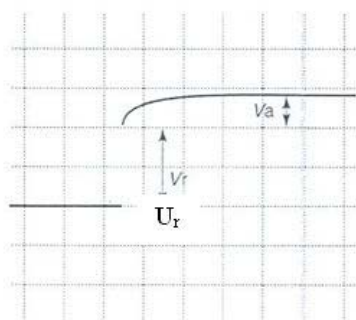
Typické výsledky tří testů přerušení proudu jsou znázorněny na obrázcích 3-12, 3-13 a 3-14. Tyto tři příklady jsou zde zmíněny za účelem získání informací pro srovnání jednotlivých typů nevratností, jež jsme popisovali.



Obrázek 3-12: Test přerušení proudu pro nízkoteplotní vodíkový palivový článek. Ohmický a aktivační pokles napětí jsou srovnatelné (časová osa – $0,2 \text{ s} \cdot \text{div}^{-1}$, $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).



Obrázek 3-13: Test přerušení proudu pro nízkoteplotní palivový článek s přímým zpracováním metanolu (DMFC). Na obou elektrodách se vyskytuje aktivační přepětí. Akt. přepětí je mnohem větší než ohmické, jež je sotva rozpoznatelné. (časová osa – $0,2 \text{ s} \cdot \text{div}^{-1}$, $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).



Obrázek 3-14: Test přerušení proudu pro malý vysokoteplotní palivový článek pracující při teplotě $700 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Velký okamžitý nárůst v napětí ukazuje na pokles napětí v důsledku ohmických ztrát (Časová osa – $0,2 \text{ s} \cdot \text{div}^{-1}$, $i = 100 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$).

Protože osciloskopy nezobrazují svislou čáru, obrázky 3-12 až 3-14 se mírně odlišují od obrázku 3-10, neboť na nich není znázorněna svislá čára symbolizující U_r . Testy byly vykonány na třech typech palivových článků, PEM FC, DMFC a SOFC. Ve všech případech byl celkový pokles napětí téměř shodný, ačkoliv proudová hustota byla odlišná.

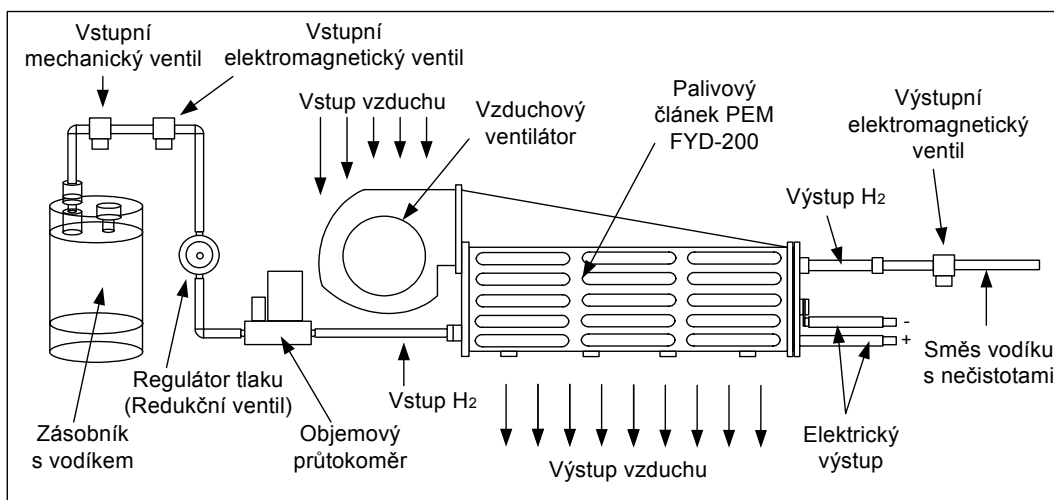
Tyto tři příklady poskytují dobré shrnutí příčin napěťových ztrát v palivových člancích. Koncentrační ztráty a ztráty způsobené přenosem hmoty jsou důležité pouze při vysokých proudech. U dobře navržených systémů s dobrou dodávkou paliva a kyslíku, jsou při jmenovitém proudu velmi malé. *U nízkoteplotních vodíkových palivových článků je důležité aktivační přepětí na katodě, obzvláště při nízkých proudech, a ohmické ztráty. Aktivační a ohmické ztráty jsou přibližně shodně velké*, viz. obrázek 3-12. V případě palivových článků využívajících jako palivo metanol se na anodě i katodě vyskytuje významná hodnota aktivačního přepětí, a tak aktivační přepětí za každé situace převládá, viz. obrázek 3-13. Na druhou stranu, v případě vysokoteplotních palivových článků se aktivační přepětí stává méně významným a hlavním problémem jsou v tomto případě ohmické ztráty, viz. obrázek 3-14.

3.3 Popis laboratorního řešení projektu Hydrogenix v roce 2005

3.3.1 Vodíkový okruh prototypu HydrogenIX

Okruh palivového článku s protonovou membránou typu FGD-200 byl navržen pro účely použití v prototypu jedno-osobového dopravního prostředku HydrogenIX, jež byl konstruován speciálně pro účast v závodu Shell Eco-marathon. Snahou návrhu bylo vytvoření systému s maximální elektrickou účinností při současném respektování především bezpečnostních pravidel soutěže a dostupných finančních prostředků.

Schématické znázornění vodíkového okruhu je znázorněno na obrázku 3-15.



Obrázek 3-15: Schéma vodíkového okruhu použitého u prototypu HIX.

Popis vodíkového okruhu

Při popisu vodíkového okruhu budeme postupovat od zásobníku s vodíkem až po vypouštění vodíku z palivového článku.

1. Zásobník s vodíkem

Za účelem zvýšení vodíkové bezpečnosti a snahou použití nových technologií byly jako zásobníky s vodíkem použity kanistry využívající technologii skladování vodíku prostřednictvím chemických sloučenin - hydridů kovu.

Parametry zásobníku:

Provozní objem : 30 – 150 NL vodíku

Provozní tlak : 1,5 – 16 barů absolutních

Princip uskladnění : hydrid kovu (kov $\text{La}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}$ v podobě houby v množství 1 kg)

Obal : nerez ocel (přesné parametry výrobce neudává)

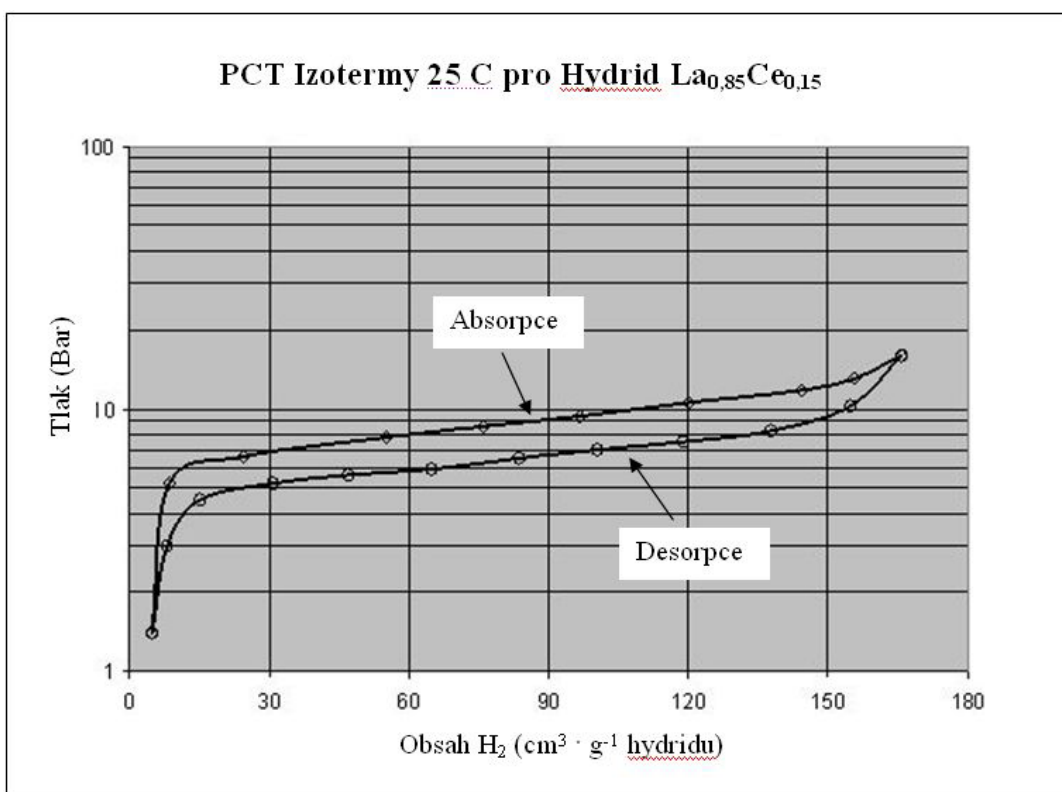
Rozměry : výška 200 mm, průměr 86 mm

Hmotnost : cca 2 440 g

Příslušenství : pojistný (přetlakový) ventil (25 bar),

tlakoměr s rozsahem 0 – 16 barů abs.,
konektor Rectus Typ 21,
zabudovaný vnitřní filtr 5 μm ,
Výrobce : LabTech Int. Co Ltd

Graf závislosti tlaku v kanistru na množství absorbovaného vodíku při plnění kanistru a odnímání vodíku z kanistru je znázorněn na obrázku 3-16.



Obrázek 3-16: Graf závislosti tlaku v kanistru na množství vodíku vázaného v hydridu při plnění a odnímání vodíku z kanistru.

V prototypu HIX jsou použity dva stejné kanistry s výše uvedenými parametry za účelem dodávky dostatečného množství paliva pro palivový článek po celou dobu závodu. Kanistry jsou umístěny nad sebou v těsné blízkosti výstupu chladícího vzduchu z palivového článku. Takového uspořádání bylo zvoleno za účelem zásobování kanistrů teplem potřebným pro uvolnění dostatečného množství vodíku z chemických vazeb hydridů v kanistrech.



Obrázek 3-17: Vzhled kanistru s hydridem kovu s kapacitou 150 NL vodíku.

2. Propojovací trubice a spojovací součástky

Propojovací trubice - standardní teflonová trubice určená pro plyny, typ 6/4 s provozním tlakem do 20 bar.

Spojovací materiály - T-čka, kolena a přechodky z nerez oceli zakončené převlečnou maticí. Pokud se zde vyskytují šroubení, potom jsou preferovány G 1/8" a G 1/4". Kromě těchto součástí jsou použity protikusy ke konektorů Rektus Typ 21 (mosaz) a utahovací objímky.

3. Mechanický ventil

Obousměrný mechanický kulový ventil pro plyny s jmenovitým tlakem do 50 barů s odfukovým otvorem (kulový kohout s odfukem). Šroubení G 1/8" na vstupu i výstupu.

4. Redukční ventil

Redukční ventil je součástí dodávky palivového článku. Redukuje proměnlivý tlak vodíku vystupujícího ze zásobníků na konstantní tlak o hodnotě přibližně 1,4 baru (21 PSI) vstupujícího do palivového článku.

5. Vstupní vysokotlaký elektromagnetický ventil

Vstupní vysokotlaký elektromagnetický ventil je vřazen do vodíkového okruhu mezi mechanický ventil a redukční ventil. Obousměrný elektromagnetický ventil, jež je v klidovém stavu uzavřený, s následujícími parametry:



Typ (výrobce):	5404 (Bürkert)
Rozsah provoz. tlaků :	1-50 bar
Šroubení :	G 1/2" na vstupu i výstupu
Materiál těla :	mosaz, nerez ocel
Napájecí napětí :	24 V DC
Příkon :	8 W (při otevírání i při trvale otevřeném stavu)
Doby odezvy:	20 – 40 ms otev., 100 – 1 500 ms zav.
Max. viskozita média:	21 mm ² /s

Obrázek 3-18: Elektromag. ventil pro rychlé uzavření vstupu vodíku do palivového článku.

6. Objemový průtokoměr FVL-2605A

Mezi redukční ventil a samotný palivový článek je včleněn objemový průtokoměr měřící současně teplotu a tlak palivového plynu na vstupu do palivového článku.

Regulační průtokoměry série FVL-2600 využívají přímého spojení proporcionálního ventilu s tělem průtokoměru. Měřená hodnota z laminární zóny průtokoměru je zpracována integrovaným PID regulátorem, který následně nastavuje regulační ventil dle uživatelem zadaných parametrů.

Parametry objemového průtokoměru

Typ (výrobce) :	FVL-2605A (Omega)
Rozsah :	0 - 2 SLPM
Přesnost :	+/- 1% z rozsahu
Doba regulační odezvy :	100 ms
Pracovní teplota :	0 až +50 °C
Relativní vlhkost :	0 - 100 %, nekond.
Objemový reg. průtokoměr :	oblast atm. tlaku
Min. požadovaná tlak. dif.:	35 kPa
Požadovaný napájecí proud :	250 mA
Napájecí napětí:	12 Vss



Obrázek 3-19: Objemový průtokoměr řady FVL-2600 s regulačním ventilem.

Tento průtokoměr může být řízen signálem 0 až 5 V z externího zařízení či na základě zadání hodnot uživatelem pomocí sériové komunikace RS-232. Průtokoměr má integrovány vlastní snímače teploty, tlaku a tlakové difference pro měření průtoku. Výsledkem je lineární průtokoměr s rychlou odezvou, snadným ovládáním a možností zobrazení nebo přenosu různých procesních parametrů.

7. Palivový článek

Jako palivový článek byl použit výrobek vyvinutý v roce 2002 společností Beijing Fuyuan Century Fuel Cell Power Limited, jež má označení FYD-200. Jedná se o palivový článek typu

PEM s požadavkem na čistotu paliva - vodíku (čistota $\geq 99,98 \%$) a okysličovadla - postačuje vzduch. Parametry článku udávané výrobcem jsou uvedeny v tabulce 3-7.

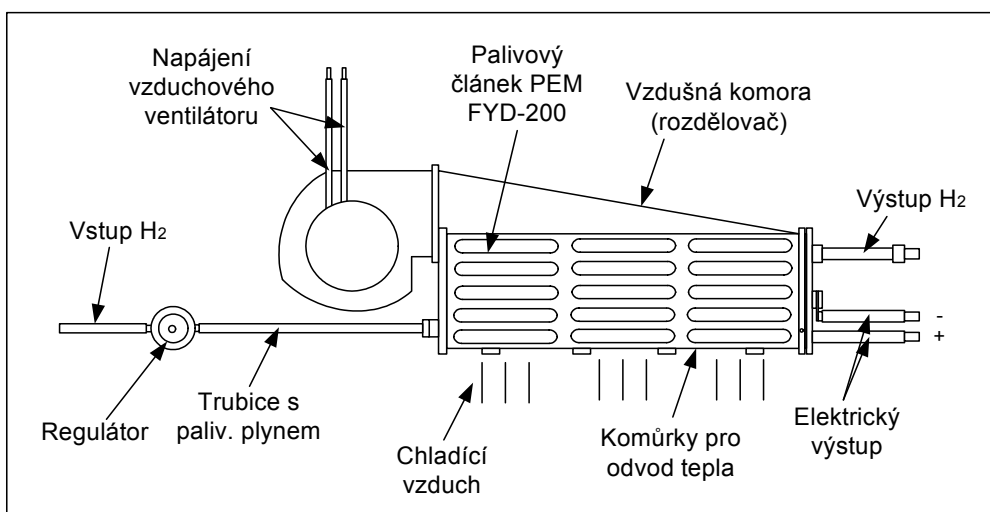
Palivový článek je složen ze 40 elementárních palivových článků s aktivní plochou membrány 25 cm^2 . Spotřeba vodíkového paliva při výkonu 200 W udávaná výrobcem je $2,5 \text{ NL} \cdot \text{min}^{-1}$.

Palivový článek využívá palivo o čistotě $99,98 \%$ a vyšší. I přes vysokou čistotu paliva dochází vlivem uzavřeného vodíkového okruhu k hromadění nečistot v palivovém článku a z toho plynoucí ztrátě výkonu článku. Výrobce proto doporučuje každých 20 minut provozu otevřít na dobu 3 až 4 sekund výstup vodíkového okruhu a přirozenou cestou, využitím přetlaku vodíkového paliva vyfouknout nečistoty z článku.

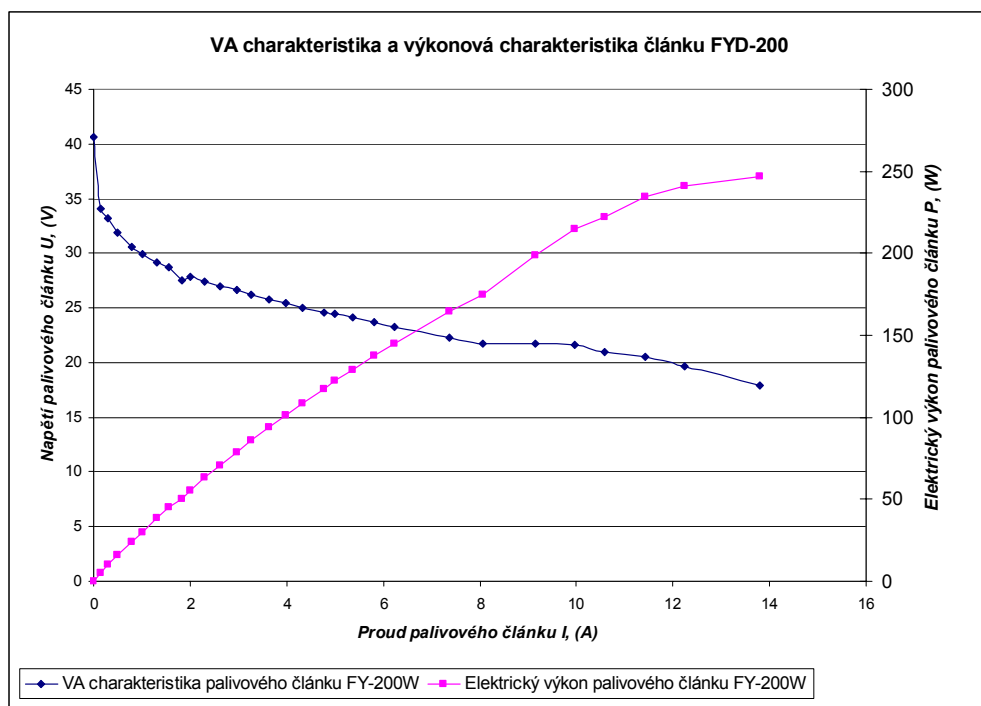
Doplňkovým zařízením (příslušenství) palivového článku typu FYD-200 je již výše zmíněný redukční ventil v okruhu vodíku.

Tabulka 3-7: Parametry palivového článku FYD-200 uváděné výrobcem.

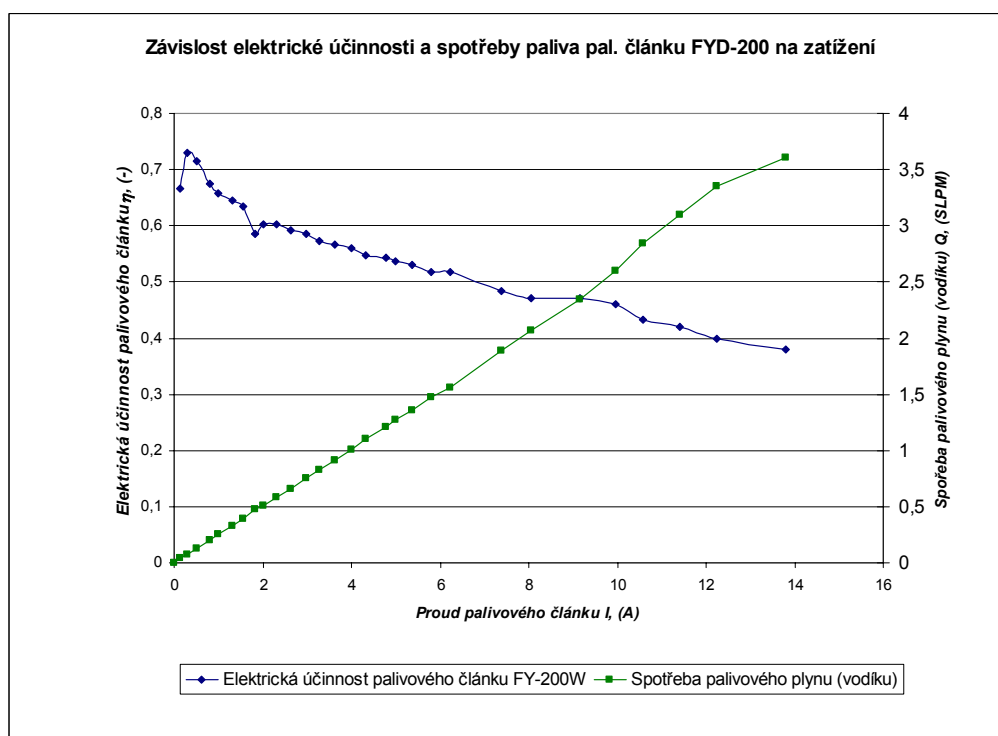
Fyzikální veličina	Velikost	Fyzikální veličina	Velikost
Teplota okolí ($^{\circ}\text{C}$)	$5 \div 40$	Jmenovité napětí (V)	24 DC
Provozní teplota PČ ($^{\circ}\text{C}$)	$40 \div 70$	Jmenovitý proud (A)	$\geq 6,5 \text{ DC}$
Provozní napětí vzduch. ventilátoru (V)	$7 \div 22 \text{ DC}$ 18 DC	Maximální výkon (W)	$\geq 200 \text{ DC}$
Tlak paliva (MPag)	$0,02 \div 0,03$	Napětí naprázdno (V)	$\leq 45 \text{ DC}$
Ukládkovací vlhkost	$> 30 \%$	Ukládkovací teplota	$5 \div 30 \text{ }^{\circ}\text{C}$



Obrázek 3-20: Znázornění základních částí palivového článku FYD-200.



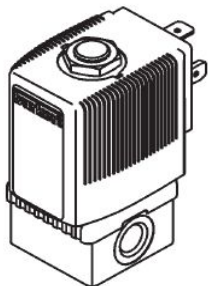
Obrázek 3-21: Naměřená volt-ampérová a výkonová charakteristika paliv. článku FYD-200.



Obrázek 3-22: Naměřená elektrická účinnost a výkonová charakteristika pal. článku FYD-200.

8. Výstupní nízkotlaký elektromagnetický ventil

Je vřazen do vodíkového okruhu na trubici s vodíkem vystupujícím z palivového článku. Obousměrný elektromagnetický ventil v klidovém stavu uzavřený s následujícími parametry:



Typ (výrobce) :	6013 A (Bürkert)
Rozsah provozních tlaků :	0-1,5 bar
Šroubení :	G 1/4" na vstupu i výstupu
Materiál těla :	mosaz, nerez ocel
Napájecí napětí :	24 V DC
Příkon :	10 W (při otevírání i při trvale otevřeném stavu)

Obrázek 3-23: Elektromagnetický ventil na výstupu vodíku z palivového článku.



Obrázek 3-24: Jeden z testů palivového článku FYD-200 - účinnost palivového článku v závislosti na tlaku vodíkového paliva.



Obrázek 3-25: Pohled do strojové části prototypu HIX před dokončením nosné konstrukce a vložením vodíkového okruhu s palivovým článkem.



Obrázek 3-26: Pohled do strojové části prototypu HIX po vložení vodíkového okruhu s palivovým článkem.

Nevýhody stávajícího vodíkového okruhu a návrh jejich zlepšení

Únik paliva $\Rightarrow$

- co možná nejkratší vodíkový okruh s min. počtem spojovacích členů dokonale utěsněných,
- náhrada dvou zásobníků s vodíkem zásobníkem jediným,
- přechod od plastových trubic k trubicím z nerez oceli.
- Mechanické odpory v cestě proudícího paliva $\Rightarrow$
- co možná nejkratší vodíkový okruh bez prudkých změn směru,
- minimální počet spojovacích členů.

Úspora hmotnosti systému $\Rightarrow$

- náhrada dvou zásobníků s vodíkem zásobníkem jediným o stejném objemu a nižší hmotnosti pláště (vliv objemu a použitého materiálu pláště),
- efektivnější hydrid kovu,
- zredukování počtu elektromagnetických ventilů na minimum,
- použití palivového článku bez ventilátoru,
- použití lehčích konstrukčních materiálů palivového článku.

Elektrická účinnost palivového článku $\Rightarrow$

- navýšení tlaku a kvality vodíku vstupujícího do palivového článku,
- zařazení zvlhčovače do vodík. okruhu ($\times$ nárůst hmotnosti a úbytek energie v systému),
- náhrada vzduchu v okruhu okysličovačla kyslíkem ($\times$ nárůst hmotnosti a ceny systému),
- navýšení výkonu palivového článku a provoz při nižším proudovém zatížení, než je jmenovité,
- neuvažujeme nárůst teploty reaktantů, jež s sebou nutně nese velké nároky na energii.

Výkonová ztráta na elektromagnetických ventilech, ventilátoru palivového článku, objemovém průtokoměru a měničích $\Rightarrow$

- výměna elektromagnetických ventilů za účinnější,
- přechod k pasivnímu chlazení palivového článku (přirozenou cirkulací vzduchu),
- využití pouze jedné, co možná nejvyšší hladiny napětí.

3.3.2 Ekonomické zhodnocení náročnosti, nákladů, přínosů řešení.

Investiční náklady na vodíkový okruh jsou tvořeny především třemi hlavními komponenty, kterými jsou palivový článek v ceně 3 250,- USD, objemový průtokoměr cca 48 000,- Kč a zásobníky s vodíkovým palivem (každý po 480,- Eur) v celkové výši 960,- Eur. Všechny tyto hlavní komponenty byly pořízeny v roce 2004.

Pořizovací náklady ostatních částí vodíkového okruhu, především elektromagnetických ventilů, mechanického ventilu, spojovacího materiálu a trubic, byly cca 15 000,- Kč.

Pořizovací náklady na vodíkový okruh činily celkem cca 183 000,- Kč

3.3.3 Začlenění do výuky

Teoretické přípravy pro měření a výsledky samotných měření byly zakomponovány do přednášek předmětů Elektrárny a Zařízení elektráren na katedře Elektroenergetiky (kat451), FEI, VŠB-TU Ostrava. Současně byla vydána učební pomůcka “Vodík a palivové články” (syllab o rozsahu 53 stran).

3.4 Úvod do problematiky elektrických pohonů s palivovými články

Nepřímá pohonná jednotka na vodík se skládá ze tří základních částí.

- Zdroj energie – palivová nádrž – tlaková nádoba s kapalným nebo stlačeným vodíkem nebo vodík chemický vázaný (metalhydrid, uhlovodíky-pouze pro vysokoteplotní pal.články).
- Palivový článek – přeměna chemické energie na elektrickou.
- Elektromotor – přeměna elektrické energie na mechanickou.

Dále pak další, většinou nutné součásti : Baterie, ovládací prvky, měnič pro motor

Body 1 a 2 jsou podrobně popsány v kapitolách 1 a 2.

3.5 Rozbor současného stavu řešení problematiky elektrických pohonů

U pohonu, který se skládá spojením **palivový článek – měnič motoru – motor** se nejprve musí zhodnotit po částech samostatně. Samozřejmě je důležité přihlížet k parametrům jednotlivých prvků, aby byly kompatibilní.

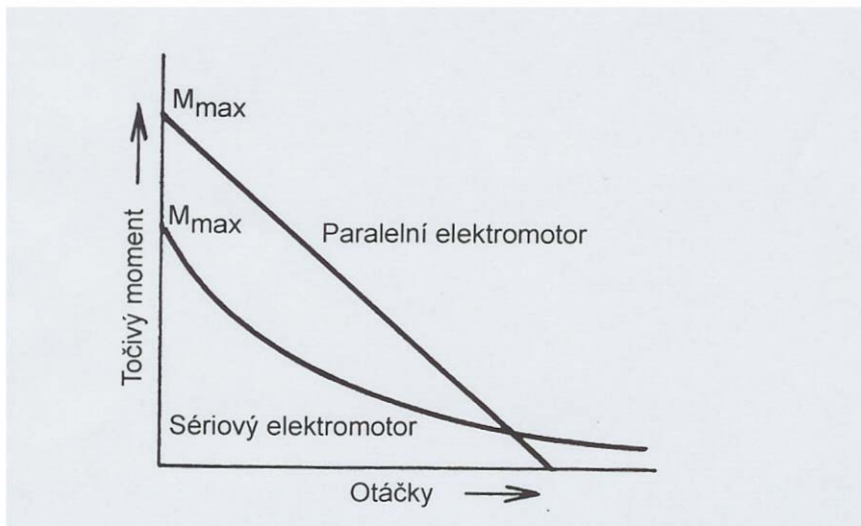
3.5.1 Elektromotory

Zásadně je možno ve stavbě elektromotorů použít celé řady tradičních principů činnosti, využitelných pro trakční pohony. Trakční elektromotory určuje zejména hodnota momentu, menší význam má hodnota výkonu. Konstrukce musí být spolehlivá, ve velkém rozsahu otáček musí být k dispozici dostatečný výkon. Důležitá je kompaktní stavba, vysoká účinnost při malé hmotnosti, krátkodobá přetížitelnost, nízká hladina hluku, nízké udržovací náklady a výhodná cena.

Stejnoseměrný motor s cizím buzením (permanentsními magnety)

Stejnoseměrný motor s cizím buzením vykazuje zvláště výhodné momentové charakteristiky, jednoduchou regulaci otáček v širokém rozsahu a kontinuální přechod z jízdy na brzdění. Proto jsou již dlouhou dobu používány u elektrických vozidel, kde mohou být napájeny přímo z baterie. Magnetický tok je vytvořen budícím vinutím ve statoru. Proud do vinutí otáčejícího se rotoru je přiveden přes kartáče a komutátor, který zajišťuje periodickou změnu

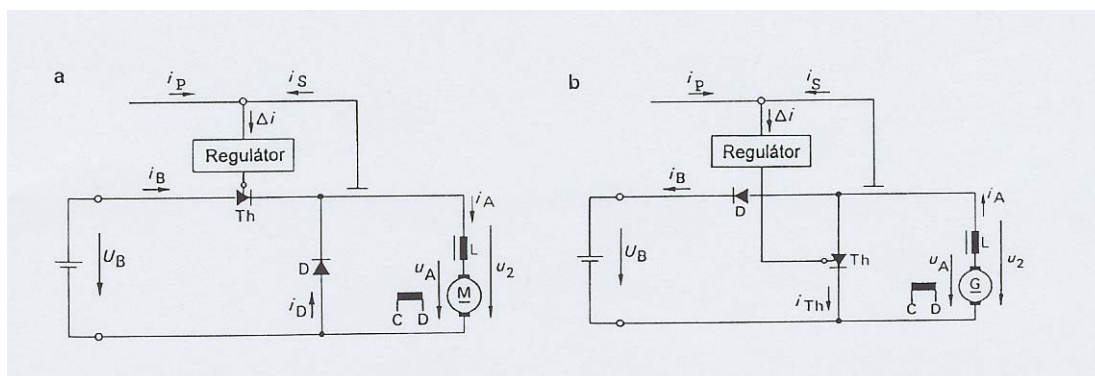
proudu do cívky kotvy, takže kotva rotuje ve vnějším magnetickém poli. Točivý moment působí přitom stále ve směru rotace. Podle toho, je-li kotva a budicí vinutí zapojeno sériově nebo paralelně, rozeznáváme sériový elektromotor, nebo paralelní elektromotor (pro malé výkony s permanentními magnety).



Obrázek 3-27: Momentové charakteristiky stejnosměrného motoru

Sériový elektromotor má velký točivý moment v oblasti nízkých otáček viz. obrázek 3-27, který však se stoupajícími otáčkami rychle klesá. Proto se u elektrovozidel prosazuje paralelní elektromotor. Jeho točivý moment klesá pomaleji a sice lineárně s otáčkami. Vedle toho se používá dvojitý paralelní elektromotor (sdružený nebo kompaundní motor), který mimo paralelní vinutí obsahuje přidavné sériové budicí vinutí, tak může výhodu vysokého počátečního točivého momentu a pomalého poklesu momentu vzájemně spojit. K regulaci otáček je možné použít napájení vinutí motoru pomocí pulzních měničů, realizovaných v současné době především na bázi výkonových tranzistorů IGBT, případně výkonových tyristorů (pro větší výkony).

Principiální schéma zapojení tohoto měniče pro motorický a brzdový (generátorový režim) je uvedeno na obrázku 3-28. Proud kotvy i_A je regulován jak při jízdě a), tak i při brzdění b).



Obrázek 3-28: Schéma zapojení pulzního měniče pro motorický (a) a brzdový (b) režim

Stejnoseměrné motory jsou značně přetížitelné. Krátkodobě při rozjezdu je přetížitelnost až 100 %. Hraniční otáčky jsou omezeny asi na 7000 min^{-1} . Všeobecně je tedy zapotřebí použití vícestupňové převodovky.

Výhody stejnosměrných motorů:

- jednoduché řízení otáček

Nevýhody:

- komutátor a kartáče jsou náchylné k poruchám a musí být udržovány
- problematické použití v prostředí s nebezpečím výbuchu (jiskření na komutátoru)

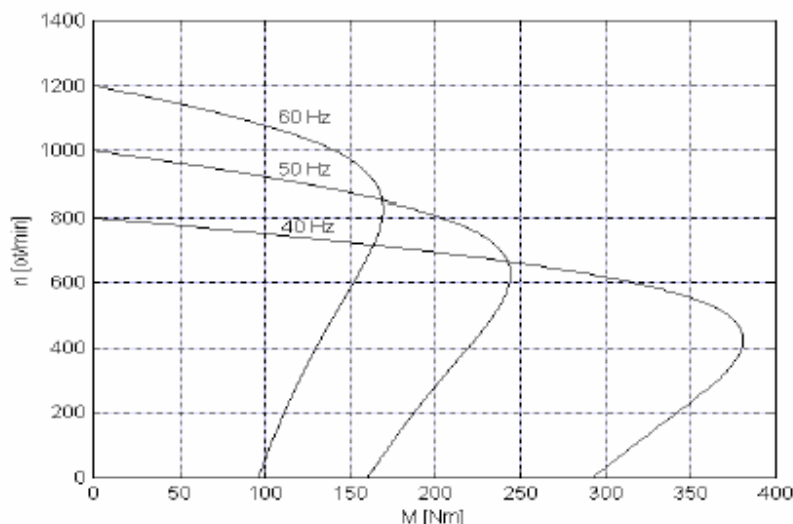
Asynchronní motor

Střídavé motory vytlačují u elektrovozidel stále více stejnosměrné motory. Podstatná výhoda třífázového asynchronního motoru je v tom, že u motoru odpadá vinutí kotvy a komutátor. Asynchronní motory se ve většině případů realizují s třífázovým statorovým vinutím, které je zapotřebí napájet třífázovým napětím se vzájemným fázovým posuvem 120° . Možnost získání tohoto napětí je možné například statickým měničem kmitočtu, napájeným ze stejnosměrného meziobvodu (napájecí baterie). Momentová charakteristika asynchronního motoru je na obrázku 3-29.

Oproti stejnosměrnému motoru je asynchronní motor při stejném výkonu podstatně menší a lehčí, proto lze počítat a výkonovou hmotností asi 1 kg/kW . Motor je dále jednodušší konstrukce, robustní, bezúdržbový a silně přetížitelný, může dosáhnout až $20000 \text{ otáček min}^{-1}$.

Velká výhoda střídavých motorů oproti stejnosměrným je, že obíhající rotor většinou nepotřebuje externí napájení, protože proud rotoru je vybuzován rotujícím magnetickým polem. Vlivem působení indukovaného proudu, jak bylo popsáno, působí síly magnetického pole na kotvu, která se otáčí. Podle toho jestli se rotor otáčí asynchronně nebo synchronně s točivým polem, rozdělují se na asynchronní motory a synchronní motory. Zpětné získání energie při brzdění je možno realizovat s vysokou účinností. Otáčky asynchronních motorů jsou o něco nižší než otáčky magnetického pole.

Rotor asynchronního motoru je v provedení jako kroužkový rotor nebo klecový rotor. Kroužkový rotor je opatřen vinutím, které je navzájem propojena kroužky a kartáči. Tato konstrukční „nevýhoda“ na druhé straně umožňuje pomocí externích odporů měnit momentovou charakteristiku asynchronního motoru a tím v jistém rozsahu i rychlost otáčení. Klecový rotor je složen z hliníkových, bronzových nebo měděných tyčí, které jsou navzájem spojeny nakrátko.



Obrázek 3-29: Momentová charakteristika asynchronního motoru při frekvenčním řízení.

Střídavé motory mají následující výhody:

- jsou technicky dokonalé
- jsou kompaktní a robustního provedení a tím prakticky bezúdržbové
- umožňují vysoké otáčky až 15 000 min⁻¹
- mají vysokou účinnost jako stejnosměrné motory

Nevýhody:

- nákladnější řízení a tím o něco vyšší cena celého pohonu

Spínaný reluktanční motor

Reluktanční motory jsou založeny na dlouhodobě známé technice reluktančních krokových motorů. Ačkoliv lze reluktanční krokový motor jednoduše a levně vyrobit, byl mnoho desetiletí málo využíván, pro jeho nerovnoměrnost, tj. závislost točivého momentu na poloze rotoru. Tato nevýhoda může být mezitím odpovídajícím řízením vyrovnána. Řízený reluktanční motor je zvláštní tvar střídavého motoru. V jeho rotoru není budící vinutí. Rotor z měkkého železa má pólové nástavce ve tvaru ozubeného kola. Pojem reluktance poukazuje na magnetický odpor, který rotor v magnetickém poli představuje. Na základě bezhmotných mezer zubů v rotoru, má rotor reluktančního motoru velmi malý moment setrvačnosti a tím velmi vysoké možnosti zrychlení.

Další výhody jsou:

- vysoký točivý moment při nízkých otáčkách
- robustní konstrukce
- malé náklady na údržbu
- stabilní běh motoru při vypnutí jedné nebo více fází,
- vysoká přetížitelnost
- vysoká účinnost a výhodná cena.

Nevýhody motoru:

- točivý moment není rovnoměrný
- zvýšená hlučnost

Stejnoseměrný bezkartáčový motor (elektronicky komutovaný motor)

Uvedený motor je zvláštním typem synchronního motoru nazývaný též bezkartáčovým stejnosměrným motorem (anglicky Brushless Direct Current - BLDC Motor nebo také Electrically Commutated Motor - EC Motor)

Motor konstrukčně připomíná synchronní motor - stator je běžný, třífázový, rotor obsahuje permanentní magnety.

Statorové vinutí, které je zapojeno do hvězdy, je napájeno obdélníkovými proudovými pulzy střídavé polarizace vždy po dobu trvání 120° el. (v době mezi komutacemi současně vedou vždy jen 2 fáze). K napájení motoru se používá klasický napěťový střídač v zapojení třífázový můstek osazený nejčastěji IGBT tranzistory se zpětnými diodami. Střídač pracuje buď s pulzní šířkovou modulací anebo je spínání tranzistorů odvozeno od hysterézního regulátoru proudu. Po pootočení rotoru vždy o 60° el. se proud přepíná do následujícího fázového vinutí statoru. Přepínání je řízeno v závislosti na úhlové poloze rotoru pomocí šesti polohových snímačů s Hallovými sondami, které jsou součástí stroje. Ty tvoří spolu s logickými obvody „elektronický komutátor“.

Tvar magnetické indukce ve vzduchové mezeře je přibližně obdélníkový, indukované napětí v jednotlivých fázích nemá v důsledku zešikmení statorových drážek či jiného konstrukčního vlivu již průběh obdélníkový, nýbrž lichoběžníkový (rovněž nazývaný trapézový)

Motor bývá vybaven rovněž AC tachogenerátorem pro otáčkovou zpětnou vazbu. Průběh napětí tohoto nejčastěji třífázového tachogenerátoru je obdobný jako indukovaného napětí statoru stroje. Výběrem amplitud jednotlivých fázových napětí elektronickým přepínačem, řízeným od polohy rotoru, získáme stejnosměrné napětí úměrné otáčkám, jehož polarita je závislá na směru otáčení motoru.

Princip a vlastnosti pohonu s tímto motorem jsou analogické pohonu stejnosměrnému. Choulostivým místem tohoto pohonu jsou komutační intervaly, kdy konstantního momentu lze dosáhnout pouze v případě, kdy součet proudů v komutujících fázích je konstantní. Z tohoto důvodu jsou v současné době tyto servopohony, donedávna hojně používané pro posuvy obráběcích strojů, nahrazovány servopohony se synchronními motory s permanentními magnety a se sinusovým tvarem magnetické indukce ve vzduchové mezeře, kde je komutace fázových proudů plynulá a má menší nepříznivý vliv na rovnoměrnost otáčení.

Synchronní motor s permanentními magnety

V současné době nabývají stále více na významu střídavé regulační pohony se synchronními motory, u nichž je budící vinutí nahrazeno permanentními magnety. Použitím nových magnetických materiálů na bázi sloučenin samarium-kobalt (SmCO_5 resp. SmCO_{17}) a neodym-bor-železo (NdBFe) byly vyvinuty synchronní motory s výkonem řádově stovek kilowattů.

Přesto je ovšem zatím zřejmě největší využití těchto motorů v oblasti servomechanismů - robotů a manipulátorů, přičemž u těchto aplikací jsou nejčastější výkony do několika kW.



Pohony s těmito servomotory jsou v zahraniční literatuře označovány jako Brushless A. C. Motor Servodrives neboli bezkartáčové servopohony. Rovněž se lze setkat s označením PMSM (Permanent Magnet Synchronous Motor), i když tento název je poněkud obecnější, protože se někdy používá i pro EC motory popsané v předcházející kapitole.

Stator je běžný, třífázový, stejně jako u asynchronního nebo klasického synchronního motoru s vinutým rotorem. Rotor je tvořen permanentní magnety (nejčastěji ze vzácných zemin), přičemž tvar magnetické indukce ve vzduchové mezeře a tedy i indukovaného napětí je harmonický, sinusový.

Statorové vinutí, které je zapojeno do hvězdy, je napájeno harmonickými proudy, což zabezpečuje rovnoměrný chod motoru bez momentových pulsací. K napájení motoru se používá napěťový střídač osazený nejčastěji IGBT tranzistory se zpětnými diodami. Střídač pracuje nejčastěji s pulzní šířkovou modulací.

Pro řízení je nutno co nejpřesněji znát informaci o okamžité poloze a rychlosti motoru. Z tohoto důvodu je motor vybaven resolverem nebo inkrementálním čidlem.

V porovnání se stejnosměrnými mají bezkartáčové servomotory tyto výhody:

- malé rozměry a moment setrvačnosti
- velké, běžně až 6-ti násobné proudové a momentové přetížení v dynamických stavech
- vysoká životnost a provozní spolehlivost
- minimální nároky na údržbu

Tabulka 3-8: Porovnání různých koncepcí trakčních motorů (nejlepší = 10)

Motor	Cena	Účinnost	Hmotnost	Rosah P_{KONST}	Přetížitelnost	Spolehlivost	Stav vývoje
Stejnoseměrný	10	7	6	10	10	7	10
Asynchronní	8	8	6	9	10	9	9
Synchronní	8	10	7	10	10	9	8
Synchronní s perm.magnety	7	10	8	8	10	10	7
Přepínatelný reluktantní	9	6	7	4	10	9	5
Magnetický M-M	8	10	10	8	9	10	8

Porovnání jednotlivých pohonů je v tabulce 3-8. Tato tabulka platí pro výkony > 1kW. Při výkonech < 1kW jsou účinnosti stejnosměrných a synchronních motorů při jmenovitém zatížení srovnatelné.

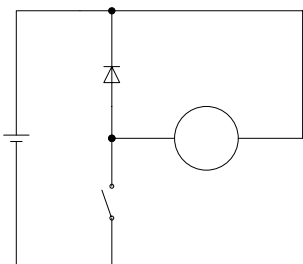
Pokud zohledníme požadavky kladené na pohon (Přetížitelnost, Účinnost, Jednoduchost řízení, Cena), pak pro malé výkony (< 1kW) zvolíme stejnosměrný motor a pro vyšší výkony dle konkrétních možností upřednostníme pořizovací cenu (stejnoseměrný motor) nebo účinnost a spolehlivost (synchronní motor).

3.5.2 Měniče určené pro motory

Pro každý druh motoru je nutné volit odpovídající měnič. Každý takovýto měnič má své výhody a nevýhody. Pro stejnosměrný motor máme k dispozici tyto možnosti:

Jednokvadrantní měnič – zapojení na obrázku 3-30.

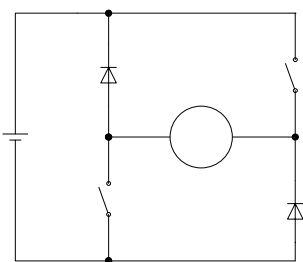
Je určen pro jednosměrné otáčení s jedním směrem proudu (bez možnosti brzdění). Má jeden spínací prvek a jednu zpětnou diodu



Obrázek 3-30: Zapojení jednokvadrantního měniče.

Dvoukvadrantní měnič – zapojení dle obrázku 3-31.

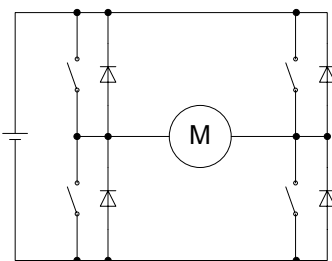
Je určen pro jednosměrné otáčení s oběma směry proudu (umožňuje brzdění rekuperací). Má dva spínací prvky a dvě zpětné diody.



Obrázek 3-31: Zapojení dvoukvadrantního měniče.

Čtyř kvadrantní měnič – zapojení dle obrázku 3-32.

Lze s ním provozovat oba směry otáčení a oba směry proudu. Umožňuje rekuperační brzdění v obou směrech. Má čtyři spínací prvky a čtyři zpětné diody. (plný můstek)

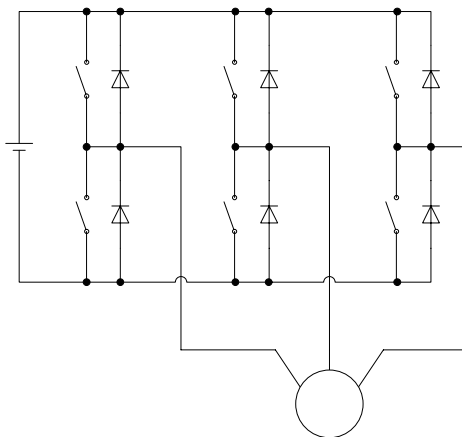


Obrázek 3-32: Zapojení čtyřkvadrantního měniče.

M

U 2. a 3. existuje více způsobů řízení.

Pro asynchronní a synchronní motor je nutné požití minimálně třífázového můstku (závisí na počtu fází daného motoru), tzn. minimálně šest spínacích prvků. Například pro třífázový synchronní i asynchronní motor je zapojení dle obr. Zapojení měniče je stejné, jen se liší ve způsobu řízení spínání jednotlivých větví.



Obrázek 3-33: Zapojení třífázového měniče.

Ztráty

Každý prvek v cestě proudu působí úbytek napětí, který odpovídá ztrátám na součástce. Pro spínací prvky jsou ztráty způsobené vedením proudu a ztráty způsobené spínáním.

Ztráty vedením proudu: $P = U \cdot I$, kde U je závislé na I .

U Mosfet tranzistorů přibližně platí, že

$$(3.86) \quad U \approx R_{ON} \cdot I$$

$$(3.87) \quad P \approx R_{ON} \cdot I^2$$

$$(3.88) \quad P_{AV} \approx R_{ON} \cdot I_{ef}^2$$

U diod nebo tyristorů přibližně platí

$$(3.89) \quad U \approx U_T + R \cdot I$$

$$(3.90) \quad P_{AV} \approx R_D \cdot I_{ef}^2 + U_T \cdot I_{AV}$$

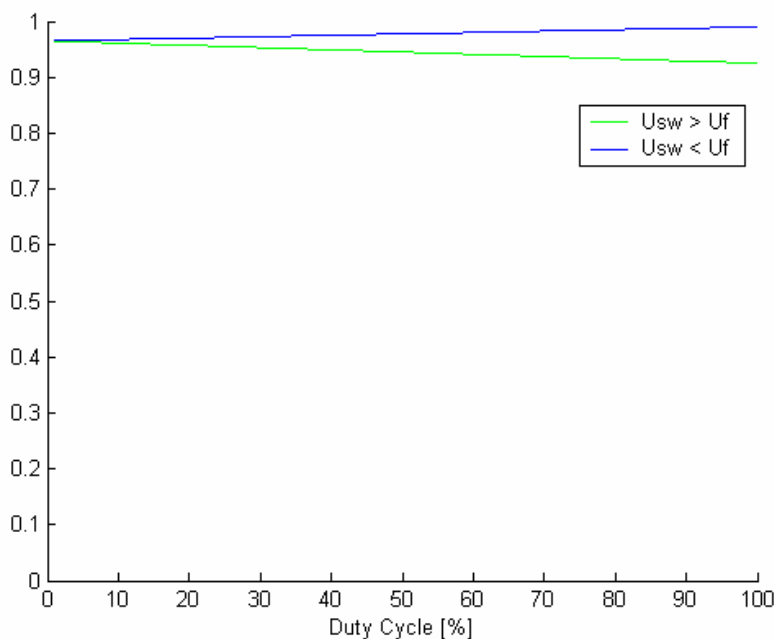
Na tyto rozdílné parametry je potřeba brát ohled při návrhu pohonu s ohledem na přetížitelnost.

Ztráty spínáním:

$$(3.91) \quad P_{AV} \approx U_{NAP} \cdot I \cdot (t_{ON} + t_{OFF}) \cdot f_{SW} = P_{OUT} \cdot (t_{ON} + t_{OFF}) \cdot f_{SW}$$

Z výše uvedené rovnice je patrné, že spínací ztráty jsou přímo úměrné spínacímu kmitočtu a zapínacímu a vypínacímu času. Snahou je snížit časy zapínání a vypínání, protože snížení spínacího kmitočtu je nežádoucí. Při kmitočtech pod 20kHz se zvyšuje hlučnost motoru ve slyšitelné oblasti. Volený kmitočet je obvykle 15-50kHz.

Charakteristiky měničů



Obrázek 3-34: Závislost účinnosti měniče na střídě

Na obrázku 3-34 je zobrazena účinnost jednokvadrantního měniče při napájení 20V, úbytek na diodě 0,7V, úbytky na spínacích prvcích 1,5V resp. 0,2V. Obdobná charakteristika platí i pro více fázové (resp. více-kvadrantní) uspořádání.

Podle toho jestli použijeme spínací prvky s vyšším úbytkem napětí než na zpětné diodě (IGBT, tyristor, bipolární tranzistor) nebo s nižším úbytkem napětí než na zpětné diodě (MOSFET), závisí, jestli s rostoucí střídou spínání ztráty měniče rostou nebo klesají.

Dále je možné použít synchronní usměrňovač, kterým se sníží úbytek napětí na zpětné diodě. Používá se výhradně pro napětí do 30V.

$$(3.92) \quad \eta_{MENIC} = \frac{U_1 - R_{DS(on)} \cdot I_2 \cdot DC - (U_F \cdot (1 - DC))}{U_1},$$

kde U_1 je vstupní proud budiče, $R_{DS(on)}$ je odpor spínače (MOSFET), U_F je napětí na diodě v propustném směru, DC je střída.

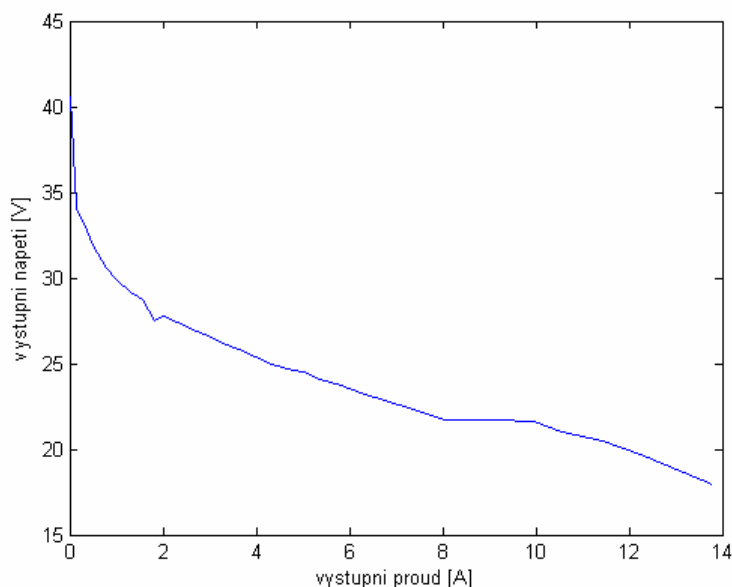
3.5.3 Spojení měnič – motor

Je samozřejmé, že každý druh motoru potřebuje jiný typ měniče. Dále je při výběru nutno zohlednit použité napájení a požadovaný proud. Vždy máme na výběr z více druhů.

Měnič pro motor mívá zpravidla účinnost přes 90%-95% a nevyznačuje se žádným výrazným maximem. Není proto nutné zahrnout působení měniče do charakteristiky pro hledání maxima účinnosti v závislosti na otáčkách. Pokud máme složitější řízení měniče, jako například synchronní motor se sinusovou regulací výstupního proudu, pak samozřejmě zlepšíme charakteristiku motoru, ale na druhou stranu vzrostou ztráty měniče.

Spojení palivový článek – měnič – motor

Palivový článek je primární zdroj energie, který se vyznačuje charakteristickými parametry jako jsou výstupní napětí a výstupní odpor (závislý na proudu a teplotě). Protože spotřeba vodíku odpovídá odebíranému proudu, má pokles výstupního napětí přímo vliv na pokles účinnosti. Výstupní charakteristika palivového článku je na obrázku 3-35.



Obrázek 3-35: Výstupní charakteristika palivového článku

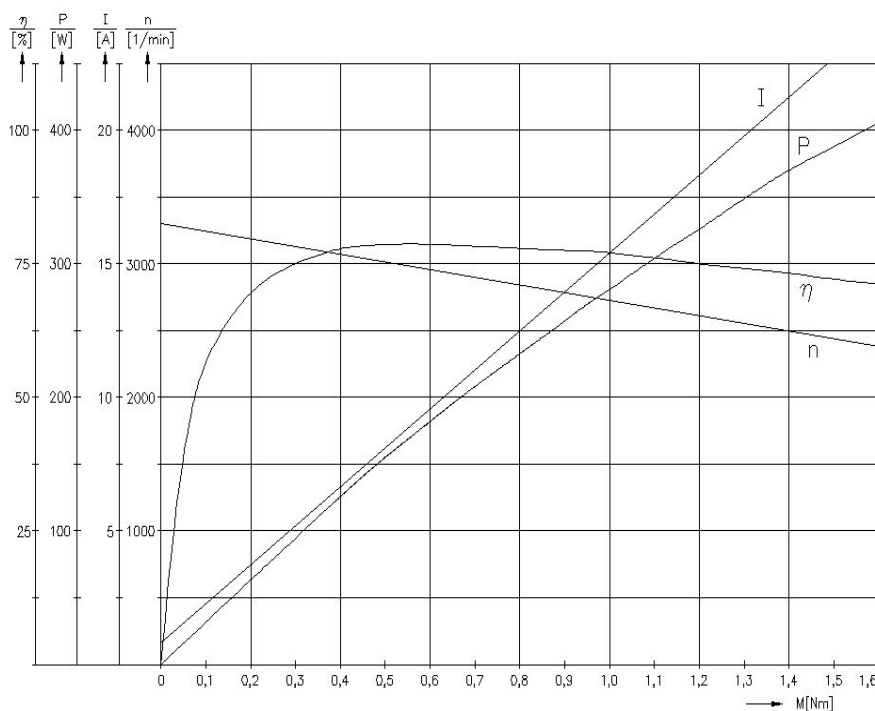
Na straně palivového článku vlivem měniče neteče stejný proud jako na straně motoru. Zanedbáme-li některé ztráty měniče, tak vstupní proud je úměrný střídě a výstupnímu proudu. Zatímco s rostoucím zatížením motoru (do určité meze) roste účinnost motoru, pak u palivového článku je tomu jinak. S rostoucím zatížením palivového článku klesá jeho účinnost. Proto není možné zhodnotit optimální zatížení pro motor a palivový článek jednotlivě, ale je nutné vyšetřit celou soustavu jako celek.

3.6 Návrh pokročilého konceptu pohonu a jeho vyhodnocení

Motor pro vozidlo Hydrogenix byl zvolen stejnosměrný s permanentními magnety s ohledem na možnost přímého přístupu ke všem stavovým veličinám (napětí, proud, indukované

napětí, otáčky). Pokud bychom zvolili synchronní nebo asynchronní střídavý motor, tuto možnost bychom neměli. Také je velice jednoduché řízení a samozřejmě příznivá cena. Odhadem z parametrů vozidla jsme zvolili motor o výkonu 200W. Napětí jsme přizpůsobili palivovému článku 18-36V.

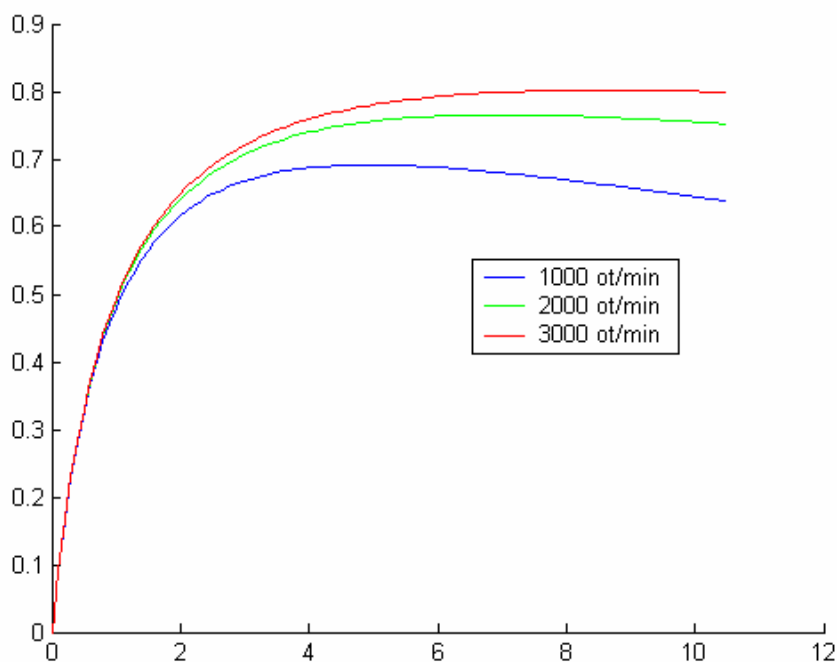
Charakteristika stejnosměrného motoru je na obrázku 3-36.



Obrázek 3-36: Charakteristiky stejnosměrného motoru

Tabulka 3-9 Náhradní vypočtené parametry:

Proud naprázdno	1A
Odpor kotvy	0,29 Ω
cΦ	0,0558



Obrázek 3-37: Závislost účinnosti motoru na proudu pro různé otáčky

Z grafu je zřejmé, že účinnost motoru je hodně závislá na zatížení. Při nízkém zatížení je velmi nízká a s rostoucím zatížením strmě vzrůstá. Účinnost je ale také závislá na otáčkách motoru. Předpokládejme použití idealizovaného motoru podobných parametrů jako na obrázku 3-36, pak náhradní charakteristiky jsou na obrázku 3-37.

Náhradní rovnice pro výpočty ztrát:

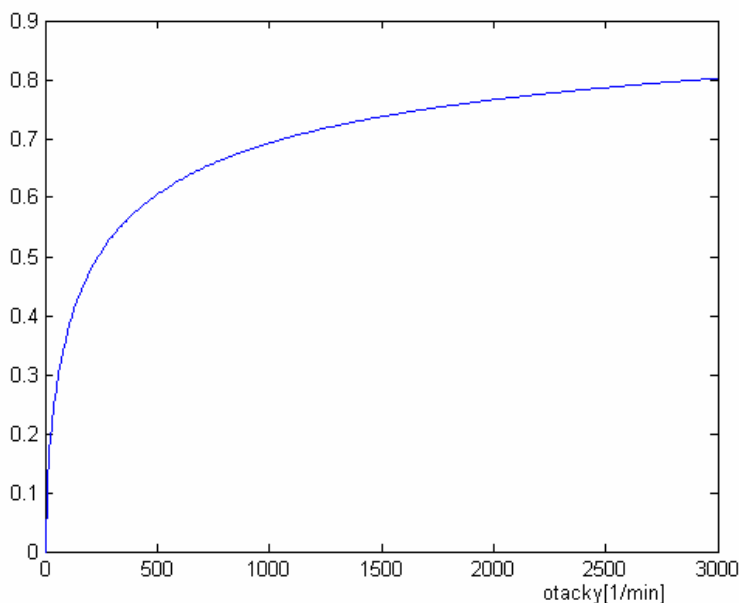
$$(3.93) \quad \eta_{MOTORU} = \frac{I_2 - I_0}{I_2} \cdot \frac{U_2 - R_{MOT} \cdot I_2}{U_2},$$

kde I_2 je vstupní proud motoru (A),

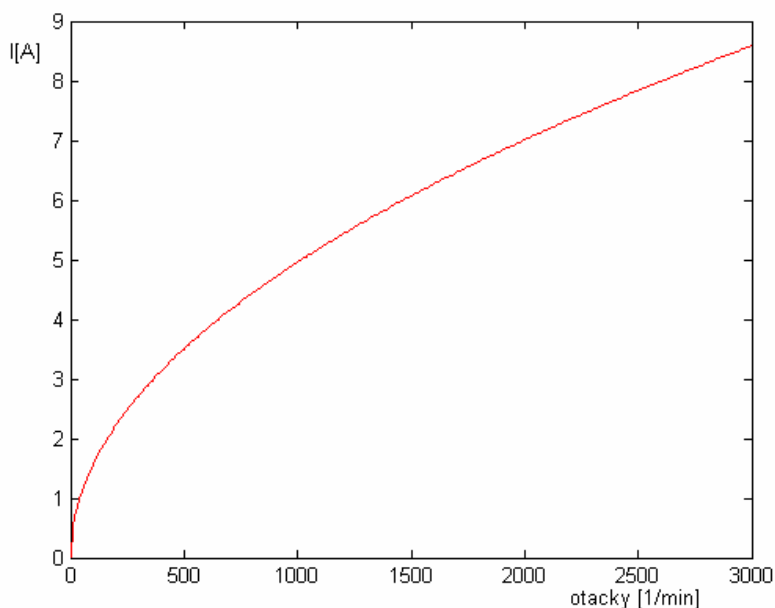
I_0 je proud naprázdno motoru (A),

U_2 je napětí na motoru (V),

R_{MOT} je celkový odpor motoru (vinutí, přívodní vodiče,...) (Ω).



Obrázek 3-38: Maximální účinnost motoru v závislosti na otáčkách



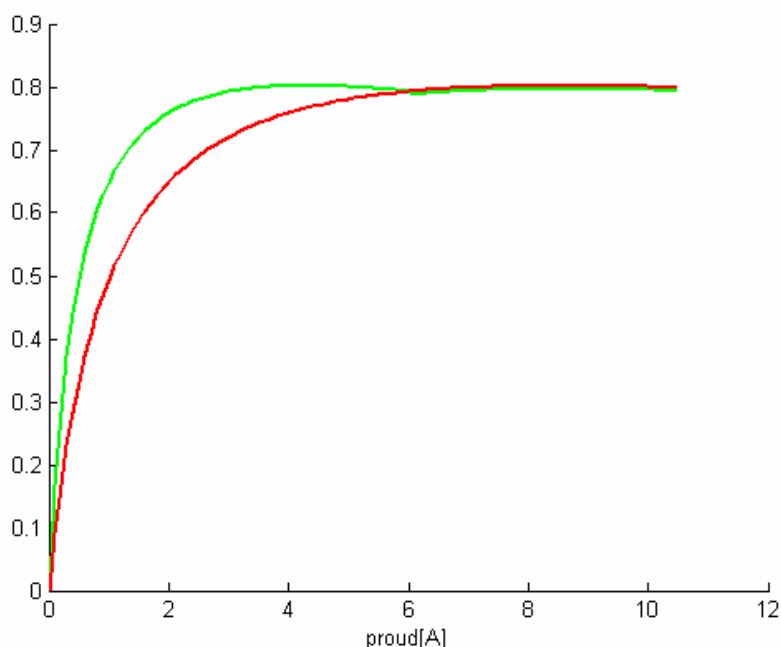
Obrázek 3-39: Závislost proudu motoru na otáčkách při maximální účinnosti

Z charakteristik na obrázku 3-38 a obrázku 3-39 je zřejmé, že maximální účinnost motoru roste s otáčkami a že pro nižší otáčky je maximální účinnost posunuta k nižším proudům. Proto je potřeba pokud chceme provozovat motor s maximální účinností, musíme snížit odpovídajícím způsobem i proud do motoru při nízkých otáčkách. Samozřejmě, že to je nežádoucí, neboť při rozjezdu, kdy jsou otáčky nejnižší je potřeba větší moment pro urychlení vozidla a tím i větší proud.

Dále pak při provozu na jmenovitých otáčkách s nízkým zatížením – ustálená jízda – je patrný značný pokles účinnosti. U jiných typů motoru než stejnosměrný nemusí být tento pokles tak výrazný. Je totiž způsoben proudem naprázdno, který musí překonávat odpor, který způsobuje magnetické pole statoru při rotaci. Na druhé straně u jiných typů motoru je potřebný složitější měnič, který má vyšší vlastní spotřebu a tím také snižuje účinnost při chodu naprázdno (s nižším zatížením).

V našem případě je vozidlo provozováno v režimu dlouhé jízdy, proto nejsou ztráty způsobené nízkou účinností při rozjezdu zohledněny při výběru motoru a pro řízení motoru při rozjezdu.

Při jízdě se sníženým výkonem je vhodné použití více motorů. Při ustálené jízdě se jeden z motorů mechanicky odpojí a výkon druhého postačuje udržovat rychlost. Srovnání použití dvou stejných motorů s řízeným spínáním oproti jednomu motoru dvojnásobného výkonu je na obrázku 3-40 (zeleně – dva samostatné motory).



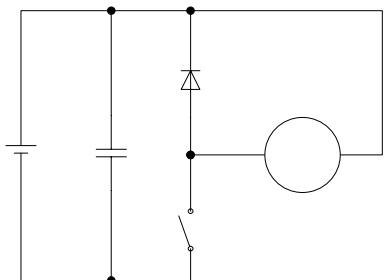
Obrázek 3-40: Srovnání účinnosti jednoho a dvou samostatných motorů

Z obrázku 3-40 je patrné výrazné zvýšení účinnosti při použití dvou samostatných motorů při nízkých výkonech. Při větším než 50% zatížení budou účinnosti téměř totožné.

Měnič

S ohledem na použití při závodech, při kterých se jede určitou rychlostí a je pouze jeden rozjezd a jedno brzdění, bylo s ohledem na mechanické ztráty, zvoleno uspořádání s volnoběžnou spojkou. Toto řešení umožňuje, aby motor běžel pouze v případě potřeby. Jinak je v klidu. Zároveň toto uspořádání znemožňuje brzdění rekuperací. Proto není potřeba použít akumulární baterie pro pohon. Také je zbytečné použít jiný, než jednokvadrantní měnič, protože

nelze využít výhody ostatních (rekuperace, reverzace) a pouze by se projevíly nevýhody (složitější, vyšší ztráty). Základní schéma měniče je na obrázku 3-41.



Obrázek 3-41: Schéma zapojení měniče.

Kondenzátor je určen pro vyrovnávání špičkových odběrů a vyhlazení proudu z palivového článku. Celý měnič je koncipován jako galvanicky oddělený

Jako spínač byl vybrán tranzistor MOSFET. Přesněji řečeno paralelní kombinace čtyř tranzistorů IRFZ48. Jedná se o tranzistory s odporem v sepnutém stavu $R_{DS(on)} = 16\text{m}\Omega$, $I_{MAX} = 50\text{A}$. V paralelní kombinaci je odpor v sepnutém stavu okolo $4\text{m}\Omega$. Při proudu 20A je ztráta vedením jen asi $1,6\text{W}$. Proud který tranzistory společně snesou je až 200A . To znamená velkou rezervu pro případ nějakých poruch.

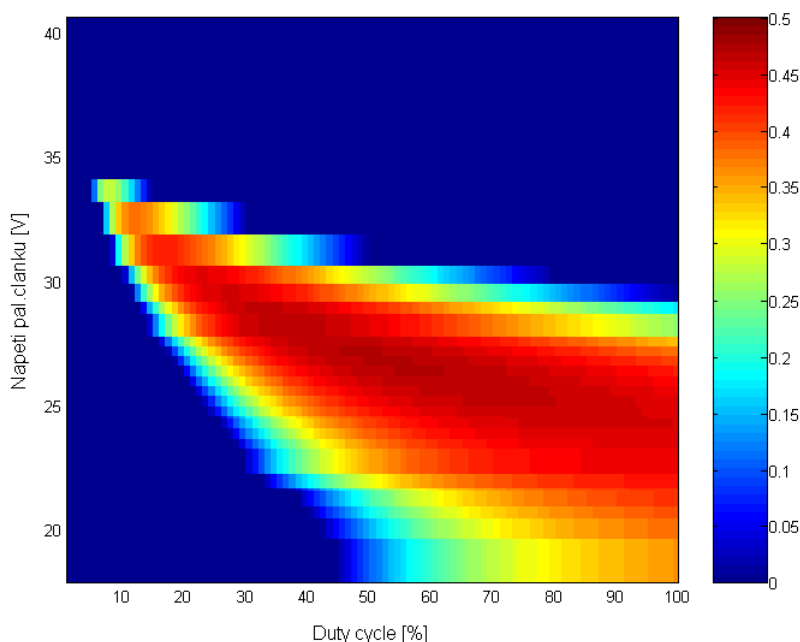
Blokovací dioda je realizována paralelní kombinací dvou dvojitých Shottky diod na 45A .

Ovládací vstup pro řízení PWM (duty cycle = střída měniče) je opticky oddělený. Za optočlenem následuje budič MOSFET tranzistorů. Ten zajišťuje velice rychlé spínání. Vzhledem k poměrně velké parazitní kapacitě vstupů musí tento budič dodat do báze tranzistorů proud až 2A . Samozřejmě, že ne trvale, ale pouze v časech desítek ns. To vše 20tis. za sekundu. Budič tranzistorů je napájen přímo ze strany palivového článku.

Měření vstupního a výstupního proudu je realizováno LEM čidly LA-55-P. Ty jsou sice určeny na symetrické napájení $\pm 12\div 15\text{V}$, ale po malých úpravách je možno je použít i na napájení 24V . Samozřejmě, že pak ale můžeme detekovat pouze jeden směr proudu, ale to v tomto případě nevádí. Měření napětí článku je odděleno lineárním optočlenem.

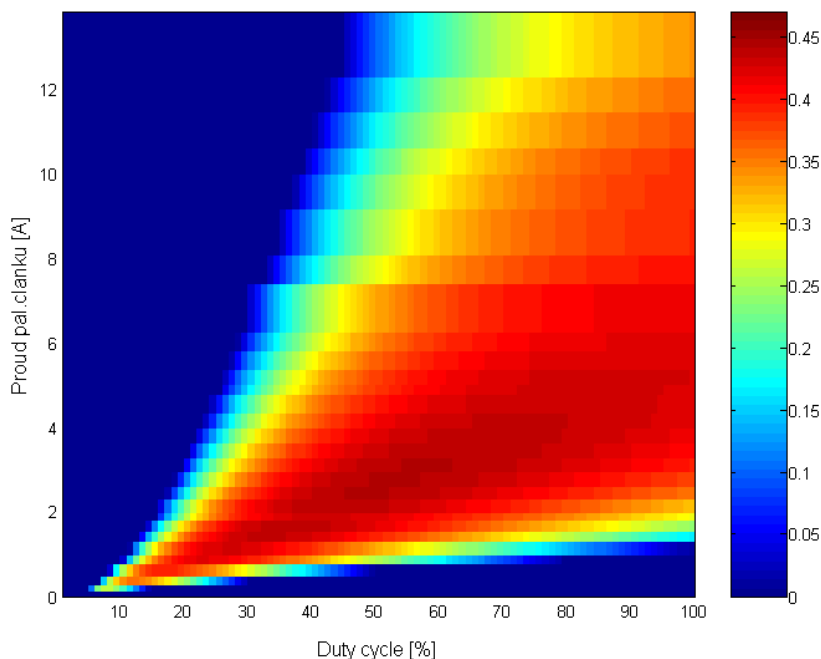
Spojení palivový článek – měnič - motor

Zobrazení závislosti účinnosti celého pohonu na napětí palivového článku a střídě je na obrázku 3-42. Oblasti červené až hnědé jsou oblasti s maximální účinností. Ze závislosti na obrázku 3-42 je možné stanovit křivku maximální účinnosti k danému palivovému článku. Je možné podle této charakteristiky řídit palivový článek, ale protože se zvýšení proudu okamžitě projeví poklesem napětí, může být regulace velice obtížná a nestabilní.



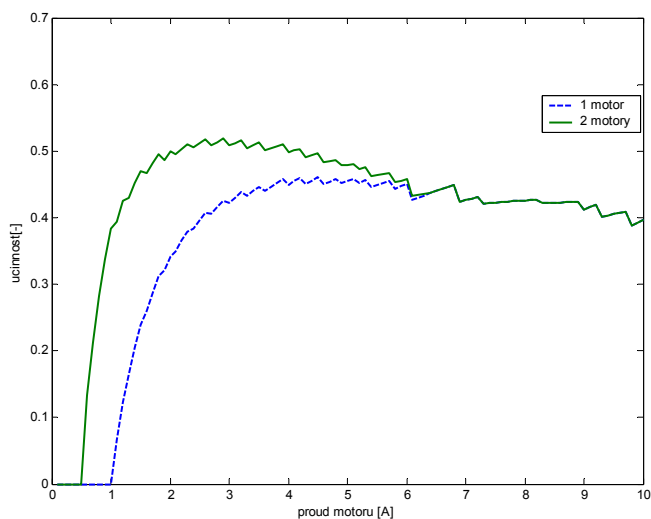
Obrázek 3-42: Závislost účinnosti pohonu na napětí článku a střídě

Na obrázku 3-43 je vidět závislost účinnosti pohonu na střídě a výstupním proudu palivového článku. Je zřejmé, že pro nízké proudy palivového článku je potřeba držet i nízkou střidu. Dále je možné zobrazit závislost účinnosti celého systému přepočtené na otáčky motoru. Tato závislost může být volena jako určující pro řízení systému, protože otáčky jsou měřeny a zároveň je snadné určit takto pomalou soustavu. Obvyklým řešením je regulace otáček s podřízenou regulací proudu motoru, kde žádanou hodnotu proudu odvozujeme od rychlosti motoru resp. vozidla.



Obrázek 3-43: Závislost účinnosti pohonu na proudu článkem a střídě

Na obrázku 3-44 je srovnání účinnosti pohonu s jedním a dvěma nezávislými motory polovičního výkonu při konstantních otáčkách (ustálená jízda). Pro nízké zatížení vychází oddělené řízení samostatných motorů lépe.



Obrázek 3-44: Srovnání účinnosti pohonu s jedním a dvěma nezávislými motory polovičního výkonu.

Pokud chceme řídit motor s ohledem na maximální účinnost celého systému, je potřeba co nejlépe znát parametry jednotlivých součástí. Palivový článek je hodně závislý na teplotě, proto

je vhodné teplotu článku měřit a upravovat hodnoty proudu motoru pro udržení maximální možné účinnosti.

3.7 Shrnutí problematiky pohonu

Pro pohony s palivovými články jako pro všechny aplikace v oblasti automotive jsou vhodné bezkartáčové motory. Ať už asynchronní nebo synchronní varianty. U bezkartáčových motorů není takový rozdíl v účinnosti jednoho motoru a spojení dvou motorů s nezávislým řízením. To je způsobeno tím, že u těchto pohonů lze řídit mnohem více parametrů (sycení, frekvence,..) a tím z části minimalizovat ztráty při nízkém zatížení. Samozřejmě to s sebou přináší i nutnost mnohem podrobněji se zabývat oblastí zatížení, na které motory nejsou původně určeny.

Pro jednodušší aplikace, u kterých se nepředpokládá trvalý dlouhodobý provoz je možno realizovat pohon se stejnosměrným motorem. Těch je na trhu mnohem více druhů a dodavatelů, obzvláště pro nižší výkony (stovky W), takže je snazší nalézt motor přesně žádaných parametrů. Také pořizovací cena je řádově nižší. To byly důvody, proč byl nakonec pro laboratorní řešení zvolen stejnosměrný motor. S ohledem na neověřené výpočty požadovaných výkonů bylo zvoleno řešení s jedním motorem.

Celý pohon (palivový článek 170W, měnič, motor 200W) byl otestován a byla ověřena plná funkčnost na okruhu v Nogaru (Francie). Do budoucna se předpokládá náhrada za dva samostatné motory, z nichž jedem bude mechanicky (i elektricky) odpojován. S tímto uspořádáním a s mírnou změnou řízení pohonu se předpokládá nárůst účinnosti pohonu o 20-30%. Pokud se změní i palivový článek za výkonnější, pak se očekává zvýšení účinnosti pohonu o 60-100%.

4 ŘÍDICÍ A DIAGNOSTICKÉ SYSTÉMY

4.1 Úvod do problematiky

Mobilní prostředek poháněný vodíkovým palivovým článkem se neobejde bez elektronické řídicí jednotky zajišťující řízení jednotlivých částí systému pohonu vozidla. Komplexní elektronické řízení je zde nezbytné už pro základní provoz systému, protože systém zahrnuje výrobu elektrické energie, její úpravu, distribuci a přeměnu v mechanickou energii (Vlk, 2002a). Narozdíl od toho, u prostředků s klasickým benzínovým pohonem, není pro základní provoz elektronické řízení nutné. I zde se však v současné době často využívá, protože přináší řadu výhod.

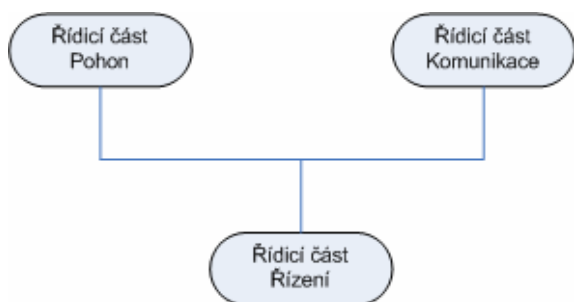
Řídicí jednotka mobilního prostředku s vodíkovým pohonem zajišťuje zejména následující úlohy:

- řízení chodu palivového článku
- řízení pohonu
- poskytování údajů o chodu vozidla na rozhraní k uživateli
- ostatní pomocné úlohy

Základním důvodem využití elektronických systémů ve vozidle s vodíkovým pohonem je tedy nutnost základního řízení chodu pohonu. Kromě tohoto úkolu mohou elektronické systémy plnit další funkce, přispívající ke zvýšení bezpečnosti provozu vozidla, zvýšení efektivity využití paliva, zvýšení komfortu apod.

4.2 Návrh pokročilého konceptu řešení problematiky

Řídicí systém prototypu vozidla HydrogenIX a konceptu vozidla pro městský provoz se v určitých vlastnostech liší. Hlavním rozdílem je rozhodně větší míra distribuovatelnosti řídicího systému pro koncept vozidla pro městský provoz. Ze stávajícího centralizovaného řešení vznikne tedy aplikace s nutnou potřebou komunikace jednotlivých řídicích jednotek a tedy potřebou sběrnice.



Obrázek 4-1: Koncept vozidla pro městský provoz.

Na obrázku 4-1 jsou patrné tři hlavní části řízení vzájemně propojené sběrnici, a to:

- Pohon
- Komunikace
- Řízení

Pohon – tato jednotka slouží pouze k řízení pohonu vozidla. Znamená to, že je zodpovědná za správný chod palivového článku, jeho měření, měření stavu baterie, její případné dobíjení ze slunečních kolektorů apod., měření úniku plynu, ovládá regulační ventily, atd. Jednotka pracuje samostatně na základě zpráv z jednotky komunikační, která je ovládána řidičem. Data, která naměří, poskytuje opět této jednotce.

Řízení – jednotka sloužící především k ovládání brzdného systému a směru vozidla. Předpokládá se detekce překážek a měření jízdních vlastností vozidla – rychlost, zrychlení, vlivy přírodních veličin na jízdu (teplota, vlhkost, apod.). Pokud by se mělo vozidlo ovládat pomocí joysticku elektronicky, namísto mechanického řízení, jednotka bude řešit toto ovládání. Data, která změří jsou opět poskytována komunikační jednotce ke zpracování.

Komunikace – jednotka slouží ke komunikaci v obou směrech, k technologii, s jednotkou řízení a pohonu, a také s uživatelem, uživateli. Předpokládá se využití vhodného malého počítače s monitorem, který bude především zajišťovat ukládání dat z provozu vozidla, jejich vizualizaci, distribuci dat pomocí bezdrátové technologie na jiná operátorská místa, optimalizaci jízdy z hlediska poskytnutých veličin z ostatních jednotek, sledování a uchování informací o jízdě pomocí lokalizace polohy satelitem, apod.

Rozdělení se může změnit, každopádně každá část ještě může obsahovat další jednotky, které, pokud budou nekritické, mohou komunikovat po pomalejší sběrnici. Na základě zkušeností byly vybrány pro pokročilejší koncept následující komponenty:

- Sběrnice CAN pro kritickou komunikaci
- Sběrnice LIN pro komunikaci mezi nekritickými částmi aplikace
- Bezdrátový přenos dat pomocí rádiových modemů, pracujících na principu RS232
- 8 bitové kontrolery Motorola jako jednotky pro nekritické části systému
- 16 bitové procesory Motorola jako jednotky řízení a pohonu
- Embedded PC či PowerPC jako komunikační jednotku

4.2.1 Sběrnice CAN

Sběrnice CAN je vybrána pro její masivní nasazení právě v automobilovém průmyslu. Sběrnice je vhodná právě pro přenášení kritických dat, které díky svým zabezpečením je schopna velmi rychle přenést na krátkou vzdálenost. Následující odstavce jsou věnovány obecnému popisu této sběrnice.

Základní údaje

Controller Area Network (CAN) je sériový komunikační protokol, který byl původně vyvinut firmou Bosch pro nasazení v automobilech. Vzhledem k tomu, že přední výrobci

integrovaných obvodů implementovali podporu protokolu CAN do svých produktů, dochází ke stále častějšímu využívání tohoto protokolu i v různých průmyslových aplikacích. Důvodem je především nízká cena, snadné nasazení, spolehlivost, vysoká přenosová rychlost, snadná rozšiřitelnost a dostupnost potřebné součástkové základny.

V současné době má protokol CAN své pevné místo mezi ostatními fieldbusey a je definován normou ISO 11898. Ta popisuje fyzickou vrstvu protokolu a specifikaci CAN 2.0A. Později byla ještě vytvořena specifikace CAN 2.0B, která zavádí dva pojmy - standardní a rozšířený formát zprávy (lišící se v délce identifikátoru zprávy). Tyto dokumenty definují pouze fyzickou a linkovou vrstvu protokolu podle referenčního modelu ISO/OSI. Aplikační vrstva protokolu CAN je definována několika vzájemně nekompatibilními standardy (CAL, CANopen, DeviceNet, CAN Kingdom).

CAN je sériový komunikační protokol umožňující distribuované řízení systémů v reálném čase s vysokou mírou zabezpečení proti chybám. Jedná se o protokol typu *multi-master*, kde každý uzel sběrnice může být *master* a řídit tak chování jiných uzlů. Není tedy nutné řídit celou síť z jednoho nadřazeného uzlu, což přináší zjednodušení řízení a zvyšuje spolehlivost (při poruše jednoho uzlu může zbytek sítě pracovat dál). Pro řízení přístupu k médium je použita sběrnice s náhodným přístupem, která řeší kolize na základě prioritního rozhodování. Po sběrnici probíhá komunikace mezi dvěma uzly pomocí zpráv (datová zpráva a žádost o data), a management sítě (signalizace chyb, pozastavení komunikace) je zajištěn pomocí dvou speciálních zpráv (chybové zprávy a zprávy o přetížení).

Zprávy vysílané po sběrnici protokolem CAN neobsahují žádnou informaci o cílovém uzlu, kterému jsou určeny, a jsou přijímány všemi ostatními uzly připojenými ke sběrnici. Každá zpráva je uvozena identifikátorem, který udává význam přenášené zprávy a její prioritu. Protokol CAN zajišťuje, aby zpráva s vyšší prioritou byla v případě kolize dvou zpráv doručena přednostně a dále je možné na základě identifikátoru zajistit, aby uzel přijímal pouze ty zprávy, které se ho týkají.

Pro zajištění transparentnosti návrhu a flexibility implementace je sběrnice CAN rozdělena do tří rozdílných vrstev:

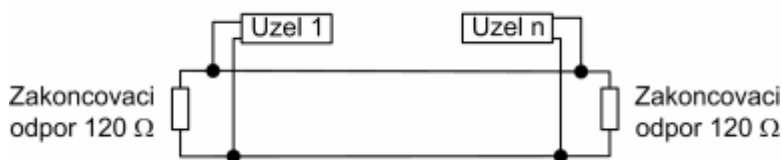
- CAN vrstvy objektů,
- CAN transportní vrstvy,
- fyzické vrstvy.

Vrstva objektů a transportní vrstva zahrnuje veškeré služby a funkce poskytované v rámci linkové vrstvy, tak jak je definována modelem ISO/OSI. Vrstva objektů je odpovědná za

- nalezení zprávy, která má být vyslána,
- rozhodnutí, které přijaté zprávy od transportní vrstvy mají být použity,
- poskytování rozhraní aplikační vrstvě související s hardwarem.

Úkolem *transportní vrstvy* je především přenosový protokol. Například řízení rámců, řízení, kontrola chyb, signalizace chyb. Uvnitř transportní vrstvy je rozhodnuto, zda je sběrnice volná pro nový přenos dat či naopak jejich příjem. Také několik obecných vlastností týkajících se časování bitů je svěřeno transportní vrstvě. Je možné prohlásit, že *vzhledem k povaze transportní vrstvy zde není žádný prostor pro její modifikaci ze strany uživatele.*

Úkolem fyzické vrstvy je vlastní přenos jednotlivých bitů mezi jednotlivými uzly s respektováním všech elektrických vlastností (obrázek 4-2). Uvnitř jedné sítě má fyzická vrstva stejné parametry pro všechny uzly, nicméně je možné zvolit si její parametry tak, aby co nejlépe vyhovovaly dané aplikaci.



Obrázek 4-2: Fyzické uspořádání sběrnice CAN

Ke sběrnici může být teoreticky připojen libovolný počet uzlů, ale prakticky s ohledem na zatížení sběrnice, je počet připojených uzlů podstatně nižší a uvádí se kolem 64 na segment. Rovněž přenosová rychlost 1 Mbit/s je dosažitelná pouze na krátké vzdálenosti do 40m a se vzdáleností prudce klesá, takže na 1,2km činí asi 70 kbitů/s. Plyne to z původního poslání sběrnice CAN, která byla určena pro malé vzdálenosti v instalaci automobilů.

Řízení přístupu k médiu a řešení kolizí

Vzhledem k tomu, že se jedná o síť typu *multimaster*, každý z účastníků může zahájit vysílání, jakmile je připraven a síť je v klidovém stavu (*bus free*). Kdo přijde první, ten vysílá. Ostatní mohou vysílat až poté, co je zpráva odvysílána. Vyjimku tvoří chybové rámce, které se dají vysílat okamžitě po identifikaci chyby kterýmukoli účastníkem.

Zahájí-li vysílání současně několik uzlů, pak přístup na sběrnici získá ten, který přenáší zprávu s vyšší prioritou (nižším identifikátorem). Identifikátor je uveden na začátku zprávy. Každý vysílač porovnává hodnotu právě vysílaného bitu s hodnotou na sběrnici a zjistí-li, že na sběrnici je jiná hodnota než vysílá (jedinou možností je, že vysílač vysílá *recessive* bit a na sběrnici je úroveň *dominant*), okamžitě přeruší další vysílání. Tím je zajištěno, že zpráva s vyšší prioritou bude odeslána přednostně a že nedojde k jejímu poškození, což by mělo za následek opakování zprávy a zbytečné prodloužení doby potřebné k přenosu zprávy. Uzel, který nezískal při kolizi přístup na sběrnici musí vyčkat až bude sběrnice opět ve stavu *Bus free*, a pak zprávu vyslat znovu.

Zabezpečení přenášených dat

Protokol CAN se vyznačuje silným mechanismem zabezpečení přenášených dat. Současně působí tyto mechanismy:

- monitoring
- CRC kód
- vkládání bitu
- kontrola zprávy
- potvrzení přijaté zprávy

Monitoring: Monitoring znamená, že vysílač porovnává vysílanou hodnotu bitu s úrovní na sběrnici. Jsou-li obě hodnoty stejné, vysílač pokračuje ve vysílání. Pokud je na sběrnici detekována jiná úroveň než odpovídá vysílanému bitu, a probíhá-li právě řízení přístupu na sběrnici (vysílá se *Arbitration Field*), přeruší se vysílání a přístup k médiu získá uzel vysílající zprávu s vyšší prioritou. Pokud je rozdílnost vysílané a detekované úrovně zjištěna jinde než v *Arbitration Field* a v potvrzení přijetí zprávy (*ACK Slot*), je vygenerována chyba bitu.

CRC kód: CRC kód (Cyclic Redundancy Check) o délce 15ti bitů tvoří poslední pole vysílané zprávy. Proto se může generovat ze všech do té doby odvysílaných bitů zprávy podle polynomu: $x^{15} + x^{14} + x^{10} + x^8 + x^7 + x^4 + x^3 + 1$. Je-li detekována chyba CRC libovolným uzlem na sběrnici, je vygenerována chyba CRC.

Vkládání bitu (bit stuffing): Vysílá-li se na sběrnici pět po sobě jdoucích bitů jedné úrovně, je do zprávy navíc vložen bit opačné úrovně. Toto opatření slouží jednak k detekci chyb ale také ke správnému časovému sesynchronizování přijímačů jednotlivých uzlů. Je-li detekována chyba vkládání bitů, je vygenerována chyba vkládání bitů.

Kontrola zprávy (message frame check): Zpráva se kontroluje podle formátu udaného ve specifikaci a pokud je na nějaké pozici bitu zprávy detekována nepovolená hodnota, je vygenerována chyba rámce (formátu zprávy).

Potvrzení přijetí zprávy (acknowledge): Každé zařízení, připojené ke sběrnici musí správně přijatou zprávu potvrdit. Činí tak změnou bitu v poli ACK (1 bit) z *recessive* - vysílané vysílačem na *dominant*. To platí i pro ta zařízení, která mají zapnuto filtrování a tedy zprávu nepřijímají.

4.2.2 Sběrnice LIN

Vzhledem k ceně sběrnice CAN v minulých letech bylo potřeba vytvořit levnější typ sběrnice. Přední automobilové firmy proto opět vytvořily specifikaci LIN.

Základní údaje

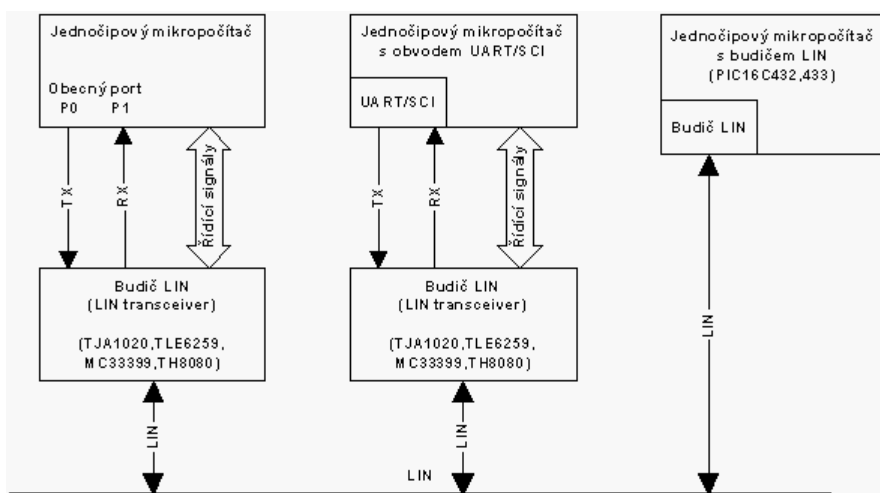
LIN (**Local Interconnect Network**) je otevřený standard sériové automobilové sběrnice třídy A. Cílem bylo vytvořit sběrnici pro desítky jednotek s nižší cenou než CAN. LIN ovšem není náhradou CAN, nýbrž jejím doplňkem. Typické aplikace LINu jsou:

- řízení dveří - okna, zrcátka, zámky
- střešní okno
- sedačky
- klimatizace
- stěrače
- senzory
- spínače, panely spínačů

LIN byl od počátku navržen jako levná automobilová sběrnice, aby nahradil CAN na místech, kde není potřeba jeho rychlost a vysoká bezpečnost přenosu. Pro konstrukci komponent s LIN není potřeba speciálních řadičů, požadavky splní běžný jednočipový mikropočítač s obvodem UART nebo v případě jednotek SLAVE i bez něj. Z toho vyplývá nízká cena. Jednotky SLAVE nemusí obsahovat přesné krystalové oscilátory, ale vystačí i s levnými RC oscilátory. LIN je podporován několika předními automobilkami, je to otevřený standard, protokol je volně dostupný zájemcům přes konsorcium LIN.

Pro realizaci řídicí jednotky nebo jiného systému se sběrnici LIN je zapotřebí několik obvodů:

- Mikroprocesor obsluhující události, vysílající a přijímající data na sběrnici LIN.
- Obvod UART/SCI jako HW řadič sériové komunikace (převážně je součástí jednočipového mikropočítače) nebo SW ovladač komunikace LIN.
- Budič LIN (LIN transceiver) realizující fyzickou vrstvu protokolu LIN, tj. převod signálu z řadiče nebo jednočip. mikropočítače (většinou TTL úroveň) do fyzické vrstvy LIN - napěťová úroveň 0 až 12 V podle ISO9141.



Obrázek 4-3: Typický příklad zapojení sběrnice LIN

Bezdrátový přenos dat

Nynější verze umožňuje přenos dat přes bezdrátovou sériovou linku do dalšího počítače. To znamená, že data z provozu, která řidič nepotřebuje sledovat, ale pro jízdu mají význam, lze přenést do operátorského počítače, kde mohou být v reálném čase zobrazována. Možná je i jistá interakce vozidla s tímto počítačem. Vzhledem k přenosové rychlosti 19,200 bit/sek je možno přenášet omezené množství dat. V budoucnu je tedy možné využít lepší bezdrátový prostředek, například WiFi, který je momentálně omezen svým dosahem. K přenosu dat z provozu pohonu atd. se potom mohou přidat i jiná data, např. kamera snímající vozovku, případně biosignály řidiče.

Využití mikrokontrolérů

Motorola, která byla vybrána na základě pestré palety různých obvodů a procesorů nabízí 8-bitové procesory, jejichž vlastnosti vyhovují pro řízení nekritických procesů. Tím pádem mikrokontrolery jsou výhodné pro zapojení na sběrnici LIN a pro řízení částí vozidla, kde nepotřebujeme rychlé odezvy a velký výkon. Mezi základní rysy patří (vybrán zástupce MC9S08GB60, s jehož využitím se počítá):

- 40MHz centrální procesorová jednotka
- instrukční set kompatibilní s rodinou Motorola HC08
- ladící systém na pozadí (není třeba přerušovat běh procesoru při ladění)
- podpora 32 zdrojů přerušení
- ochrana chodu procesoru (detekce nízkého napájení, ...)
- FLASH paměť programu v řádech desítek kB
- RAM v řádech jednotek kB
- 8 A/D kanálů s 10-bitovým převodníkem
- 2 sériové moduly pro komunikaci
- SPI rozhraní
- různé zdroje hodin procesoru (krystal, interní, ...)
- až 5 kanálů pro 16-bitový časovač/čítač
- desítky digitálních vstupů/výstupů
- nízký příkon
- atd...

Využití mikroprocesorů

Pro řízení hlavních jednotek, mimo komunikační, se počítá s využitím již 16-bitových procesorů (případně 32 bitů), které poskytují dostatečný výkon a bezpečnost chodu aplikace. Jejich nasazení tedy nahradí dosavadní řešení s PLC SIMATIC. Přestože SIMATIC přináší spoustu výhod, je použití procesorů nezbytné. Vzhledem k distribuci celé aplikace, musí mít procesor možnost komunikovat po sběrnici CAN. Opět byl vybrán jeden ze zástupců rodiny Motorola a to MC9S12DP256, mezi jehož vlastnosti patří:

- optimalizovaná architektura pro programování jazykem C
- ladění programu na čipu
- implementace sběrnice CAN
- lepší a rychlejší paměti
- rychlé 10-bitové analogové převodníky
- přerušení v reálném čase
- pulzně šířková modulace
- téměř 100 digitálních vstupů/výstupů
- atd ...

Komunikační jednotka

Jako komunikační jednotka bude nasazen jeden z dvojice počítačů, PowerPC či Embedded PC na architektuře i386 kompatibilní. To znamená, že stávající PDA bude zcela vynecháno, díky možnosti připojit PC k monitoru s nízkou úhlopříčkou, který může být stejně dobře ve vozidle umístěn. Pokud bude monitor dotykový, pak je možno umístit ovládací prvky přímo na obrazovku.

Důležitou součástí PC je operační systém. Počítá se s nasazením vybrané distribuce Linuxu (Gentoo, ...). Částí komunikační jednotky pak může být aplikace (Matlab), která bude optimalizovat jízdu. Též připojení periférií, jako video kamera, zvuk apod. je snadné, data se dají ukládat přímo na harddisk v PC, který oproti procesorům může mít mnohem větší paměťový prostor.

Vzhledem k použití sběrnice CAN, případně jiných komunikačních portů je třeba zvolit takové PC, které obsahuje vlastní sběrnici či jinou systémovou sběrnici, ke které je možno připojit komunikační karty (např. PC/104, Ethernet, ...).

Důležitou součástí komunikační jednotky je interakce se vzdáleným pracovištěm (pro provoz laboratorního konceptu). Komunikační jednotka funguje jako koncentrátor dat z celého provozu, které uchovává na svém pevném disku, případně je poskytuje právě vzdálenému pracovišti. Mezi informace, které je třeba sledovat i vzdáleně patří např. napětí a proudy zdrojů energie.

4.3 Popis řešení řídicího systému v rámci projektu Hydrogenix v roce 2005

Laboratorní koncept Hydrogenix je vybaven elektronickým programovatelným řídicím systémem, který zajišťuje veškeré činnosti týkající se řízení a měření ve vozidle. Jedná se o následující činnosti:

- Řízení chodu palivového článku – ovládání ventilu přívodu vodíku, ovládání ventilu spalín, ovládání ventilátoru palivového článku, připojování vyrobené elektrické energie k systému elektrického pohonu.
- Řízení systému elektrického pohonu – řízení proudu do motoru, řízení otáček motoru.
- Bezpečnostní systém vozidla – čidlo úniku vodíku, sledování chodu palivového článku, měření teplot v jednotlivých bodech systému palivového článku.
- Obsluhování řídicího panelu vozidla.
- Komunikace se zobrazovacím displejem a archivace dat.



Obrázek 4-4: Vozidlo HydrogenIX na trati Shell Eco-Marathonu 2005.

4.3.1 Analýza požadavků na řídicí jednotku

Řídicí systém byl vybírán na základě navržené koncepce vozidla a technických specifikací jednotlivých součástí. Vozidlo se skládá z následujících subsystémů:

- subsystém palivového článku
- subsystém elektrického pohonu
- subsystém brzd
- bezpečnostní subsystém
- subsystém uživatelského rozhraní

Subsystém palivového článku

Palivový článek je generátorem energie pro vozidlo. Jeho parametry a funkce jsou podrobně popsány v kapitole 3. Z hlediska řídicího systému jsou důležité signály, pomocí kterých je možné jednotlivé komponenty tohoto subsystému ovládat nebo monitorovat. V tabulce 4-1 jsou tyto signály uvedeny.

Tabulka 4-1: Vstupně-výstupní signály subsystému palivového článku.

Název	Typ	Rozsah	Poznámka
Elektroventil přívodu vodíku	DO	0/24V	
Elektroventil spalin	DO	0/24V	
Ventilátor	AO		
Napětí palivového článku	AI	0-50V	
Proud palivového článku	AI	0-20A	
Teplota palivového článku	AI	0-150°C	

Subsystém elektrického pohonu

Tento subsystém zajišťuje přeměnu elektrické energie na mechanickou a uvádí tak vozidlo do pohybu. Pohon je realizován DC motorem o výkonu 200W (viz. popis v kapitole 2). Motor je sprážen s poháněným kolem řetězovým převodem.

Tabulka 4-2: Vstupně-výstupní signály subsystému elektrického pohonu.

Název	Typ	Rozsah	Poznámka
PWM signál pro motor	DO	0/24V	Při frekvenci alespoň 10kHz.
Předbíjecí kondenzátor	DO	0/24V	
Relé motoru	DO	0/24V	
Otáčky kola	DI	0/24V	Impulsní signál.
Proud palivového do motoru	AI	0-40A	

Subsystém brzd

Tento subsystém poskytuje informaci o aktivaci brzdy. Má pouze jeden signál, který dává řídicímu systému informaci, že řidič brzdí. Vlastní brzdy jsou plně mechanické a neobsahují elektrické komponenty.

Tabulka 4-3: Vstupně-výstupní signály subsystému brzd.

Název	Typ	Rozsah	Poznámka
Brzda aktivována.	DI	0/24V	

Bezpečnostní subsystém

Tento subsystém se stará o bezpečnost provozu vozidla. Zásadní význam pro bezpečnost vodíkového vozidla má manipulace s vodíkem. Jeho případný únik může mít vážné následky. Proto základním čidlem tohoto subsystému je detektor přítomnosti vodíku. Bezpečnostní subsystém jako část řídicího software vozidla dále využívá informace získané v rámci jiných subsystémů, jako například napětí a teplota palivového článku apod.

Tabulka 4-4: Vstupně-výstupní signály bezpečnostního subsystému.

Název	Typ	Rozsah	Poznámka
Brzda aktivována.	DI	0/24V	
Napětí baterie	AI	0-10V~0-20V na baterii	

Subsystém uživatelského rozhraní

Tento subsystém slouží k tomu, aby řidič mohl ovládat provoz vozidla a aby mohl sledovat provozní stavy. Obsahuje dvě základní části – ovládací panel a displej. Ovládací panel obsahuje

tlačítka a indikátory, pomocí kterých řidič ovládá vozidlo. Je umístěn na volantu vozidla. Displej slouží pro zobrazování pomocných informací, jako rychlosti, času jízdy, atd.

Tabulka 4-5: Vstupně-výstupní signály subsystému elektrického pohonu.

Název	Typ	Rozsah	Poznámka
Indikátor chyby	DO	0/24V	
Indikátor chodu článku	DO	0/24V	
Indikátor aktivace brzd	DO	0/24V	
Indikátor průměrné rychlosti	DO	0/24V	
Tlačítko start	DI	0/24V	
Tlačítko stop	DI	0/24V	
Tlačítko kritický stop	DI	0/24V	
Tlačítko ovládání stopek	DI	0/24V	
Přepínač směru	DI	0/24V	
Přepínač režimů	DI	0/24V	
Volič rychlosti	AI	0-10V~0-40km/h	
Komunikační linka k displeji		RS485	

Tento rozbor specifikuje, že řídicí systém musí být schopen zpracovat alespoň 10 digitálních vstupů s rozsahem 0/24V, přičemž alespoň jeden z nich musí být schopen čítat pulsy, případně generovat přerušení programu při změně hodnoty na tomto vstupu. Dále musí být schopen zpracovávat alespoň 10 digitálních výstupů, kde alespoň jeden musí umožňovat pulzně-šířkovou modulaci při frekvenci minimálně 10kHz. Systém dále musí umožňovat připojení alespoň 6 analogových vstupů s rozsahem 0-10V a jeden analogový výstup se stejným rozsahem.

Další důležitou vlastností je spotřeba elektrické energie tohoto řídicího systému. Tato spotřeba by měla být co nejmenší. Řídicí systém je z bezpečnostních důvodů napájen z baterie, takže nezatěžuje vlastní palivový článek, ale čím menší má spotřebu, tím menší kapacita baterie postačuje a tím je samozřejmě i menší její hmotnost atd.

4.3.2 Výběr řídicí jednotky

Na základě analýzy požadavků na výkon a vlastnosti řídicí jednotky byl zvolen programovatelný automat Siemens Simatic S7 224XP (obr. 4-5) s rozšiřujícím modulem EM 235. Byl tedy zvolen univerzální řídicí systém, který splňuje všechny zadané požadavky.



Obrázek 4-5: Programovatelný automat Simatic S7 224XP a rozšiřující modul EM 235.

Siemens Simatic S7 224XP je malý programovatelný automat, který je určen pro řízení jednodušších aplikací. Kompaktní design, nízká cena a výkonné instrukce jsou zde kombinovány tak, aby byl celý systém nejen jednoduchý, ale i výkonný. Automat S7-200 disponuje nejen rozsáhlým instrukčním souborem, je vybaven i silnými komunikačními funkcemi. Kromě základních logických úloh umožňuje tento automat realizovat i náročnější aplikace využívající PID regulátor, řízení pohonů, komunikaci, čítání a inkrementaci apod. Přestože se jedná o kompaktní programovatelný automat, je možné jej rozšířit o řadu rozšiřujících modulů a zvýšit tak počet vstupně/výstupních signálů, případně rozšířit funkce automatu. V praxi nachází tento automat uplatnění zejména v řízení strojů, řízení malých technologických procesů apod.

Automat Simatic S7 224XP nabízí 14 digitálních vstupů, 10 digitálních výstupů, 2 analogové vstupy a jeden výstup. Umožňuje snímat impulzní signály až do 200 kHz a má dva pulzní výstupy do 20 KHz (umožňující rovněž PWM modulaci). Modulem EM 235 je tento automat rozšířen o 4 analogové vstupy a 1 výstup (Siemens, 2004).

Celkový odběr tohoto systému se pohybuje kolem 3-4 W, což je pro uvedenou aplikaci (pozn. odběr zařízení byl explicitně změřen).

Programovatelný automat se standardně nepoužívá jako řídicí jednotka pro automobily, zvláště v případě, kdy se jedná o sériovou výrobu. Naopak používá se zejména při řízení strojů, výrobních technologií, linek apod. Jedná se o univerzální systém, který umožňuje provádět určitou řídicí úlohu danou uživatelským programem. Prostřednictvím vstupně výstupních signálů je propojen s čidly a akčními členy umístěnými v zařízení, v technologii.

Dá se říci, že programovatelný automat plní stejnou úlohu jako mikroprocesorová řídicí jednotka uvedená v předchozích podkapitolách. Při použití v řízení mobilního zařízení má svoje výhody i nevýhody.

Srovnání výhod a nevýhod použití programovatelného automatu v konceptu mobilního prostředku s vodíkovým pohonem (ve srovnání s vestavěnou mikroprocesorovou řídicí jednotkou):

- Základní výhodou programovatelného automatu je to, že automat je hotový systém, který je možné bez dalších úprav použít v různých aplikacích. Poskytuje určité funkce a prostředky, obsahuje vstupně/výstupní rozhraní, které může vývojář využít ve své aplikaci. Rozsah těchto prostředků se liší podle typu programovatelného automatu. Narozdíl od toho, mikroprocesorový řídicí systém je systém vyvíjený na míru pro konkrétní aplikaci.

Vlastní tvorbě řídicí aplikace předchází u mikroprocesorového systému poměrně náročná etapa vývoje a ladění hardware. Tato etapa u řešení s programovatelným automatem odpadá, což je výhodné, ale řešení s mikroprocesorovým řídicím systémem je možné lépe přizpůsobit dané aplikaci a výhodné je zejména v případě, kdy se realizuje více kopií stejného zařízení.

- Další výhodou je fakt, že programovatelný automat je systém, který je navržen pro použití v průmyslovém prostředí a je tedy odolný vůči nepříznivým vlivům, které se tam mohou vyskytnout. Jedná se zejména o teploty, vibrace, prach apod. Všechny tyto vlastnosti jsou při použití v mobilním prostředku výhodou. V případě mikroprocesorového systému by bylo nutné dbát při návrhu hardware i na tyto požadavky.
- Programovatelné automaty jsou systémy velice spolehlivé, což je u systému řízení dopravního prostředku nutností.
- Programovatelný automat je omezen prostředky, které jsou mu dány výrobcem, zatímco u mikroprocesorového systému vyvíjeného na míru je možné se plně přizpůsobit požadavkům aplikace, pro kterou je systém vyvíjen.
- Cena použitého programovatelného automatu je ve srovnání s mikroprocesorovým systémem výhodnější (pokud se bere v úvahu vývoj kvalitního hardware).

Z výše uvedeného výčtu vyplývá, že programovatelný automat je výhodný pro použití v konceptu vozidla a poskytuje dostatečný výkon pro řídicí aplikaci. Naopak řešení s mikroprocesorovým řídicím systémem by v případě kvalitního návrhu hardware bylo navrženo přímo pro konkrétní aplikaci, mohlo by lépe splňovat její specifiky a poskytovat vyšší výkon procesoru, rovněž by v případě vícenásobných realizací mohlo být levnější.

4.3.3 Popis instalace řídicího systému v automobilu

Řídicí systém ve vozidle HydrogenIX se skládá z následujících bloků:

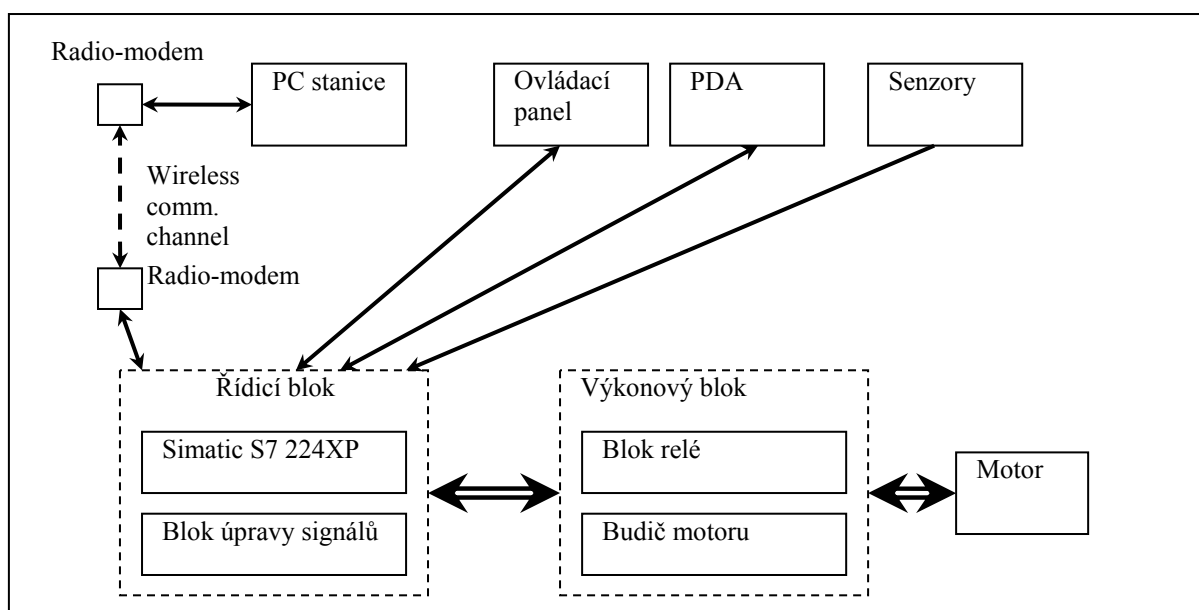
- Řídicí blok – obsahuje zejména řídicí jednotku, ve které je zpracovávána řídicí aplikace. Je nejdůležitější součástí řídicího systému. Tento blok rovněž obsahuje část úpravy vstupních signálů pro řídicí jednotku, kde jsou přizpůsobovány vstupní elektrické signály na požadovaný fyzikální rozsah.
- Ovládací panel – tento panel slouží jako rozhraní, pomocí kterého řidič ovládá vozidlo a může sledovat základní informace o stavu systému pohonu.
- Informační displej – jedná se o displej realizovaný počítačem typu PDA (Personal Digital Assistant). Na tomto displeji vidí řidič informace o průběhu jízdy, může zde sledovat veličiny jako aktuální rychlost, ujetou vzdálenost apod.
- Výkonový blok – tento blok soužije pro úpravu výstupních elektrických signálů. Zejména se jedná o jejich zesílení a výkonové přizpůsobení.
- Senzorů – jedná se o snímače elektrických a zvláště neelektrických veličin rozmístěné na příslušných místech ve vozidle. Slouží pro snímání například rychlostí, teplot, napětí, proudů, apod.
- Komunikační blok – je tvořen v podstatě radiovým modemem, který slouží pro přenos dat mezi řídicí jednotkou a servisním počítačem.

Jednotlivé komponenty řídicího systému, resp. elektrické instalace jsou umístěny jednak v kabině řidiče a jednak v motorovém prostoru vozidla (viz. obrázek 4-6)



Obrázek 4-6: Vozidlo HydrogenIX, kabina řidiče a motorový prostor.

Blokové schéma řídicího systému vozidla je uvedeno na obrázku 4-7.



Obrázek 4-7: Blokové schéma řídicí elektroniky vozidla Hydrogenix.

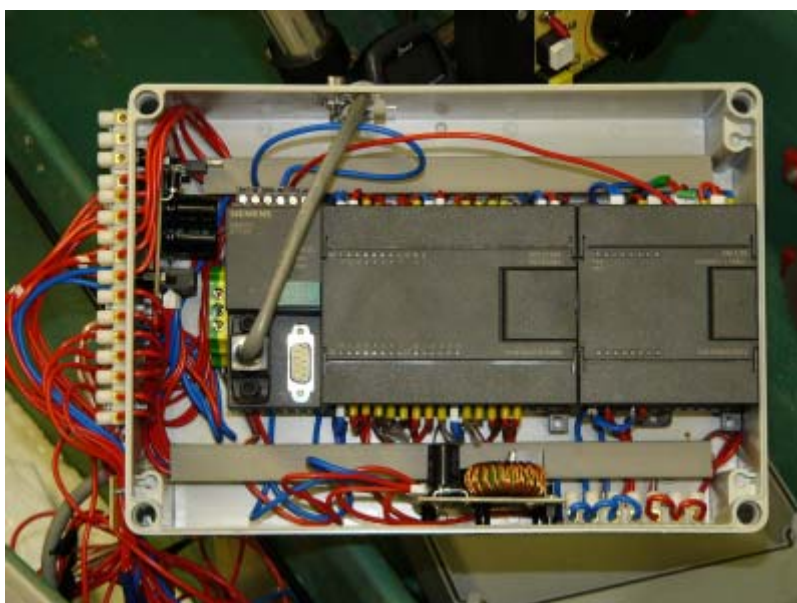
Řídicí blok

Řídicí blok je složen ze dvou částí:

- Řídicí jednotka – programovatelný automat Siemens Simatic S7 224XP. Jeho výběr a vlastnosti jsou popsány v kapitole 4.4.2.
- Blok úpravy vstupních signálů pro řídicí jednotku.

Řídicí blok je nainstalován v plastové instalační krabici, která poskytuje dostatečnou ochranu řídicí jednotky a ostatní elektroniky před vlivy okolního prostředí (vlhkost, prach, mechanické zásahy apod.). Blok je umístěn v prostoru kabiny řidiče. Na obrázku 4-8 je fotografie instalace řídicího bloku.

Veškeré vstupně/výstupní elektrické signály jsou vyvedeny na svorkovnici umístěné na instalační krabici řídicího bloku. Z tohoto bodu jsou pak tyto signály vedeny elektrickým rozvodem vozidla k příslušným čidlům a akčním členům. Komunikační rozhraní pro přenos dat do informačního displeje je rovněž vyvedeno na stěnu instalační krabice bloku, takže tento řídicí blok tvoří kompaktní celek bez nutnosti jeho otevírání při připojování signálů a komunikačního kabelu.



Obrázek 4-8: Otevřená instalační krabice řídicího bloku.

Ovládací panel

Ovládací panel je umístěný na řídítkách vozidla a umožňuje řidiči ovládání vozidla. Panel obsahuje sadu tlačítek, přepínačů, indikátorů a volič rychlosti.

Tlačítka a přepínače mají následující funkci:

- Tlačítko start – slouží pro aktivování startovací sekvence palivového článku a po proběhnutí této sekvence se vozidlo rozjede na rychlost zadanou voličem rychlosti.
- Tlačítko stop - slouží pro aktivování vypínací sekvence palivového článku a po proběhnutí této sekvence je odpojeno napájení motoru. Tento způsob vypínání je používán při běžném zastavování. Sekvence je volena tak, aby vypnutí bylo ohleduplné k palivovému článku.
- Tlačítko kritický stop – při stisku tohoto tlačítka dojde k okamžitému odpojení vodíku a odstavení palivového článku. Tento styl vypínání používá řidič v krizových situacích, kdy je nutné okamžitě uzavřít přívod vodíku. Tento způsob vypínání není ohleduplný k palivovému článku.

- Tlačítko ovládání stopek – slouží pro zapnutí, vypnutí a nulování stopek. Funkce stopek není nutná pro provoz vozidla, používá se při testech a v závodech.
- Přepínač směru – toto tlačítko momentálně není ve vozidle využito. Původní záměr byl, že se jím bude volit směr jízdy. Tato funkce zatím nebyla ve vozidle implementována, pro současné testování a závody není nutná.
- Přepínač režimů – tento přepínač nastavuje režim regulace pohonu – je možno volit mezi režimem rychlostní a momentové regulace. Tento přepínač slouží zejména pro účely testování, při běžném provozu se používá pouze režim rychlostní regulace.
- Tlačítko klaxon – aktivuje klaxon. Tento signál není veden do řídicího systému, aktivuje klaxon přímo.

Indikátory mají následující funkci:

- Indikátor chyby – červená LED (velká), signalizuje závažnou chybu v chodu vozidla (respektive systému palivového článku). Pokud vznikne tato chyba, je systém palivového článku automaticky uveden do stavu vypnuto (podobně jako při stisku tlačítka kritický stop). Navíc v případě, že tento indikátor bliká, znamená to, že nastal únik vodíku. To signalizuje řidiči, že by měl neprodleně opustit vozidlo.
- Indikátor chodu článku – zelená LED (velká), indikuje, že článek je v chodu, tudíž vyrábí elektrickou energii a vozidlo se může pohybovat.
- Indikátor aktivace brzd – zelená LED (malá) – indikátor svítí, pokud je aktivována brzda (páčkou na řídítkách).
- Indikátor průměrné rychlosti – žlutá LED (malá), indikátor svítí, pokud průměrná rychlost vozidla od zapnutí stopek je menší, než 30 km/h. Používá se v závodech Shell Eco-Marathon.

Volič rychlosti – ovládací panel obsahuje rovněž volič rychlost, pomocí kterého může řidič nastavit požadovanou rychlost vozidla. Regulátor realizovaný v řídicí jednotce tuto rychlost dosáhne a udržuje.

Na obrázku 4-9 je fotografie ovládacího panelu.

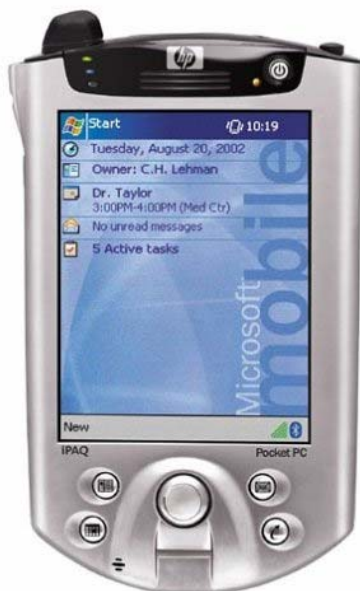


Obrázek 4-9: Ovládací panel.

Do ovládacího panelu je přiveden signál o aktivaci brzd. Tento signál se připojuje pomocí konektoru na zadní straně ovládacího panelu. Tento signál není v ovládacím panelu využit, je pouze přenesen společným kabelem dále do řídicího bloku.

Informační displej

Ve monopostu Hydrogenixu je kromě ovládacího panelu na volantu řidiče použito také Pocket PC či PDA. Jedná se kapesní počítač s dotykovou obrazovkou, převážně určený pro osobní potřeby jako organizátor času či adresář kontaktů. Současná PDA ovšem díky zvýšenému výkonu (využití procesorů architektury ARM na taktu 400MHz a výše) umožňují i přehrávání multimédií apod. jako operační systém je využit většinou Windows Mobile (Microsoft Pocket PC, ...) či PALM. Dalším operačním systémem pronikajícím do této oblasti je Linux (Familiar Linux). Na následujícím obrázku můžeme vidět různé typy PDA, které jsou prozatím ve vozidle využívány.



Obrázek 4-10: HP Ipaq hp5450

PDA je ve vozidle použito jako vizualizační systém pro vybrané měřené veličiny. Ty se liší v případě závodu a testování.

K testování je využita celá plocha PDA k zobrazení většiny veličin, byť v mnoha případech jen informativnímu. Na obrázku 4-11 jsou zobrazeny sloupce pro měření napětí a proudu baterie, dále napětí na palivovém článku a proudu v motoru (pro testování). Dále jsou zobrazovány rychlosti (okamžitá a průměrná – v závodě bývá průměrná důležitější) s časem od startu závodu a ujetou vzdáleností – celkově, od startu apod. Veškeré veličiny jsou co 1 sekundu načteny přes sériový port z PLC SIMATIC, takže počet zobrazených veličin a výběr závisí na programu v PLC. Jedinou veličinou, kterou poskytuje PDA je reálný čas.

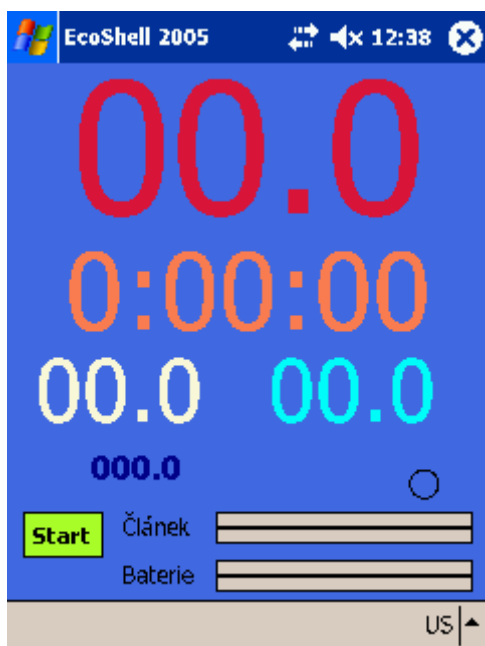
Důležitým se jeví hlavně pořízení PDA se správným operačním systémem. S Pocket PC 2002 totiž program pro vizualizaci nefungoval korektně při žádné z testovaných rychlostí.

Program byl vyvíjen ve Visual Studiu 2003, v programovacím jazyku C# pro mobilní zařízení. Komunikace Visual Studia s PDA opět vážla a tak byl operační systém upgradován na vyšší verzi. Poté již program běží zcela korektně.

Data, která jsou načtena z PLC jsou také uchovávána v paměti PDA a zálohovány v přídavné paměti na SD kartě ve formě csv souborů. Jejich zpracování ve známých programech jako Microsoft Excel je pak velmi jednoduché.

Nový typ hx4700 mimo lepších hardwarových vlastností umožňuje také přepínat geometrii obrazu, buď svisle či podélně, což znamená zvětšení prostoru pro ukazatele, bez nutnosti vyvíjen vlastní část kódu zabývající se otáčením obrazu. Visual Studio pro mobilní zařízení tuto vlastnost nemá.

Výsledná aplikace je zobrazena na obrázku 4-11.



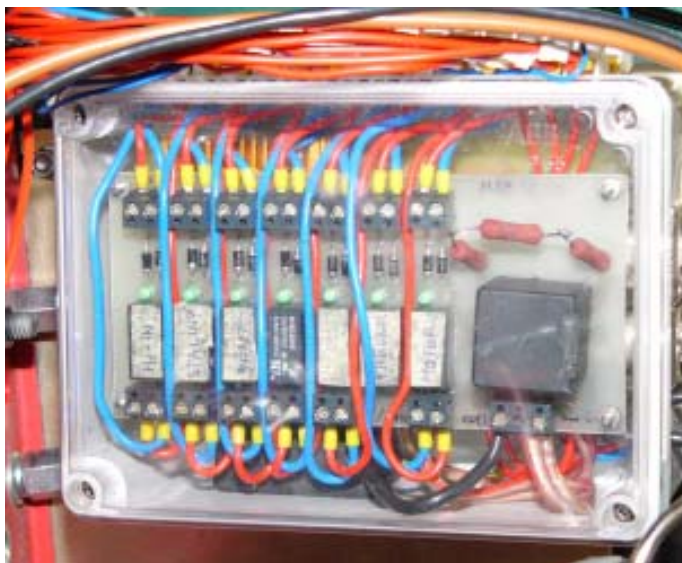
Obrázek 4-11: Program vizualizace

Výkonový blok

Výkonový blok se skládá ze dvou částí:

- Blok relé – tento blok slouží pro spínání zařízení ovládanými diskrétními signály (digitální výstupy řídicí jednotky), které však vyžadují vyšší výkon, než je schopen poskytnout výstup řídicí jednotky. Jsou zde použity relé, které jsou schopny příslušný výkon spínat. Pomocí takto upravených diskrétních signálů se spínají například ventily pro přívod vodíku, pro odvod spalín, napájení motoru apod.
- Blok budiče motoru – budič motoru je výkonový člen, který upravuje PWM (Pulse Width Modulation) signál vycházející z řídicí jednotky na výkonový napájecí signál motoru. Zdrojem elektrické energie pro uvedený výkonový signál je palivový článek.

Výkonový blok je umístěn v motorovém prostoru a je uložen v instalační krabici (obrázek 4-12). Jednotlivé signály jsou připojeny pomocí svorkovnice umístěné na plášti krabice.



Obrázek 4-12: Výkonový blok.

Senzory

Ve vozidle je použito několik snímačů elektrických a neelektrických veličin:

- Snímač napětí palivového článku – poskytuje hodnotu napětí palivového článku převedenou na rozsah vstupního převodníku řídicí jednotky. To znamená, že rozsah 0–50 V zvolený jako fyzikální rozsah napětí palivového článku je převedeno na 0-10 V, což je rozsah analogového vstupu řídicí jednotky. Snímaný signál je ve snímači opticky oddělen od informačního signálu.
- Snímač proudu palivového článku - poskytuje hodnotu proudu palivového článku převedenou na rozsah vstupního převodníku řídicí jednotky – tedy 0-20 A převedeno na 0-10 V. Snímaný signál je ve snímači galvanicky oddělen od informačního signálu.
- Snímač proudu palivového článku - poskytuje hodnotu proudu motoru převedenou na rozsah vstupního převodníku řídicí jednotky – tedy 0-40 A převedeno na 0-10 V. Snímaný signál je ve snímači galvanicky oddělen od informačního signálu.
- Snímač otáček kola (resp. rychlosti vozidla) – zde je použit inkrementální snímač, který generuje 1 impuls za otáčku. Řídicí jednotka následně měří dobu mezi jednotlivými pulsy a z této doby počítá okamžitou rychlost.
- Snímače teploty – slouží pro měření teploty palivového článku (případně spalín a okolí). Snímač převádí rozsah teplot na rozsah vstupního převodníku řídicí jednotky (0-10 V). Snímače teploty nejsou pro základní provoz vozidla nezbytné, poskytují však cenné informace o činnosti palivového článku. V prvních testovacích jízdách nebyly použity, v současnosti již jsou ve vozidle HydrogenIX využívány.
- Mezi snímač lze zařadit i volič rychlosti umístěný na ovládacím panelu. Snímá se zde poloha voliče rychlosti, která se opět převádí na rozsah vstupního převodníku řídicí jednotky – tedy 0-100% natočení (což odpovídá například 0-40km/h) je převedeno na 0-10 V.

Snímače jsou rozmístěny ve vozidle na místech, kde je jich třeba. Je přitom využíváno stávajících krabic a komponent ve vozidle, kde jsou snímače umísťovány (pokud je to možné), aby jim bylo poskytnuto příslušné krytí.



Obrázek 4-13: Snímač otáček.

Komunikační blok

Komunikační blok obsahuje radiový modeme, který slouží pro přenos dat mezi řídicí jednotkou a servisním počítačem. On-line přenos dat je velice důležitým nástrojem pro testování vozidla a pro sledování jeho stavu v průběhu závodů. Umožňuje vývojovému týmu sledovat aktuální informace o průběhu jízdy a včas reagovat na případné problémy. Rovněž umožňuje provádět změny řídicího software bez nutnosti fyzického propojení servisního počítače a řídicí jednotky kabelem.

Bezdrátový komunikační systém je založen na radiových modemech Hoeft&Wessel HW8612 (obrázek 4-14). Tyto modemy pracují v souladu s telekomunikačním standardem DECT ve volném pásmu na frekvenci 1.880 - 1.900 MHz. Dosah datového přenosu je do 300m, v případě použití externí antény až do 5 km v otevřeném prostoru. Maximální přenosová rychlost je 115.2 kBd, v aplikaci vozidla HydrogenIX je použita přenosová rychlost 19.2 kBd/s. Výstupní výkon modemů je 250 mW.

Rádiový modem je připojen na programovací rozhraní řídicí jednotky a vytvořený bezdrátový komunikační kanál v podstatě nahrazuje programovací kabel. Takže je možné zavádět řídicí aplikaci do řídicí jednotky a monitorovat vykonávání programu v programovacím nástroji. Během testování a závodů se pro monitorování procesních veličin vozidla používá speciálně vyvinutý vizualizační software, který umožňuje sledovat požadované veličiny, zobrazovat je v grafech, sledovat pozici vozidla na trati apod.



Obrázek 4-14: Komunikační rádiový modem Hoeft&Wessel HW8612.

4.3.4 Popis řídicí aplikace

Pod pojmem řídicí aplikace se myslí software, který je zpracováván řídicí jednotkou. Tento software zajišťuje řízení veškerých subsystémů vozidla. Jedná se zejména následující aktivity:

Řízení chodu palivového článku

Tato část řídicí aplikace se stará o:

- správné provádění startovací sekvence palivového článku při startu vozidla
- správné provádění vypínací sekvence palivového článku při vypnutí vozidla
- měření procesních veličin palivového článku
- sledování chybových stavů článku
- zobrazování informací o provozu článku

Je zde řízen ventilu přívodu vodíku, ventilu spalín, ventilátor palivového článku, připojování vyrobené elektrické energie k systému elektrického pohonu.

Řízení systému elektrického pohonu

Elektrický pohon je řízen částí aplikace, kde jsou zpracovávány zejména regulační úlohy – regulace proudu do motoru a regulace rychlosti vozidla. Pro obě regulace je zde využit PID regulátor, který je součástí instrukčního souboru řídicí jednotky. V rámci těchto úloh je také prováděno měření potřebných veličin, jako proud do motoru, proud z palivového článku, otáčky kola, poloha voliče rychlosti.

Bezpečnostní systém vozidla

Bezpečnostní systém vozidla je realizován částí aplikace, která vyhodnocuje:

- údaje čidla vodíku v motorovém prostoru
- stavy měřených veličin ze systému palivového článku
- stavy měřených veličin ze systému elektrického pohonu

Uvedené stavy jsou zde vyhodnocovány, archivovány a je zde iniciována reakce na ně. U stavů, pro které jsou na ovládacím panelu indikátory, se zde provede jejich zobrazení.

Obsluhování řídicího panelu vozidla

Pro obsluhování panelu řidiče není vytvářena samostatná část programu, signály jednotlivých tlačítek, přepínačů a indikátorů jsou zpracovávány v příslušných částech programu, kterých se týkají.

Komunikace se zobrazovacím displejem a archivace dat

Měřená data a některé zpracovávané signály jsou vysílány řídicí jednotkou do displeje (PDA). Data jsou vysílány v časových intervalech a jejich vysílání zajišťuje část řídicí aplikace. Podobná data, ve stejných časových intervalech, jsou ukládána do archivu v přídatné paměti řídicí jednotky. Proto se v této části aplikace realizuje i uložení do této paměti.

Uložená data je následně možné z paměti řídicí jednotky exportovat do počítače PC a zpracovat je. Toho se využívá při testech vozidla. V následující kapitole jsou příklady naměřených dat exportovaných z řídicí jednotky a zpracovaných v Microsoft Excelu.

Aplikace řídicí jednotky není jediným softwarem, který byl pro vozidlo vyvinut. Další aplikací je software pro informační displej (PDA). Tato aplikace však není řídicí, není pro provoz vozidla nezbytně nutná, slouží pro lepší informování řidiče o stavu vozidla. Informační displej je popsán v kapitole 4.4.3.

Dalším software, který se pro vozidlo HydrogenIX vyvíjí je vizualizační software pro PC stanici, do níž se bezdrátovou linkou přenáší provozní data z vozidla. Tento software však nebyl v době uzávěrky tohoto dokumentu ještě zcela dokončen, proto zde není popsán. Tento software však opět není pro provoz vozidla nezbytný, vylepšuje pouze možnosti a komfort testování.

4.3.5 Testování vozidla Hydrogenix

S vozidlem HydrogenIX byla v průběhu roku 2005 realizována řada testů. Jednalo se jak o laboratorní testy v průběhu vývoje vozidla, ale zejména se jednalo o provozní testy v exteriéru.

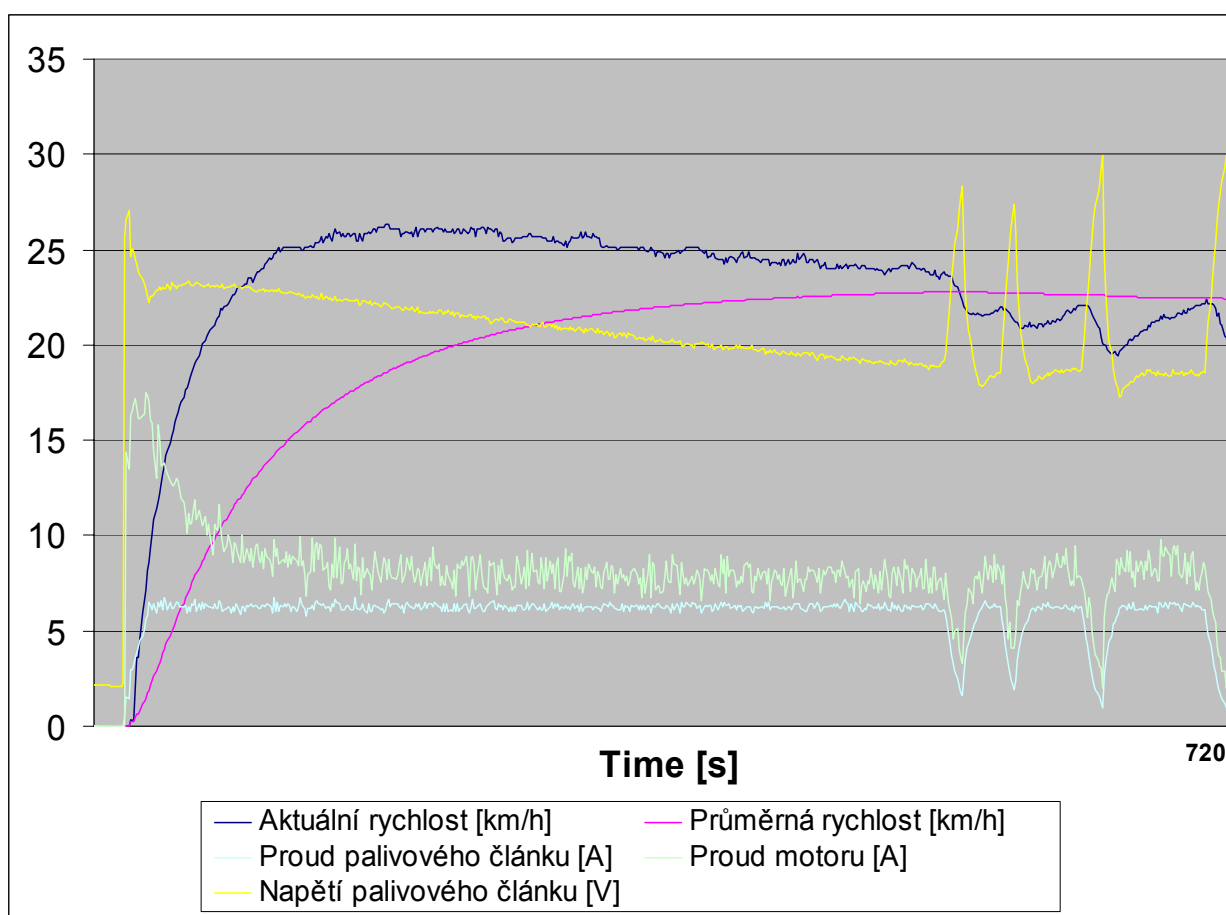
Testy v exteriéru je možné rozdělit na následující kategorie:

- Základní testy systému pohonu s palivovým článkem – jednalo se o testování funkčnosti pohonu při základním režimu provozu na vodorovném asfaltovém povrchu. Pro testování byla využívána zejména rozestavěná dálnice D47, kde byl k dispozici dostatečně dlouhý rovný pruh vozovky.
- Testy funkčnosti a vlastností řídicího systému – jednalo se o testy funkčnosti řídicí aplikace. Základní testování řídicí aplikace proběhlo v laboratořích Katedry měřicí a řídicí techniky, VŠB-TU Ostrava. Funkčnost řídicí aplikace se testovala rovněž při testovacích jízdách, kde se sledovaly zejména reakce řídicího systému na provozní situace (jako například opakované prudké brzdění a zrychlování, chování systému za různých rychlostí apod.), přesnost regulací rychlosti, reakce na kritické stavy systému apod.

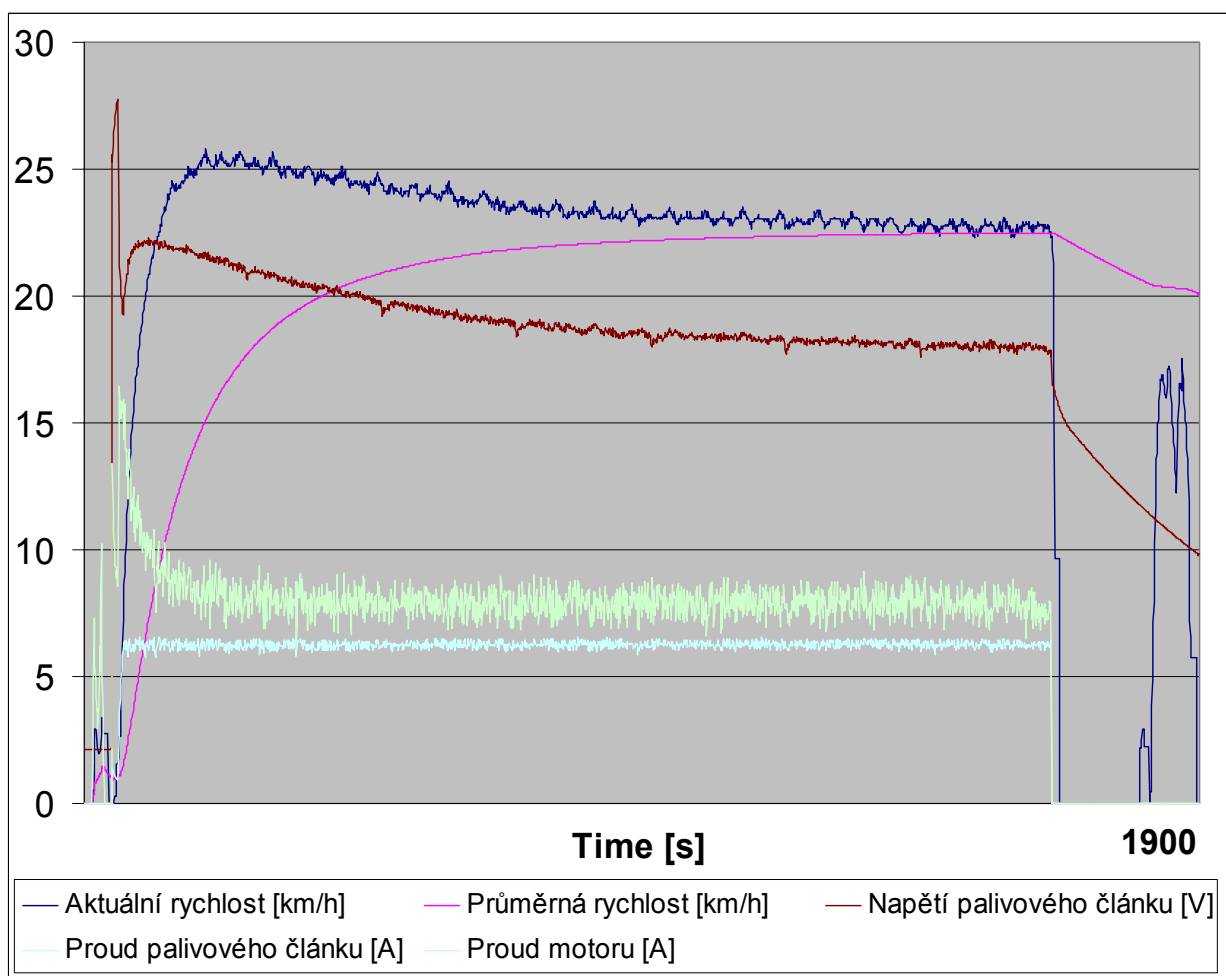
- Testy systému pohonu při provozu na různých površích – vozidlo bylo testováno na různých typech povrchů (asfalt, tartan), při různých sklonech vozovky (jízda z kopce, do kopce).
- Testy spotřeby vozidla – spotřeba vozidla byla opakovaně přesně měřena zejména na okruhu v Nogaru, Francie v průběhu závodu Shell Eco-Marathon 2005.

Během veškerých testů vozidla byly zaznamenávány provozní data vozidla. Vývojový tým má tedy k dispozici velké množství dat, která jsou postupně podrobena analýze a poslouží pro vývoj inovovaného vozidla. Vývojové práce začnou v poslední čtvrtině roku 2005 a budou pokračovat v roce 2006.

Na obrázcích 4-15 a 4-16 jsou uvedeny grafické výsledky některých testů vozidla HydrogenIX.



Obrázek 4-15: Záznam dat testovací jízdy vozidla HydrogenIX – jedná se o jízdu provedenou na terénu s velkým odporem (tartan Vítkovického stadionu v Ostravě). V grafu jsou zobrazeny základní měřené veličiny. Jednalo se o zátěžový test systému pohonu, tudíž řidič nastavil maximální rychlost na voliči rychlost. V důsledku odporu trati dokázalo vozidlo dosáhnout jen rychlost kolem 25 km/h. V grafu je patrný pokles napětí palivového článku během jízdy, který je způsoben zvyšováním teploty palivového článku při velkém zatížení. Špičky v pravé části jsou způsobeny tím, že řidič podle instrukcí na určité okamžiky nechal vozidlo jet na „volnoběh“.



Obrázek 4-16: Záznam dat testovací jízdy vozidla HydrogenIX – jedná se o jízdu provedenou opět na terénu s velkým odporem (tartan Vítkovického stadionu v Ostravě). V grafu jsou zobrazeny základní měřené veličiny. Jednalo se o zátěžový test systému pohonu při maximální rychlosti. Byla zde sledována reakce řídicího systému na kritický stav vozidla – pokles napětí palivového článku pod danou mez. Z grafu je patrné, ve kterém okamžiku došlo k odpojení systému pohonu včetně palivového článku.

4.4 Shrnutí

4.4.1 Zhodnocení konceptu Hydrogenix 2005 z hlediska řídicího systému

Vozidlo HydrogenIX, prototyp vozidla na vodíkový pohon, představuje první krok vývoje týmu Katedry měřicí a řídicí techniky a Katedry elektroenergetiky, VŠB-TU Ostrava v oblasti aplikace alternativních zdrojů paliva v mobilních zařízeních. Základním cílem řešitelů bylo v poměrně krátké době sestavit a otestovat funkční vozidlo. Jelikož se jedná o komplexní zařízení s rozsáhlým systémem elektroniky, bylo nutné navrhnout a aplikovat řídicí systém, který zajišťuje celý chod vozidla. Z důvodů uvedených v kapitole 4.3.2 byl vybrán programovatelný automat Siemens Simatic S7 224XP. Tato volba se po zkušenostech z vývoje a testování vozidla ukázala jako velice dobrá a fungující, přestože jak již bylo zmíněno, programovatelné automaty

se standardně pro řízení automobilů nepoužívají. Tato volba však umožnila velice rychlý návrh a realizaci řídicího systému a tím umožnila dostatek prostoru pro vývoj dalších částí vozidla.

Testováním vozidla získal řešitelský tým celou řadu důležitých informací o provozu a vlastnostech pohonné jednotky s palivovým článkem a tyto informace poslouží pro další rozvoj vozidla.

4.4.2 Vytyčení bodů dalšího postupu do podoby pilotního projektu Hydrogenix 2006 (pilotní projekt ČEA a TARP).

V roce 2006 řešitelé plánují rozsáhlou rekonstrukci vozidla, aby bylo dosaženo lepší účinnosti celého systému a lepší využití energie dodané palivovým článkem. Vzhledem k tomu, že se řídicí systém osvědčil, v roce 2006 se nechystá jeho obměna, určité modifikace však jistě nastanou v řídicím software. Rozsáhlé modifikace však budou v systému palivového článku a pohonu.

V horizontu několika let (zhruba rok 2007) plánují řešitelé nahrazení programovatelného automatu vestavěným řídicím systémem na bázi mikroprocesoru, který bude vyvinut přímo na míru daného vozidla, a tím může přinést určitá pozitiva a výhody.

4.4.3 Ekonomické zhodnocení náročnosti, nákladů, přínosů řešení.

Ekonomická náročnost realizovaného řídicího systému byla poměrně vysoká, což ovšem vyplývá z toho, že se jedná o vývoj, že se nakupovaly průmyslové řídicí komponenty, navíc většinou v počtu jen 1ks. Na náklady je nutné se dívat ze dvou pohledů:

z pohledu ceny zakoupeného hardware a software – hlavní položka zde je cena řídicí jednotky, která je zhruba ve výši 700 € + programovací prostředí 300 €. Další významná položka je cena PDA, která je zhruba 600 €. Cena bezdrátového komunikačního systému, tzn. dvou radiomodemů + příslušenství, která je zhruba 600 €. Celkem tedy zhruba 2500€.

z pohledu ceny práce na vývoji software a podpůrných elektrických systémů – řídicí software a podpůrné elektrické systémy (budič motoru, ovládací panel, převodníky signálů apod.) byly vyvíjeny na pracovišti řešitele a tudíž nelze konkrétní náklady přesně vyčíslit. Jednalo se však o několikaměsíční pravidelnou práci 5 vývojových pracovníků v objemu průměrně 3 hodiny denně.

4.4.4 Začlenění do výuky

Poznatky a výsledky získané v rámci řešení projektu jsou uplatňovány ve výuce několika způsoby. Jednak již součástí řešitelského týmu je skupina studentů doktorského studia, pro které je vývojová práce součástí odborné přípravy. Rovněž se jednotlivé části řešení využívají jako demonstrační příklady ve výuce studentů bakalářského a magisterského stupně. Například řídicí systém, založený na programovatelném automatu, slouží jako demonstrace v Laboratoři programovatelných automatů a distribuovaných řídicích systémů. Zkušenosti s řízením palivových článků jsou využívány ve výuce v Laboratoři palivových článků.

Výsledky projektu a zkušenosti s provozem vozidla poháněného palivovým článkem byly základem pro vznik soutěže „Vodíkový jezdec“, ve které studenti středních škol soutěží s vlastními konstrukcemi malých vozítek s palivovým článkem.

ZHODNOCENÍ

Podle posledních informací má být zakrátko vybudováno zhruba 200 čerpacích stanic na vodík podél hlavních dálnic v americkém státě Kalifornie. Japonská Honda razí koncepci, aby před každým domem byla k dispozici vlastní čerpací stanice na vodík a kromě aut se tak zásobovaly i domácnosti. Domácí energetická stanice by vyráběla vodík pro pohon auta ze zemního plynu a současně zajišťovala proud a horkou vodu pro potřeby domácností. K systému kromě jiného patří zařízení k získávání vodíku, jednotka palivových článků a vysokotlaká nádrž ke skladování vodíku.

Největší výrobce vodíku na světě, americká společnost Air Products je přesvědčena, že vodík má reálnou šanci se prosadit jako palivo do motorů automobilů a dopravních strojů. Podle prognózy analytiků společnosti UBS Warburg má být v roce 2010 jeden ze čtyř osobních automobilů a jeden ze tří autobusů prodaných ve Spojených státech poháněn vodíkem. Pro tyto účely se má vyrobit 20 miliónů tun nejjednoduššího chemického prvku ročně. Vláda USA v únoru 2003 vyhlásila program hledání nových paliv. Air Products již provozují například v Las Vegas komplex zařízení na výrobu vodíku, elektrárnu na palivové články a vodíkovou čerpací stanici. Systém poskytuje vodík a směsné palivo vodík-zemní plyn pro automobily a autobusy.

Na krátké vzdálenosti mají v blízké budoucnosti dominovat hybridní pohony automobilů s využitím kapacity výkonných elektrochemických akumulátorů, na delší vzdálenosti se mají prosadit vodíkové články a především vodíkový pohon. Kolem roku 2010 má General Motors vyrobit kolem miliónu vodíkových automobilů. V Japonsku počítají, že v roce 2020 tam bude jezdit na vodík 5 miliónů automobilů.

Předložená studie si na počátku kladla několik cílů. Setřídění poznámek z minulých let a studium souvisejících pramenů umožnilo ujednacení představ o alternativních pohonech a možném směru jejich vývoje do budoucna.

Práci na textu studie, návrhu a realizaci laboratorních přípravků a laboratorních a provozních měřeních vykryštoval řešitelský tým, který má všechny předpoklady se i nadále zabývat problematikou výzkumu a vývoje alternativních pohonů. Zaměření budoucích výzkumných a vývojových prací je předpokládáno do oblastí metod a prostředků měření, řízení a informačních technologií použitelných u alternativních pohonů dopravních prostředků s palivy CNG a vodík se spalovacími motory a dopravních prostředků poháněných elektromotory s vestavěnými generátory elektrické energie s nízkoteplotními palivovými články.

Text studie byl koncipován tak, aby čtenáře seznámil se směry vývoje alternativních pohonů, seznámil jej se stavem výzkumu a vývoje posledních let a informoval jej o stavu laboratorní realizace pohonu. Vyplývající závěry staví alternativu pohonů daleké budoucnosti jednoznačně ve prospěch pohonu dopravních prostředků elektromotory a vestavěnými generátory elektrické energie s nízkoteplotními vodíkovými palivovými články. Řešitelský tým se proto zabýval návrhem a laboratorní realizací právě takového pohonu.

Teoretické přístupy jsou podloženy měřeními a úspěšnými dílčími řešeními laboratorně realizovaného pohonu. Konstrukční část studie umožňuje seznámit zájemce s klíčovými konstrukčními skupinami vestavby alternativního pohonu do draku vozidla. Úspěšná realizace demonstruje stav celosvětového výzkumu a vývoje v oblasti vodíkových technologií. Tento stav, stav celosvětově zahajované sériové a hromadné výroby, dnes umožňuje, ač se značnými finančními náklady, realizovat pohon s palivovým článkem.

Je možno konstatovat, že realizace studie splnila předpoklady řešitelského týmu o přípravě k budoucímu dalšímu vývoji a aplikovanému výzkumu. Je předpoklad, že realizační tým studie předloží pro rok 2006 návrh projektu pro realizaci pilotního projektu prototypu reálného dvoustopého vozidla pro příměstský provoz s pohonem elektromotorem a vodíkovým generátorem elektrické energie s palivovým článkem.



POUŽITÁ LITERATURA

- Amphlett J.C., Baument R.M., Mann R.E., Peppley B.A., Roberge P.R. a Harris T.J. (1995) "Performance modelling of the Ballard Mark V solid polymer electrolyte fuel cell", *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1), 1-5.
- Appleby A.J. a Foulkes F.R. (1993) *A Fuel Cell Handbook*, 2. vydání, Krieger Publishing Co., str. 22.
- Balmer R. (1990) *Thermodynamics*, West, ST. Paul, Minnesota.
- Bevc F. (1997) „Advances in solid oxide fuel cells and integrated power plants“, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineerings*, 211(část A), str. 359-366.
- Bloom H. a Cutman F (ed.) (1981) *Electrochemistry*, Plenum Press, Nex York, str. 121.
- Bockris J. O'M., Conway B.E., Yager E. a White R.E. (eds) (1981) *A Comprehensive Treatment of Electrochemistry*, svazek 3, Plenum Press, New York, str. 2002.
- Bockris J. O'M., Conway B.E., Yager E. a White R.E. (eds) (1981) *A Comprehensive Treatment of Electrochemistry*, svazek 1, Plenum Press, New York.
- Braess, H. H., Seifert, U. (2001): Vieweg Handbuch Kraftfahrzeugtechnik. Vieweg Verlag 2001.
- Büchi F.N., Marek A., a Schere G.C. (1995) "In-situ membrane resistance measurements in polymer electrolyte fuel cells by fast auxiliary current pulses", *Journal of the Electrochemical Society*, 142(6), str. 1895-1901.
- Cedrych, M. R. (2000): Jezdíme na plyn. Grada 2000
- Časopisy: Alternativní energie, Automobil Revue, Autoservis, Autoexpert.
- ČSN 65 6508 Motorová paliva-směsné motorové nafty (obsahující MEŘO) - Technické požadavky a metody zkoušení. Účinnost 01.03.2003
- ČSN EN 13447 (300251): Elektricky poháněná silniční vozidla - Terminologie.
- ČSN EN 14214 Motorová paliva - Methyl estery mastných kyselin (FAME), palivo pro vznětové motory - Technické požadavky a metody zkoušení. Účinnost 01.2004
- ČSN EN 1821-1 (300255): Elektricky poháněná silniční vozidla - Silniční výkony - Měření schopnosti provozu na silnici - Část 1: Elektrická vozidla.
- Davies C.W. (1967) *Electrochemistry*, Newnes, London, str.188.
- Doležel, 1.: Palivové články- princip, konstrukce, vlastnosti a využití. Elektro 1999, č.10, str. 3-7.
- EN 589 Motorová paliva - Zkapalněné ropné plyny (LPG) - Technické požadavky a metody zkoušení. Účinnost 01.02.2001
- Greef R., Peat R., Peter L.M., Pletcher D., a Robinson J. (1985) *Instrumentaũl Methods in Electrochemistry*, Ellis Horwood/John Wiley & Sons.
- Kim J., Lee S-M., Srinivasan S., a Chamberlin C.E.(1995) "Modeling of proton exchange membrane fuel cell performance with an empirical equation", *Journal of the Electrochemical Society*, 142(8), 2670-2674.
- Larminie J., Dicks A.: Fuel Cell Systems Explained (Second Edition), John Wiley & Son Ltd, Chichester, Anglie, ISBN 0-470-84857-X

- Laurencelle F., Chahine R., Hamelin J., Fournier M., Bose T.K., a Laperriere A. (2001) "Characterization of a Ballard MK5-E proton exchange membrane stack", *Fuel Cells*, 1(1), str. 66-71.
- Lee C.G, Nakano H., Nishina T., Uchida I. a Kuroe S. (1998) "Characterisation of a 100 cm² class molten carbonate fuel cell with current interruption", *Journal of the Electrochemical Society*, 145(8), 2747-2751.
- McDougall A. (1976) *Fuel Cells*, Macmillan, London, str. 37-41.
- Parsons Inc., EG&G Services (2000) *Fuel Cells: A Handbook*, 5. vydání, Ministerstvo pro energii USA, str. 5-19 a str. 8-22.
- Prater K. (1990) "The renaissance of the solid polymer fuel cell", *Journal of Power Sources*, 29, str. 239-250.
- Siemens (2004): SIMATIC S7-200 Programmable Controller System Manual, 2004. Edition 06/2004, A5E00307987-01.
- TPG 304 02 Plnicí stanice stlačeného zemního plynu pro motorová vozidla.
- TPG 40301 Použití propan-butanu (LPG) k pohonu motorových vozidel.
- Vlk F.(2002): Elektronická zařízení motorových vozidel. Brno, 2005.ISBN 80-239-3718-9.
- Vlk F.(2002): Elektronické systémy motorových vozidel 1. Brno, 2002. ISBN 80-238-7282-6.
- Vlk, F. (2004): Alternativní pohony motorových vozidel. Vlastním nákladem, Brno 2004.
- Vyhláška 213/91 Sb. ČÚBP a ČBÚ, o bezpečnosti práce a technických zařízeních při provozu, údržbě a opravách vozidel, řeší problematiku zásad bezpečnosti práce pro vozidla LPG (propan butan) i CNG (stlačený zemní plyn). Základní povinnosti provozovatelů plynových vozidel jsou uvedeny v paragrafech 8 a 12.
- Vyhláška č. 341/2002 Sb. - předpisy pro alternativní pohony
- Wagner N., Schnarnburger N., Mueller B. a Lang M. (1998) "Electrochemical impedance spectra of solid-oxide fuel cells and polymer membrane fuel cells", *Electrochimica Acta*, 43(24), 3785-3790.

PUBLIKACE AUTORSKÉHO TÝMU K DANÉ PROBLEMATICE

Řešené projekty

1. Projekt MŠMT, TARP CV4554031. Horák, B., Sokanský, K.: Inicie a rozvoj laboratoře palivových článků na FEI VŠB-TU Ostrava, 2004.
2. Projekt ČEA II/003/04. Horák, B., Papoušek, M.: Pilotní projekt aplikace palivového článku na VŠB-TU Ostrava.2004
3. Projekt ČEA IV.4/068/05. Horák B.: Studie instalace vysokoteplotního palivového článku, 2005.
4. Projekt MŠMT, TARP CV 4515011. Sokanský, K., Horák, B.: Rozvoj laboratoře palivových článků.

Mezinárodní aktivity

1. Exkurze týmu na ZSV Ulm, Německo, 05/2004.
2. Exkurze týmu na FI Freiburg, Německo, 05/2004.
3. Exkurze týmu ve předváděcím centru alternativních energií, Furth, Německo, 05/2004.
4. Odborná konzultace v Siemens Corporate Technology, Erlangen, 2005.
5. Odborná stáž dvou členů týmu na ZSV Ulm, Německo, v délce 2 měsíců, 2004.

Publikované odborné práce

1. Koziolek, J.: Projekt HydrogenIX - současnost a vize. In FCA 2005 (Fuel Cells and Applications, Ostrava2005), VŠB-TU Ostrava, 2005, p. 27-29.
2. Kopřiva, M., Horák B, Sokanský K.: Vodíková bezpečnost a nové možnosti uskladnění vodíku. In FCA 2005 (Fuel Cells and Applications, Ostrava2005), VŠB-TU Ostrava, 2005, p. 33-41.
3. Papoušek, M.: Projekt „Vodíkový jezdec“. In FCA 2005 (Fuel Cells and Applications, Ostrava2005), VŠB-TU Ostrava, 2005, p. 30-33.
4. Horák B.: Projekt HydrogenIX. Prezentace projektu na zasedání Rotary Clubu Ostrava, 2005.

Vybrané publikované populárně-naučné články

1. Machala M.: Do poslední kapky. Svět motorů, 23/2005. Strana 23. ISSN 0039-7016.
2. Macková M.: HydrogenIX - vozidlo z české univerzity. Hospodářské noviny, 20.1.2005.
3. Shell Eco-Marathon, Made in Shell, jaro 2005.
4. Machala M.: Do poslední kapky, Made in Shell, léto 2005, strana 2-6.



5. Horák B.: Nestor hornických věd Georgius Agricola shlížel na techniku budoucnosti. Alternativní energie, 1/2005.
6. Koziorek, J., Horák, B., Hájovský, R.: Studenti z FEI, VŠB-TUO uspěli na světové soutěži s vozidlem na vodíkový pohon. Akademik, 05/2005, Ostrava. ISSN 1213-8916.

SEZNAM PŘÍLOH

A – Základní vlastnosti vodíku

B – fotografie vozidla Hydrogenix



PŘÍLOHA A

Tabulka A-1: Základní vlastnosti vodíku.

Obecné vlastnosti	
Název, Značka, Číslo	Vodík, H, 1
Skupina	Nekovy
Skupina, Perioda, Blok	1 (IA), 1, s
Vnímání (vzhled, chuť, zápach)	Bezbarvý, bez chuti a bez zápachu
Objevitel (objeven roku)	Henry Cavendish (1766)
Hmotnostní část v zemské kůře	0,88 %
Atomové vlastnosti	
Atomová hmotnost	1,00794 m_u ($m_u = 1,66 \cdot 10^{-27}$ kg)
Atomový poloměr (vypočten)	25 (53) pm (pm – pikometr)
Kovalentní poloměr	37 pm
Van der Waalsův poloměr	120 pm
Elektronová konfigurace	1 s ¹
Elektronů na energetickou hladinu	1
Oxidační čísla	+1 (amfoterní – chovající se jako kyselina či jako zásada)
Fyzikální vlastnosti	
Skupenství za normálních podmínek	Plynné
Krystalová struktura	šesterečná
Hustota	0,0899 kg/m ³ (-----)
Hustota v kapalném stavu	70,99 kg/m ³
Magnetické chování	-----
Teplota tání	14,025 K (-259,125 °C)
Teplota varu	20,268 K (-252,882 °C)
Molární objem	11,42 · 10 ⁻⁶ m ³ /(0,5 mol H ₂) při 2 K
Skupenské teplo varu	0,44936 kJ/(0,5 mol H ₂)
Skupenské teplo tání	0,05868 kJ/(0,5 mol H ₂)
Tlak nasycené páry	209 Pa při 23 K
Rychlost zvuku	1 270 m/s při 298,15 K
Měrná tepelná kapacita	14 304 J/(kg · K)
Elektrická vodivost	-----
Tepelná vodivost	0,1815 W/(m · K)
Další vlastnosti	
Koncentrace hoření ve vzduchu	4 ÷ 75 %
Koncentrace výbušnosti ve vzduchu	13 ÷ 59 %

Nejvyšší teplota hoření ve vzduchu	2 318 °C (při koncentraci vodíku 29 %)
Nejvyšší teplota hoření v kyslíkové atmosféře	až 3000 °C
Nejmenší množství energie nutné pro vzplanutí	0,02 mJ
Teplota pro spontánní zapálení	585 °C
Difúzní koeficient	0,61 cm ³ /s
Elektrodový potenciál	0 V ($H^+ + e^- \rightarrow H$)
Elektronegativita	2,1 (Paulingova stupnice)
Spalné teplo na 1 m ³ (1 SCM)	2,98 kWh/m ³ = 10 728 kJ/m ³
Spalné teplo na 1 kg	33,3 kWh/kg = 119 880 kJ/kg
Ionizační potenciál	1 312 kJ/mol

PŘÍLOHA B



Obrázek B-1: Detail pohonné jednotky HydrogenIX.



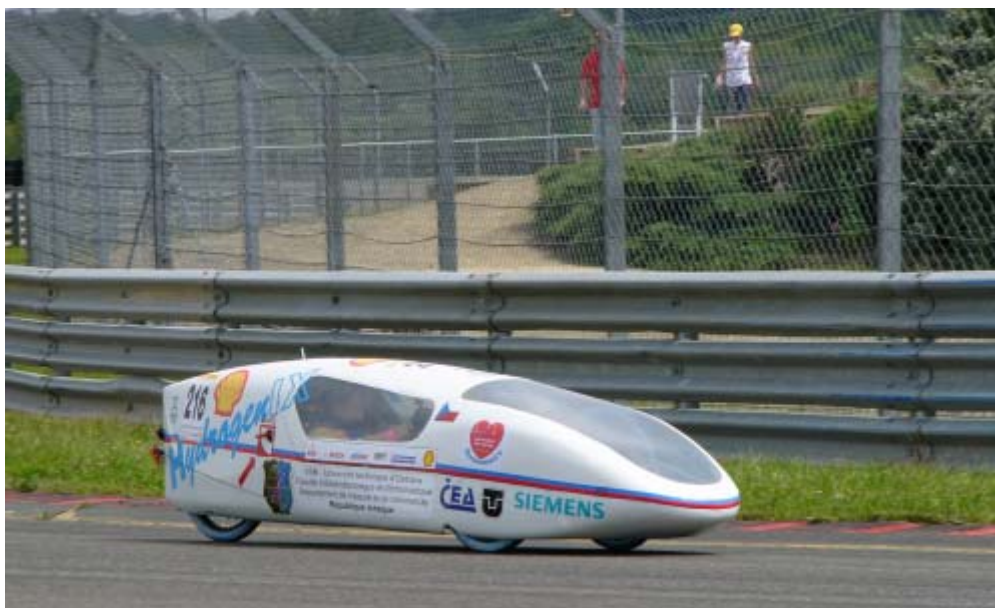
Obrázek B-2: Detail zásobníků plynu a palivového článku.



Obrázek B-3: Vozidlo HydrogenIX v „padocku“ na Shell Eco-Marathonu 2005.



Obrázek B-4: Ostatní vozidla při společném fotografování.



Obrázek B-5: Vozidlo HydrogenIX na trati Shell Eco-Marathonu.



Obrázek B-6: Vozidlo HydrogenIX s pilotkou uvnitř.



Obrázek B-7: Tým HydrogenIX ve stánku Ferrari.



Obrázek B-8: Vozidlo HydrogenIX při testech na stavbě dálnice D47.



Obrázek B-9: Vozidlo Hydrogenix při testech na Vítkovickém stadionu, Ostrava.