

WODÓR – ZIELONE ZŁOTO

Ogniwa paliwowe czyli prąd z wodoru



SEBASTIAN KOZIKOWSKI

Ekspert Urzędzeń Ciśnieniowych
Urząd Dozoru Technicznego
Oddział w Gdańsku



KRZYSZTOF SZYMLEK

Ekspert Urzędzeń Ciśnieniowych
Urząd Dozoru Technicznego
Oddział w Gdańsku



The Fuel Cell in Apollo 11

Size 111.8 X 55.9 cm
Weight 181.4kg
Cell output 2,300W max

- Each of the fuel cell power plants contain 31 separate cells connected in series
- Each cell produces 27 to 31 volts.

„Bez Ciebie Tom, nie dotarlibyśmy na Księżyc” ...

Historia głosi, że takie słowa wypowiedział prezydent USA Richard Nixon po zakończeniu z sukcesem misji Apollo 11 i pierwszym w historii lądowaniu człowieka na Księżycu. To właśnie podczas tej misji po raz pierwszy w praktyce zastosowano alkaliczne ogniwa paliwowe, wynalezione przez Francisca Thomasa Bacona w latach trzydziestych XX wieku.

Uważni czytelnicy na łamach naszego biuletynu „INSPEKTOR” mieli okazję zapoznać się z zaletami wodoru, wodorem jako paliwem przyszłości jak również sposobami jego produkcji. W obecnej odsłonie „Sagi wodorowej”, przedstawimy sposoby wytwarzania energii elektrycznej z wodoru przy użyciu ogniw paliwowych.

Ogniwo paliwowe wykorzystuje energię chemiczną wodoru lub innych paliw do czystej i wydajnej produkcji energii elektrycznej. Jeśli paliwem jest wodór, jedynymi produktami reakcji są energia elektryczna, woda i ciepło. Ogniwa paliwowe są wyjątkowe pod względem różnorodności ich potencjalnych zastosowań, mogą korzystać z szerokiej gamy paliw i surowców oraz dostarczać energię do systemów tak dużych jak elektrownia komunalna i tak małych jak laptop.

Wodorowe ogniwa paliwowe mogą być wykorzystywane w szerokim zakresie, zapewniając zasilanie dla zastosowań w wielu sektorach, w tym w transporcie, budynkach przemysłowych, handlowych, mieszkalnych oraz w długoterminowym magazynowaniu energii dla sieci w systemach odwracalnych.

Ogniwa wodorowe mają kilka zalet w porównaniu z konwencjonalnymi technologiami opartymi na spalaniu paliw kopalnych, stosowanymi obecnie w wielu elektrowniach i pojazdach. Ogniwa paliwowe mogą działać z wyższą wydajnością niż silniki spalinowe i przetwarzać energię chemiczną w paliwie bezpośrednio na energię elektryczną ze spraw-

nością przekraczającą 60%. Ogniwa paliwowe mają niższą lub zerową emisję w porównaniu z silnikami spalinowymi. Wodorowe ogniwa paliwowe emitują tylko wodę, co odpowiada krytycznym wyzwaniom klimatycznym, ponieważ nie dochodzi do emisji dwutlenku węgla. Nie ma też zanieczyszczeń powietrza, które powodują smog i problemy zdrowotne w miejscu eksploatacji.

Ogniwa stosowane są do budowy baterii dla urządzeń przenośnych, generatorów małej i średniej mocy, elektrowni stacjonarnych. Znajdują również szerokie zastosowanie w transporcie, zarówno w samochodach osobowych, jak i w komunikacji miejskiej. Przewiduje się również ich zastosowanie w transporcie ciężkim, lotniczym i morskim.

Jaki napęd samochodu stanie się najbardziej efektywny i jednocześnie najtańszy? Bateria czy ogniwo paliwowe wykorzystujące wodór? Jednego możemy być pewni – napędem przyszłości będzie pojazd z najmniejszą emisyjnością.

Konieczność zmniejszenia zależności od paliw kopalnych i redukcji emisji CO2 stały się impulsem do poszukiwania nowych źródeł energii i rozwoju elektromobilności (wykorzystania pojazdów elektrycznych, czyli EV).

Elektromobilność ma wiele twarzy, a jedną z nich jest właśnie wodór. Potencjał technologii ogniw paliwowych i wodoru do magazynowania energii nie podlega dyskusji. Wodór odgrywa ważną rolę w dążeniu do osiągnięcia światowych celów klimatycznych.

UDT wyznacza kierunek oraz kreuje bezpieczną i zieloną przyszłość

14 października 2021 roku to ważny dzień dla przyszłości naszego kraju i dobrostanu naszego społeczeństwa. Dzień, w którym po miesiącach ciężkiej, ale jakże owocnej pracy doszło do podpisania wypracowanego przez multidyscyplinarną grupę kilkuset ekspertów, Porozumienia sektorowego na rzecz rozwoju gospodarki wodorowej. Podpisało je 138 podmiotów, w tym przedstawiciele, w tym przedstawiciele administracji rządowej, środowiska przedsiębiorców, nauki oraz jednostek otoczenia biznesu. Przystępując do powyższego porozumienia, UDT po raz kolejny od słów „**Wspieramy rozwój. Dbamy o bezpieczeństwo**” po prostu przechodzi do czynów.

Wspieraniem dla dekarbonizacji przemysłu mają być **doliny wodorowe** – co najmniej 5, zlokalizowanych w strategicznych obszarach. Ich zadaniem będzie tworzenie prężnych ekosystemów, skupiających nowoczesne technologie, naukę, badania i biznes.

W październiku br. Prezes UDT – Andrzej Ziółkowski podpisał list intencyjny na rzecz utworzenia **Mazowieckiej Doliny Wodorowej**, w ramach której produkowane będą ogniwa paliwowe, autobusy wodorowe, a niskoemisyjny wodór będzie wykorzystywany na szeroką skalę, m.in. w transporcie, energetyce, gospodarce komunalnej i rolnictwie.

Ogólna charakterystyka ogniw paliwowych

W ogniwach paliwowych zachodzi bezpośrednia konwersja energii chemicznej paliwa w energię elektryczną [1]. Ten typ konwersji jest istotną zaletą ogniwi, bowiem efektywność zamiany jednej formy energii w drugą nie podlega ograniczeniu wynikającym z teorii silników cieplnych. Istnieje więc możliwość uzyskania sprawności przekraczającej efektywność konwersji ciepła w energię mechaniczną przy obecnie opanowanych temperaturach doprowadzania ciepła do obiegu, w którym pracuje silnik cieplny (turbina parowa, gazowa). W energetyce rozpatruje się zastosowanie ogniw paliwowych w jednostkach małych i średniej mocy, w tym także jako rozproszone źródła ciepła i energii elektrycznej. Istnieje wiele kryteriów podziału ogniwi paliwowych. Podział podstawowy to ogniwa bezpośredniego wykorzystania danego paliwa i pośredniego wykorzystania jego konwersji (reformingu). Typowym reprezentantem pierwszej grupy jest ogniwo zasilane wodorem i tlenem. Ogniwo, do którego doprowadzany jest metan lub biogaz oraz utleniacz, należy do drugiego rodzaju ogniwi. Ważnym kryterium podziału jest temperatura pracy ogniwa. Wyróżnia się ogniwa:

- niskotemperaturowe (25°C – 100°C),
- średnotemperaturowe (100°C – 500°C),
- wysokotemperaturowe (500°C – 1000°C),
- szczególnie wysokotemperaturowe (powyżej 1000°C).

Technologicznym kryterium podziału jest rodzaj elektrolitu.

Główne rodzaje ogniwi przedstawiono w tabeli 1.

Rodzaj ogniwa	Elektrolit	Temperatura pracy	Zakres możliwości zastosowań
Ogniwa alkaliczne (alkaline fuel cel, AFC)	Roztwór KOH (35–50%)	60–200	Transport, astronautyka
Ogniwa polimerowe (polymer electrolyte fuel cel, PEFC)	Membrana polimerowa	50–80	Transport, astronautyka, energetyka

Ogniwa z kwasem fosforowym jako elektrolitem (phosphoric acid fuel cel, PAFC)	Kwas fosforowy o dużym stężeniu	160–220	Energetyczne źródła rozproszone
Bezpośrednie ogniwo metanolowe (direct methanol fuel cel, DMFC)	Membrana polimerowa	60–200	Transport, zasilanie komputerów i innych urządzeń przenośnych
Ogniwa węglanowe (molten carbonate fuel cel, MCFC)	Stopiona mieszanina węglanów litu i sodu lub litu i potasu	620–650	Energetyka
Ogniwa tlenowo-ceramiczne (solid oxide fuel cel, SOFC)	Dwutlenek cyrkonu stabilizowany itrem	800–1000	Energetyka

Tabela 1 Główne rodzaje ogniwi paliwowych [1]

Współcześnie najczęściej stosowanym paliwem jest wodór, a utleniaczem tlen zawarty w powietrzu. Dla ogniwi przedstawionych w tabeli 1 paliwem są odpowiednio:

- czysty wodór (H₂),
- czysty wodór (zawartość CO mniejsza niż 100 ppm),
- czysty wodór (CO₂ < 1%),
- wodór, tlenek węgla, metan (a także inne węglowodory), na katodzie niezbędny jest CO₂.

Rozpatrywana są również następujące paliwa bezpośrednie: metanol, kwas mrówkowy, amoniak, hydrazyna, metan, węgiel pierwiastkowy i inne.

Obok klasyfikacji wynikającej z rodzaju paliwa, elektrolitu czy temperatury pracy można podzielić ogniwa ze względu na kryteria konstrukcyjne i technologiczne. Stąd wynika podział na ogniwa monopolarne i bipolarne, płaskie i rurkowe oraz ciśnieniowe i atmosferyczne, dwu- i jednokomorowe. Ogniwo dwukomorowe jest klasyczne ogniwo, w którym strefy (komory) zasilania katody i anody są rozdzielone. W ogniwie jednokomorowym utleniacz i paliwo są doprowadzone do wspólnej przestrzeni i w tym przypadku elektrody muszą odróżniać się selektywnością elektrokatalityczną.

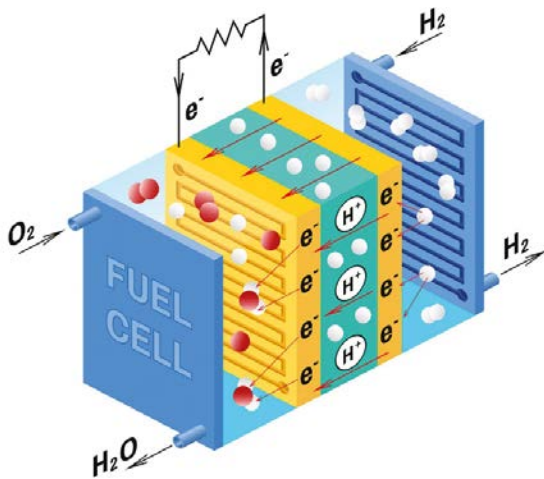
Istota działania ogniwa paliwowego

Autonomiczne ogniwo składa się z dwóch elektrod (anody i katody) oraz elektrolitu. Dla różnych elektrolitów inne są procesy elektrochemiczne na elektrodach.

Procesy zachodzące w ogniwach paliwowych są odwrotne do tych, które zachodzą w elektrolizerach tego samego rodzaju.

Ideę działania ogniwa zilustrowano na przykładzie wodorowo-tlenowego ogniwa alkaicznego (rys. 1). Gazowy wodór zasila anodę. Elektrody są porowatymi strukturami zbudowanymi z proszku węglowego i odpowiedniego lepiszcza lub proszków metalicznych, w obu rozwiązaniach połączonych z odpowiednimi katalizatorami, np. platynowym, palladowym, niklowym. Ważnymi charakterystykami elektrod są powierzchnia czynna mierzona w m²/g oraz przewodność podawana zazwyczaj w μA/cm².

Wodór dyfunduje przez anodę do strefy reakcyjnej, w której jest absorbowany w obecności katalizatora, rozpuszczalny w elektrolicie oraz podlega dysocjacji i reakcji z grupą węglowodorową OH⁻.

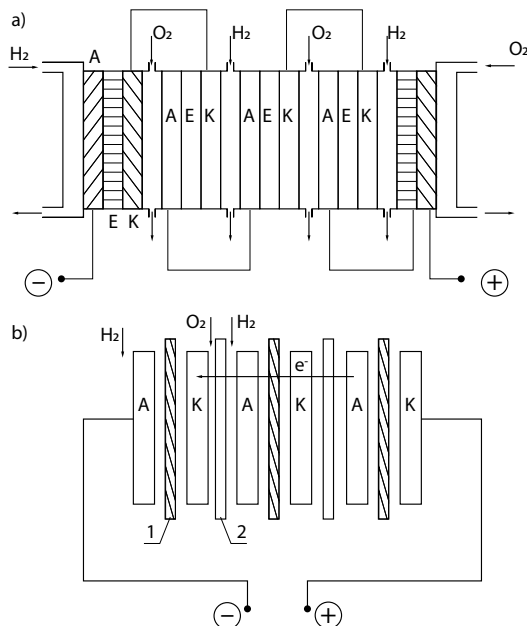


Rys. 1. Schemat ogniwa paliwowego [3]

Charakterystyka technologiczna stosowanych ogniw paliwowych

Pojedyncze ogniwo paliwowe (składające się z dwóch elektrod i elektrolitu) ma niewielką moc i tym samym jego zakres zastosowań jest bardzo ograniczony [1].

W celu uzyskania większych mocy łączy się ogniwa w moduły zwane stosami paliwowymi. Wyróżnia się dwa rodzaje konstrukcji: jednobiegunowe (monopolarne) i dwubiegunowe (bipolarne) – rys. 2.



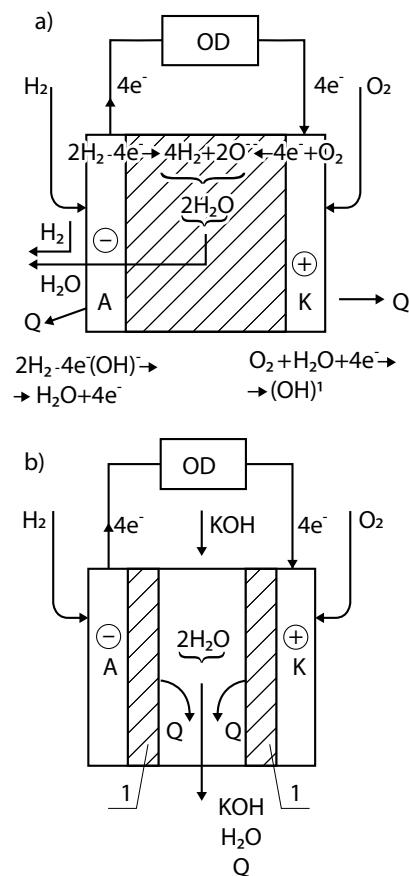
Rys. 2. Dwa rodzaje konstrukcji modułu ogniwa paliwowego (1- membrana elektrolitu, 2- płyta bipolarna): a) ogniwo monopolarne, b) ogniwo bipolarne [1]

W ogniwach monopolarnych prąd jest zbierany z krawędzi (brzegów) elektrod, które muszą być dobrym przewodnikiem. Nie buduje się zazwyczaj tego typu stosów paliwowych z elektrodami o powierzchni większej od 0,04 m². W drugim rodzaju konstrukcji prąd przepływa prostopadle do powierzchni elektrod i odbierany jest z powierzchni zewnętrznych. Dopuszcza się w tym przypadku elektrody o mniejszej przewodności i o powierzchni przekraczającej 0,04 m².

Zaletą ogniwa o konstrukcji monopolarnej jest możliwość pracy stosu przy wadliwym funkcjonowaniu jednego lub kilku ogniw składowych. Zaletą ogniwa bipolarnych jest natomiast możliwość budowy stosów większej mocy.

Ogniwa alkaliczne

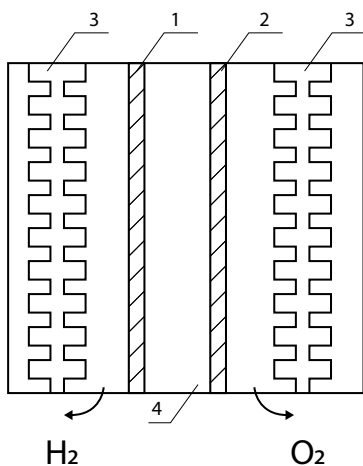
Stosowane są dwa rozwiązania [1] ogniwa alkalicznych (rys. 3). W pierwszym rozwiązaniu przestrzeń między elektrodami wypełnia membrana (azbestowa) nasiąknięta KOH, w drugim – roztwór KOH cyrkuluje w instalacji. Przepływający elektrolit jest jednocześnie chłodziwem i czynnikiem transportującym wodę z układu ogniwa. Rozwiązanie z elektrolitem statycznym wymaga instalacji odbioru wody i chłodzenia układu. Ogniwa alkaliczne są czułe na obecność CO₂ w strumieniu utleniacza (powietrza). W celu zapewnienia stabilnej i długotrwałej pracy ogniwa konieczna jest separacja CO₂ z powietrza, jeżeli używamy go jako utleniacza. Ogniwa alkaliczne charakteryzują się najwyższą różnicą potencjałów przy tych samych gęstościach prądu.



Rys. 3. Schemat ogniwa alkalicznego: a) z elektrolitem statycznym, b) z cyrkulacją elektrolitu, 1- membrana azbestowa [1]

Ogniwa polimerowe (PEFC)

Schemat konstrukcji segmentu stosu paliwowego składającego się z bipolarnych ogniw polimerowych przedstawiono na rys. 4 [1]. Ogniwo składa się z grafitowych płyt bipolarnych o odpowiedniej przewodności, umożliwiającej przepływ prądu z jednego ogniwa do następnego. Wyposaża się je w kanały doprowadzające paliwo i utleniacz. Jonowymienna membrana może być zbudowana z różnych polimerów, które jednak muszą charakteryzować się odpowiednimi właściwościami transportowymi dla protonów i wody. Membrana ma grubość mieszczącą się najczęściej w przedziale 50-176 μm. Ogniwa polimerowe pracują w temperaturze poniżej 100°C. Powstająca w wyniku reakcji woda jest w stanie ciekłym.



Rys. 4. Bipolarne ogniwo membranowe:
1- anoda, 2 -katoda, 3 - elektroda bipolarna,
4 - membrana protonowymienna [1]

Ogniwa fosforowe (PAFC)

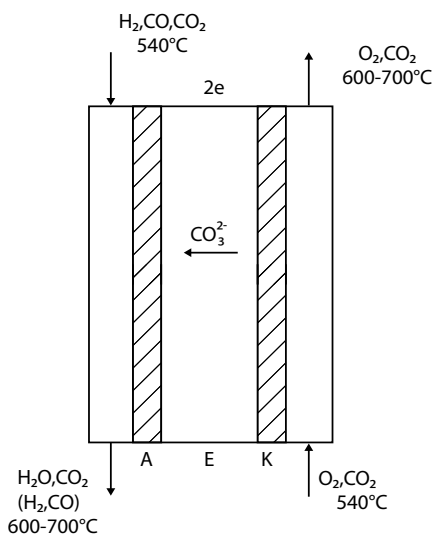
Ogniwa fosforowe [1] pracują w temperaturze zbliżonej do 200°C. Chłodzenie ogniw może być źródłem dużej ilości ciepła użytkowego.

W obecnym stadium rozwoju ogniw fosforowych stosuje się elektrolit niemal 100% H_3PO_4 oraz membranę krzemowo-węglową (SiC). Porowate elektrody węglowe są katalizowane platyną. Główną zaletą ogniw fosforowych jest ich duża stabilność termiczna i elektrochemiczna, a wadą - stosunkowo wolna redukcja tlenu, co powoduje zwiększone straty. Do wad tych ogniw należy zaliczyć możliwość korozji elektrod węglowych. Pojedyncze ogniwa o konstrukcji bipolarnej łączy się w stosy, które zawierają od 30 do 50 indywidualnych ogniw.

Ogniwa węglanowe (MCFC)

Z ogniwami węglanowymi [1] wiąże się duże nadzieje na uzyskanie wysokich sprawności konwersji paliw w instalacjach energetycznych. Źródłem tej nadziei jest wysoka temperatura pracy ogniw i w związku z tym możliwości budowy hierarchicznych układów energetycznych.

Elektrolitem jest mieszanina Li_2CO_3 z K_2CO_3 lub Na_2CO_3 . Anodę tworzy nikiel z dodatkiem chromu (10%) o porowatości 50-70%. Osnową jest tworzywo ceramiczne. Grubość anody wynosi 0,5–0,8 mm. Katoda jest wykonana z niklu, który po kilku godzinach pracy utlenia się do NiO. Grubość katody waha się w granicach 0,5–0,75 mm. Ogólny schemat ogniw węglanowego przedstawiono na rys. 5.



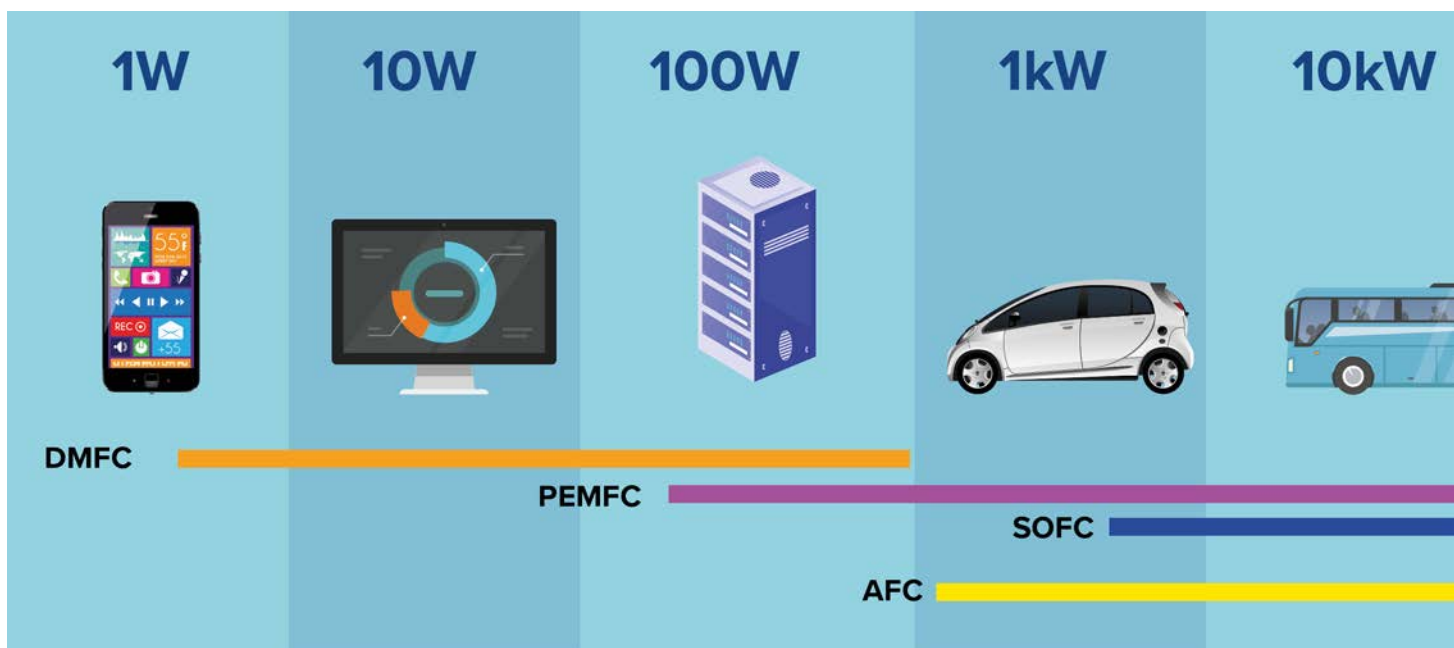
Rys. 5. Ogólny schemat ogniw węglanowego [1]

Ogniwa tlenkowo ceramiczne (SOFC)

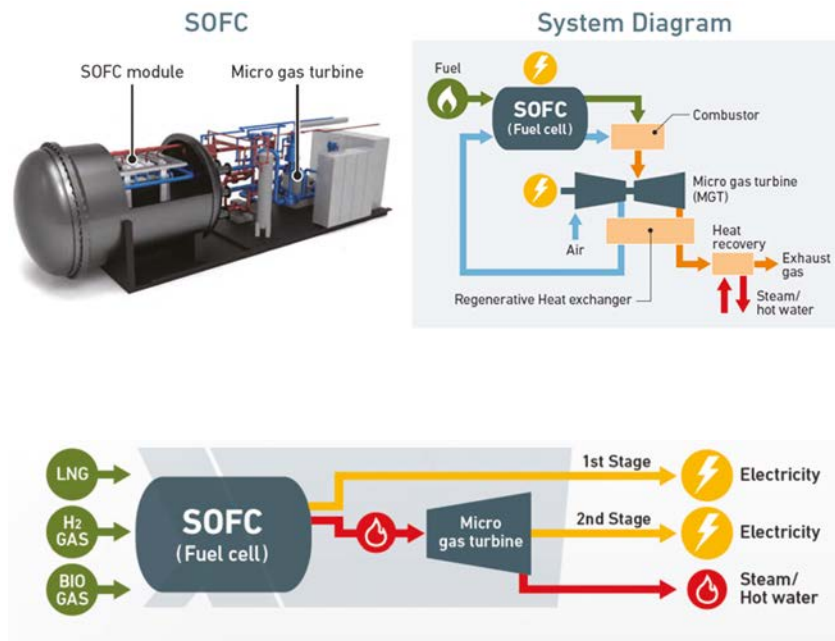
Ogniwa tlenkowo-ceramiczne są ogniwami wysokotemperaturowymi. Temperatura pracy $T=800-1000^\circ C$. Elektrolitem jest tlenek cyrkonu (ZrO_2) z domieszką Y_2O_3 . Anodę tworzy porowata struktura $NiZrO_2$. Katoda jest zbudowana z tlenków $La_{1-x}Sr_xMO_3$ (M jest manganem lub kobaltem).

Nieustanny rozwój nowoczesnych technologii to także wyzwania dla jednostki certyfikacyjnej UDT CERT. W ostatnich miesiącach, eksperci przeprowadzili ocenę zgodności unikatowego, opatentowanego przez Mitsubishi Power, hybrydowego systemu ciśnieniowego, służącego do wytwarzania energii SOFC-MGT. System ten łączy stos ogniw paliwowych ze stałym tlenkiem (SOFC) i mikro-turbiną gazową (MGT), tworząc system kogeneracyjny, który wytwarza energię, a także wykorzystuje ciepło odpadowe. System może stanowić doskonałą alternatywę jako źródło energii elektrycznej i ciepłej.

SOFC to ceramiczne ogniwa paliwowe, które działają w wysokiej temperaturze 900 stopni Celsjusza. W ciśnieniowym systemie hybrydowym moc wytwarzana jest bezpośrednio w wyniku reakcji chemicznej między tlenem w powietrzu a wodorem i tlenkiem węgla wydobywanym podczas spalania gazu naturalnego, biogazu lub wodoru. Paliwo resztkowe jest następnie wykorzystywane do napędzania MGT. Ten dwustopniowy system osiąga znacznie wyższą sprawność wytwarzania energii, a co za tym idzie oszczędza znaczną ilość energii. Powietrze pod ciśnieniem w sprężarce MGT jest dostarczane do SOFC w celu wykorzystania w wytwarzaniu energii. Następnie spaliny o wysokiej tempera-



turze są podawane do MGT, a ciepło i ciśnienie wraz z paliwem resztkowym wykorzystuje się do wytwarzania energii. Ciśnieniowe SOFC, mające znacznie zwiększone napięcie w wyniku działania ciśnienia, prowadzą do zwiększonej sprawności wytwarzania energii.



Rys. 6. System hybrydowy SOFC MGT [6]

Wszechstronne zastosowanie ogniw paliwowych

Wodorowe ogniwa paliwowe kryją w sobie ogromny potencjał i wszystko wskazuje na to, że odegrają kluczową rolę w procesie dekarbonizacji światowej gospodarki.



Przykładem ich dynamicznego rozwoju i wszechstronnego zastosowania jest uruchomienie w październiku br największej na świecie elektrowni zasilanej wodorowymi ogniwami paliwowymi, zlokalizowanej w południowokoreańskim mieście portowym Incheon [4]. Elektrownia ta posiada zdolność dostarczenia

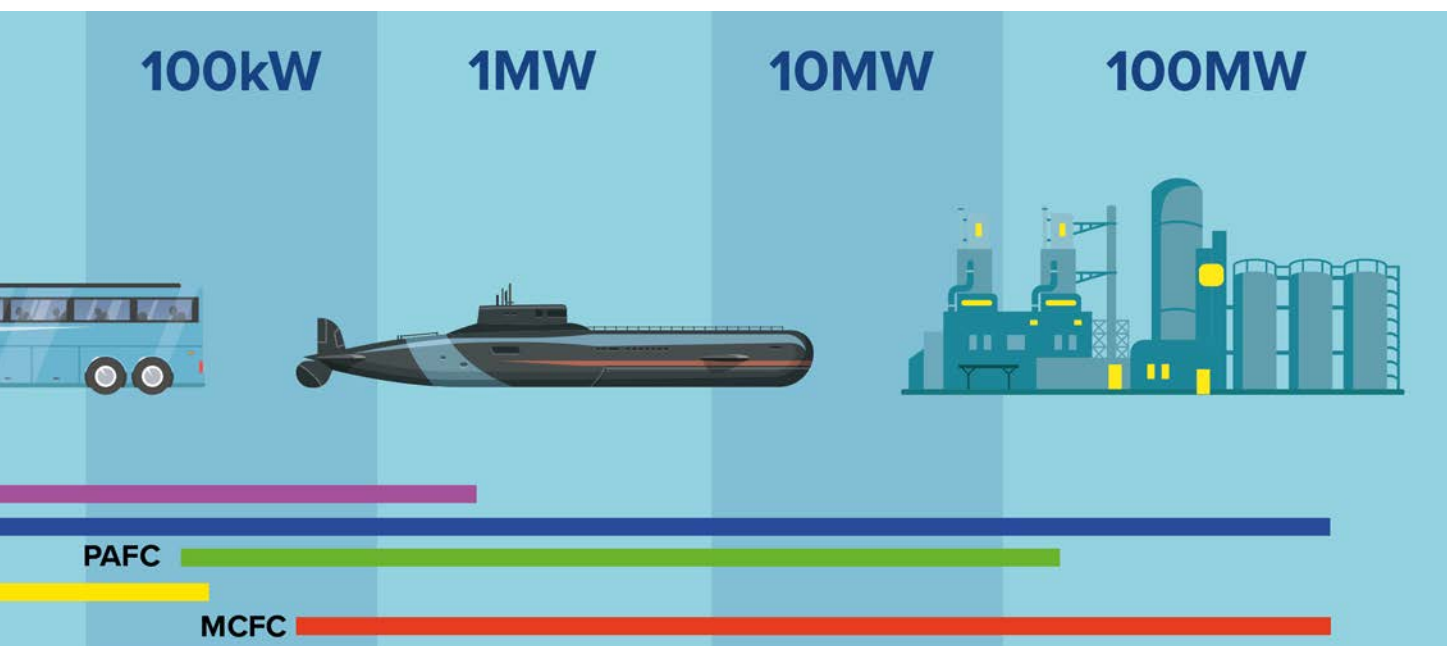
energii elektrycznej do około 250 tys. gospodarstw domowych rocznie. Elektrownia o mocy 78,96 megawatów podkreśla wysiłki na rzecz przyspieszenia wprowadzania czystych źródeł energii. Wodorowe ogniwa paliwowe stają się coraz bardziej popularne jako rozwiązania dla ekologicznych elektrowni, ponieważ mogą wytwarzać energię elektryczną bez wytwarzania szkodliwych emisji.



Jakie są możliwości i perspektywy dla zatkanowania samochodu autobusu czy pociągu wodorowego w naszym kraju? Z czego są wytwarzane zbiorniki do magazynowania wodoru pod ciśnieniem 700 bar? Jakie są metody magazynowania wodoru? Te i inne równie ciekawe zagadnienia znajdują Państwo w kolejnych numerach biuletynu UDT „INSPEKTOR”.

Literatura:

- [1] Chmielniak T., Chmielniak T., Energetyka wodorowa, Wydawnictwo naukowe PWN, Warszawa 2020.
- [2] Polska Strategia Wodorowa do roku 2030 z perspektywą do 2040 r.
- [3] www.fuelcellsworks.com
- [4] www.hydrogen-central.com
- [5] www.hydrogeneurope.eu
- [6] www.power.mhi.com/products/sofc
- [7] www.energy.gov



Rys. 7. Zastosowanie ogniw paliwowych w sektorach gospodarki [5]