

Rodzaje ogniw paliwowych i ich potencjalne kierunki wykorzystania

Types of fuel cells and their potential directions of use

Urszula Żyjewska

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Ogniw paliwowe nie są technologią nową, ale zyskują na popularności i są intensywnie rozwijane. W artykule przedstawiono i scharakteryzowano różne rodzaje ogniw paliwowych będących obecnie w kręgu zainteresowania ośrodków naukowo-badawczych zajmujących się problematyką ochrony środowiska naturalnego. Są to ogniw paliwowe typu: alkaliczne (AFC, ang. *alkaline fuel cell*), z kwasem fosforowym (PAFC, ang. *phosphoric acid fuel cell*), stałotlenkowe (SOFC, ang. *solid oxide fuel cell*), ze stopionym węglanem (MCFC, ang. *molten carbonate fuel cell*), z membraną do wymiany protonów (PEMFC, ang. *proton exchange membrane fuel cell*), w tym ogniwo zasilane bezpośrednio metanolem (DMFC, ang. *direct methanol fuel cell*). Porównano parametry pracy wymienionych ogniw paliwowych oraz opisano zasadę ich działania. Rosnące zainteresowanie urządzeniami wykorzystującymi wodór jako paliwo wynika również z rozwoju technologii *power-to-gas* (P2G). Ponadto w artykule przedstawione zostały potencjalne kierunki rozwoju i możliwości wykorzystania ogniw paliwowych w różnych dziedzinach i sektorach gospodarki. Ogniw paliwowe mogą znaleźć zastosowanie np. w transporcie. Przedstawiono charakterystykę pojazdów samochodowych używanych w Unii Europejskiej, a także specyfikację techniczną samochodów osobowych komercyjnie dostępnych wykorzystujących ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów. Omówiono możliwość użycia ogniw paliwowych w transporcie zbiorowym (autobusy, pociągi). Przedstawiono możliwości pracy ogniw paliwowych w układach skojarzonych (wytwarzających energię elektryczną i ciepło na cele grzewcze i/lub chłodnicze). Rozważono wykorzystanie technologii ogniw paliwowych w dużych jednostkach kogeneracyjnych oraz w układach mikro. Jednym z przedstawionych układów kogeneracyjnych jest połączenie ogniw paliwowych z turbiną gazową. Innym sposobem wykorzystania ogniw paliwowych jest magazynowanie energii w systemach EES. Interesującym rozwiązaniem mogą być również systemy *power-to-power*, które także zostały krótko scharakteryzowane.

Słowa kluczowe: ogniwo paliwowe, wodór, alternatywne źródła energii.

ABSTRACT: Fuel cells are not a new technology, but they are gaining in popularity and are being intensively developed. The article presents and characterizes various types of fuel cells that are currently of interest to research and development centers dealing with environmental protection issues. These include: alkaline fuel cell (AFC), phosphoric acid fuel cell (PAFC), solid oxide fuel cell (SOFC), molten carbonate fuel cell (MCFC), proton exchange membrane fuel cell (PEMFC), including direct methanol fuel cell (DMFC). The operating parameters of the previously mentioned fuel cells were compared. The principle of operation of a fuel cell was described. The growing interest in devices using hydrogen as a fuel also results from the development of Power to Gas technology (P2G). Furthermore, the article presents the potential directions of development and use of fuel cells in various fields and sectors of the economy. Fuel cells can be used in transport. The characteristic of motor vehicles fleet by fuel type in usage in the European Union was presented. The technical specification of commercially available passenger cars using fuel cells with proton exchange membrane was presented. The possibility of using fuel cells in public transport (buses, trains) was discussed. The possibilities of operation of fuel cells in combined heat and power systems (CHP) were presented. Usage of fuel cell technology in large cogeneration units and micro systems was considered. One of the presented cogeneration systems is a combination of fuel cells with a gas turbine. Another possibility of using fuel cells is energy storage systems (EES). Interesting way of using fuel cells can also be *Power to Power* systems, which were briefly characterized.

Key words: fuel cell, hydrogen, alternative energy sources.

Wstęp

Technologia ogniw paliwowych budzi coraz większe zainteresowanie. Alternatywne sposoby produkowania energii

są obecnie intensywnie rozwijane. Konieczność zmian wynika przede wszystkim z zanieczyszczenia środowiska i powietrza, ale także z rozwoju technologicznego i niemalejącego zapotrzebowania na energię użytkową (elektryczną i ciepłą).

Autor do korespondencji: U. Żyjewska, e-mail: urszula.zyjewska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 08.01.2021 r. Zatwierdzono do druku: 27.04.2021 r.

Rosnące zainteresowanie urządzeniami wykorzystującymi wodór jako paliwo wynika również z rozwoju technologii *power-to-gas* (P2G). Technologia ta ma umożliwić magazynowanie nadwyżek energii elektrycznej wyprodukowanej przez odnawialne źródła energii z wykorzystaniem wodoru jako nośnika energii. W układach *power-to-gas* prąd używany jest w procesie elektrolizy wody do wytworzenia wodoru. Wodór może zasilać różne urządzenia, np. ogniwa paliwowe. O technologii magazynowania wodoru w kawernach solnych można przeczytać w artykule Budaka i Szpunara (2020).

Problematyka strategii wodorowej w kontekście polityk krajowych lub unijnych poruszana była w artykułach Jaworskiego i in. (2019) oraz Ciechanowskiej (2020a, 2020b, 2020c). Istotnym dokumentem dotyczącym polskiej gospodarki jest *Strategia na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju do roku 2020 (z perspektywą do 2030 r.)* (Strategia, 2020). Dokument precyzuje wyzwania, jakie stoją przed krajem, a także cele i sposoby rozwoju w wymiarze gospodarczym oraz społecznym w skali regionalnej i krajowej. Jednym z obszarów mających wpływ na osiągnięcie celów jest energia, a jednym ze strategicznych celów – rozwój energetyki rozproszonej. Jak czytamy w strategii, energetyka rozproszona jest to „projekt mający na celu rozwój wytwarzania energii elektrycznej i ciepła przy wykorzystaniu źródeł odnawialnych (OZE) na potrzeby społeczności lokalnej oraz tworzenie warunków regulacyjnych pozwalających na rozwój lokalnych obszarów zrównoważonych energetycznie – klastrów energii, spółdzielni energetycznych itp.” (Strategia, 2020).

Układy *power-to-gas*, w których przy użyciu energii pochodzącej ze źródeł odnawialnych w wyniku elektrolizy wody produkowany jest wodór, idealnie wpisują się w te trendy. Kluczowe zagadnienia istotne z punktu widzenia wdrażania technologii *power-to-gas* przedstawia Piskowska-Wasiak (2017). Autorka dokonała przeglądu rozwiązań technicznych w procesie *power-to-gas* i omówiła kierunki zagospodarowania jego produktów. Ponadto przedstawiła stan w zakresie wdrożenia tej technologii (w Europie, w tym w Polsce) oraz perspektywy jej rozwoju. Magazynem wyprodukowanego w układach *power-to-gas* wodoru mogą być istniejące sieci gazowe (Jaworski et al., 2019). Dodatek wodoru do sieci gazu ziemnego będzie miał wpływ na jego parametry energetyczne oraz bezpieczeństwo wykorzystania. Ocenę jakości mieszanin wodoru i gazu ziemnego powstałych w wyniku zatłaczania wodoru do sieci gazowej przedstawiono w artykule Schustera i in. (2019). Analizy i obliczenia prowadzone były z wykorzystaniem dokumentów prawnych, normalizacyjnych i technicznych. Wynika z nich, że zawartość wodoru w mieszaninie z sieciowym gazem ziemnym nie powinna przekraczać 36%, aby możliwe było utrzymanie parametrów energetycznych gazu opisanych w dokumentach odniesienia.

Gaz ziemny, aby mógł być bezpiecznie użytkowany, jest nawaniany. W pracy Huszał i Jaworskiego (2020) omówiono wpływ dodatku wodoru na mieszaninę gazu ziemnego z grupy 2E, nawanianego tetrahydrotiofenem (THT). Autorzy przebadali mieszaniny z dodatkiem do 15% wodoru i stwierdzili, że taka zawartość wodoru w gazie ziemnym nie będzie reagować z THT. Zatłaczanie wodoru do istniejących sieci gazowych będzie miało wpływ na poszczególne elementy tych sieci. W kolejnych publikacjach (Jaworski et al., 2020; Jaworski i Dudek, 2020; Szewczyk i Jaworski, 2020) zaprezentowano wpływ dodatku wodoru na aparaturę pomiarową i system rozliczeniowy. Na podstawie przeprowadzonych badań wpływu dodatku wodoru (od 0% do 15%) do gazu ziemnego na gazomierze mechaniczne nie stwierdzono znaczącego oddziaływania dodatku wodoru na zmiany metrologiczne badanych gazomierzy (Jaworski et al., 2020). Jaworski i Dudek (2020) w swoim artykule zaprezentowali badania wpływu dodatku 2%, 4%, 5%, 10% i 15% wodoru do gazu ziemnego wysokometanowego na błędy wskazań gazomierzy termicznych. Stwierdzili oni, że „w przypadku mieszanin gazowych zawierających 2%, 4% i 5% wodoru zdecydowana większość wyników spełniła wymogi błędu MPE (*maximum permissible error* – błąd graniczny dopuszczalny). Stwierdzono sporadyczne przekroczenia wartości MPE, ale nie były one znaczące. W przypadku mieszanin gazowych zawierających 10% i 15% wodoru, tj. powyżej wartości zalecanej przez producenta przyrządu, błędy wskazań wszystkich gazomierzy znacznie przekraczały wartości MPE” (Jaworski i Dudek, 2020). Metody wyznaczania współczynnika ściśliwości gazu dla mieszanek gazu ziemnego z wodorem przedstawił Łach (2016). Z kolei Wojtowicz (2019) opisał wpływ dodatku wodoru do gazu ziemnego na pracę wybranych urządzeń domowych. Przeprowadził on badania z wykorzystaniem trzech mieszanin gazu ziemnego wysokometanowego z wodorem (o zawartości wodoru 10%, 15% i 23%) stwierdzając, że dodatek nawet 23% wodoru nie wpływa na bezpieczną pracę badanych urządzeń.

Ogniwo paliwowe

Zasada działania ogniwa paliwowego została po raz pierwszy zaobserwowana przez brytyjskiego prawnika, naukowca amatora, sir Williama Grove’a w 1839 r. (Lucia, 2014) podczas eksperymentu elektrolizy. Zauważył on, że po odłączeniu baterii od elektrolizera i połączeniu ze sobą dwóch elektrod płynie między nimi prąd (w przeciwnym kierunku), pochłaniając gazy – wodór i tlen. Jego „bateria gazowa” – bo tak został nazwany wynalazek – składała się z platynowych elektrod umieszczonych w probówkach z wodorem i tlenem, zanurzonych w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Napięcie

generowane przez układ wynosiło około 1 wolta. Z uwagi na niestabilność materiałów i korozję wynalazek nie miał praktycznego zastosowania, dlatego nie prowadzono dalszych badań „baterii gazowej”.

Prace nad ogniwo paliwowym zostały wznowione w 1930 r. (Lucia, 2014) przez angielskiego inżyniera, chemika Francisca Bacona. W 1950 r. stworzył on praktyczne ogniwo wykorzystujące elektrolit alkaliczny (wodorotlenek potasu), a elektrody były zbudowane z proszku niklowego. Tak powstało pierwsze ogniwo paliwowe AFC (ang. *alkaline fuel cell*).

Ogniwo paliwowe składa się z czterech podstawowych części: anody, katody, elektrolitu (lub membrany) i obwodu zewnętrznego. Do anody doprowadzane jest paliwo (np. wodor), a do katody – utleniacz. Pod wpływem katalizatora wodor ulega utlenieniu, oddając wolny elektron (ładunek ujemny), i tworzą się kationy wodorowe. Na katodzie doprowadzany tlen reaguje z elektronami. Przez elektrolit (lub membranę) przepuszczane są jedynie protony. Kationy wodorowe łączą się z anionami tlenu, tworząc wodę. Elektrony „przemieszczają się” do katody obwodem zewnętrznym (Mekhilef et al., 2012). Szczegółowe reakcje elektrochemiczne zachodzące w konkretnych typach ogniw różnią się. Na ich przebieg wpływają paliwo i utleniacz dostarczony do ogniwa, które są substratami reakcji. Ogólne równanie reakcji zapisywane jest następująco: $2\text{H}_{2(\text{gaz})} + \text{O}_{2(\text{gaz})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{energia}$.

Rodzaje ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe dzieli się ze względu na zastosowany w nich elektrolit. Wyróżniane są następujące ogniwa paliwowe:

- alkaliczne;
- z kwasem fosforowym;
- stałotlenkowe;
- ze stopionym węglanem;
- z membraną do wymiany protonów.

W tabeli 1 zostały zestawione wyżej wymienione ogniwa paliwowe, z uwzględnieniem paliwa i elektrolitu wykorzystywanego w ogniwie. Podano zakres temperatury, a także napięcie generowane przez pojedyncze ogniwo. Krótką charakterystykę ogniw paliwowych przedstawiono poniżej.

Alkaliczne ogniwo paliwowe (AFC, ang. *alkaline fuel cell*) jest najwcześniej wynalezionym ogniwo paliwowym. Zasilane jest wodorem i tlenem, a jako elektrolit wykorzystuje wodny roztwór wodorotlenku potasu. Ogniwo to ma dwie główne wady. Po pierwsze, jest bardzo wrażliwe na dwutlenek węgla, który wpływa na zmniejszenie ilości jonów grupy hydroksylowej podczas reakcji chemicznej. Wodny roztwór wodorotlenku potasu absorbuje dwutlenek węgla. Reagując, tworzy węglan potasu (K_2CO_3), zatruwając ogniwo. Dlatego

konieczne jest zainstalowanie odrębnego systemu oczyszczającego powietrze z dwutlenku węgla i dostarczanie czystego tlenu (Cook, 2001; Kirubakaran et al., 2009). Po drugie, użyty elektrolit jest bardzo korozyjny, co skraca żywotność ogniwa AFC. Ciekawostką jest, że tego typu ogniwa paliwowe były wykorzystywane przez NASA w misjach statków kosmicznych i wahadłowców. Ogniwo AFC zasilane wodorem i tlenem dostarczało wodę pitną i prąd elektryczny. W 1960 r. ogniwa AFC zostały użyte w misji Apollo, a w 1970 r. firma International Fuel Cell dostarczyła ogniwa AFC dla orbitera STS (Cook, 2001).

Ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (PAFC, ang. *phosphoric acid fuel cell*) jako elektrolit wykorzystuje płynny kwas fosforowy (H_3PO). Jego przewodność w temperaturach poniżej 100°C jest niska. Zasada działania tego ogniwa bardzo przypomina działanie ogniwa AFC. Ponieważ dwutlenek węgla nie reaguje z elektrolitem ani nie wpływa na wydajność ogniwa, nie występuje konieczność zasilania ogniwa czystym tlenem.

Ogniwo SOFC (ang. *solid oxide fuel cell*) to typ ogniwa paliwowego ze stałym elektrolitem. Ogniwo SOFC jest zasilane mieszaniną wodoru i tlenu węgla oraz powietrzem. Elektrolitem – najczęściej – jest stały tlenek cyrkonu (ZrO_2) z domieszką tlenku itru (Y_2O_3). Aby elektrolit mógł przewodzić aniony, wymagana temperatura pracy wynosi $800\text{--}1000^\circ\text{C}$, w zależności od źródeł (Kirubakaran et al., 2009; Mekhilef et al., 2012). Wysoka temperatura pracy ogniwa umożliwia zastosowanie tańszych katalizatorów. Zamiast platyny wykorzystuje się nikiel lub lantan (Staffell, 2015).

Ogniwo MCFC (ang. *molten carbonate fuel cell*) to typ ogniwa paliwowego z elektrolitem ze stopionych węglanów. Elektrolitem jest mieszanina stopionych węglanów (najczęściej litu i sodu i/lub potasu) zawieszona w porowatym spieku ceramicznym. Może być zasilane bezpośrednio wodorem, tlenkiem węgla, gazem ziemnym lub propanem. Pracuje w wysokich temperaturach (600°C) (Mekhilef et al., 2012), z czym wiążą się wady i zalety tego typu ogniw. Reakcje zachodzące w ogniwie ze stopionym węglanem są bardziej złożone, ale nie wymagają katalizatora z metali szlachetnych.

Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (PEMFC, ang. *proton exchange membrane fuel cell*) składa się z dwóch płytek bipolarnych i membrany MEA (ang. *membrane electrode assembly*). Membrana, zbudowana z odpowiednich warstw, blokuje przepływ elektronów i reagentów między anodą a katodą, natomiast umożliwia przepływ protonów. Ogniwo pracuje w stosunkowo niskich temperaturach (tabela 1), dzięki czemu rozpoczęcie pracy zachodzi szybciej niż w przypadku ogniw wysokotemperaturowych. Ogniwa PEMFC nie zawierają ciekłego elektrolitu, dlatego łatwiej jest uzyskać ich szczelność.

Tabela 1. Porównanie ogniw paliwowych (Mekhilef et al., 2012; Lucia 2014)**Table 1.** Comparison of fuel cells (Mekhilef et al., 2012; Lucia 2014)

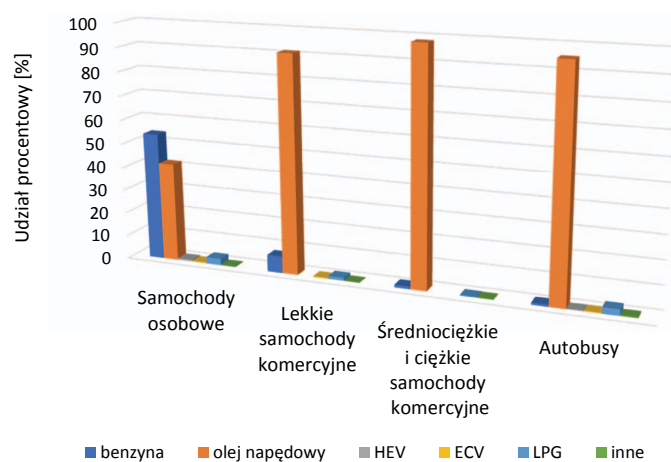
Typ ogniwa	Paliwo	Elektrolit/membrana	Temperatura pracy	Generowane napięcie	Elektryczna wydajność
			[°C]	[V]	[%]
Alkaliczne ogniwo paliwowe (AFC)	wodór	wodny roztwór wodorotlenku potasu	90–100	1,0	60
Ogniwo paliwowe z kwasem fosforowym (PAFC)	wodór	ciekły kwas fosforowy	150–200	1,1	>40
Ogniwo paliwowe ze stałym tlenkiem (SOFC)	wodór, tlenek węgla, metan	stały tlenek cyrkonu z domieszką tlenku itru	600–1000	0,8–1,0	35–43
Ogniwo paliwowe ze stopionym węglanem (MCFC)	wodór, tlenek węgla, metan	mieszanka stopionych węglanów (najczęściej litu i sodu i/lub potasu)	600–700	0,7–1,0	45
Ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów (PEMFC)	wodór	stały polimer, kwas perfluorosulfonowy	50–100	1,1	53–58
Ogniwo paliwowe zasilane bezpośrednio metanolem (DMFC)	metanol	stała polimerowa membrana	60–200	0,2–0,4	40

Technologia ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio metanolem (DMFC, ang. *direct methanol fuel cell*) w porównaniu z wyżej wymienionymi jest stosunkowo nowa. Paliwem zasilającym ogniwo jest metanol, a utleniaczem – tlen zawarty w powietrzu. Ogniwa DMFC dzieli się na dwie kategorie – pasywne i aktywne. Aktywne systemy składają się z zewnętrznych elementów, tj.: pompy dostarczającej paliwo, pompy cyrkulacyjnej, wymiennika ciepła, dmuchawy, zbiornika tlenu pod ciśnieniem i odgazowywacza, które transportują substraty i produkty zachodzących reakcji (Mekhilef et al., 2012; Alias et al., 2020). Pasywne DMFC nie są wyposażone w zewnętrzne urządzenia, jak pompy czy system dostarczania powietrza. Ogniwo składa się ze specjalnych warstw i membran, które umożliwiają wnikanie i przenikanie odpowiednich cząsteczek. Warstwa na katodzie ustawiona jest tak, aby miała kontakt z powietrzem atmosferycznym i umożliwiała „oddychanie” powietrzem. Natomiast przepuszczalną dla paliwa warstwę anodową umieszczono w kontakcie z mieszką paliwa i wody. Warstwy anody i katody są przedzielone membraną do wymiany protonów (Alias et al., 2020).

Potencjalne obszary zastosowania ogniw paliwowych

Pojedyncze ogniwo wytwarza napięcie około jednego wolta. Generowane napięcie jest małe, przez co mała jest też jego moc. W celu zwiększenia produkowanej mocy – ogniwa łączy się szeregowo, a następnie równolegle (Kirubakaran et al., 2009). Tak zgrupowane ogniwa znajdują zastosowanie jako źródło energii w urządzeniach przenośnych lub systemach stacjonarnych. Pierwszym obszarem wykorzystania ogniw paliwowych jest transport.

Sektor transportu drogowego zdominowany jest przez paliwa ciekłe, w szczególności olej napędowy. Na rysunku 1 przedstawiono strukturę pojazdów będących w użyciu w Unii Europejskiej (w 2018 r.) według wykorzystanych paliw.



Rys. 1. Charakterystyka pojazdów samochodowych według wykorzystywanego paliwa w UE w 2018 r. (European Automobile Manufacturers' Association – EAMA)

Fig. 1. Characteristics of motor vehicles fleet by fuel type in EU in 2018 (Source: European Automobile Manufacturers' Association EAMA)

Ponad 90% samochodów używanych w celach komercyjnych (lekkich, średnio ciężkich i ciężkich) oraz autobusów wykorzystywało do napędu olej napędowy. W sektorze samochodów osobowych można zauważyć rozróżnienie: 54% wykorzystywało benzynę, 41,9% olej napędowy, a 2,8% skroplony gaz (LPG, ang. *liquefied petroleum gas*), natomiast 0,7% i 0,3% to odpowiednio samochody HEV (ang. *hybrid electric vehicle*) i ECV (wszelkiego rodzaju samochody z napędem elektrycznym).

Preferowanym typem ogniw do zastosowania w napędach samochodów osobowych są ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów PEMFC – ze względu na to, że pracują w stosunkowo niskiej temperaturze i mają dużą wydajność. Obecnie kilka firm rozpoczęło sprzedaż samochodów osobowych napędzanych ogniwami paliwowymi. W tabeli 2 zaprezentowano wybrane modele samochodów i ich specyfikację.

Stosowanie technologii ogniw paliwowych w samochodach osobowych i ich sprzedaż odbiorcom indywidualnym są ściśle związane ze stacjami ładowania wodorem – HRS (ang. *hydrogen refueling stations*). Są one niezbędne, tak jak stacje benzynowe, do uzupełnienia zbiorników paliwa. Mapę z rozmieszczeniem stacji ładowania wodorem w poszczególnych krajach europejskich można znaleźć pod adresem: <https://h2.live/en>. Obecnie najwięcej stacji HRS znajduje się w Niemczech – 87, a 19 jest w budowie. Do rozwoju infrastruktury i stacji ładowania może przyczynić się wykorzystanie technologii ogniw paliwowych w sektorze samochodów ciężarowych oraz autobusów.

Zastosowanie technologii ogniw paliwowych w autobusach pozwoliłoby znacząco obniżyć emisję zanieczyszczeń w dużych miastach. W krajach europejskich wdrażane są projekty, które mają na celu testowanie autobusów zasilanych ogniwami paliwowymi wraz z wymaganą infrastrukturą. Obecnie realizowanym projektem jest Projekt 3Emotion (Projekt 3Emotion). W pięciu europejskich miastach: Aalborgu (Dania), Rotterdamie (Holandia), Londynie (Wielka Brytania), Versailles i Pau (Francja) będzie testowanych 29 autobusów wykorzystujących do napędu ogniwa paliwowe. W Stanach Zjednoczonych największym regionem, w którym użyteczne są autobusy tego typu, jest Kalifornia, z uwagi na rozwiniętą infrastrukturę HRS (Nazir et al., 2020).

Znacząca większość samochodów ciężarowych to samochody z silnikiem Diesla. W wielu krajach pojawiają się zakazy wjazdu dla tego typu samochodów do centrów dużych miast. Jednym ze sposobów rozwiązania problemów dostaw realizowanych przez samochody ciężarowe może być wykorzystanie technologii ogniw paliwowych do ich napędu. Jednakże zastosowanie ich w tym celu jest bardziej wymagające niż w przypadku autobusów. Przede wszystkim chodzi o zasięg i konieczność

ładowania. Na przykład, ciężarówka firmy Hyundai model Xcient jest zasilana przez system ogniw o mocy 190 kW. Składa się z dwóch systemów o mocy 95 kW stosowanych w samochodzie osobowym model Nexo. Zawiera 7 zbiorników paliwa wodorowego o pojemności 35 kg, dzięki czemu ciężarówka ma zasięg około 400 km (Materiały producenta 4).

Technologia ogniw paliwowych zaczyna być również wykorzystywana w pojazdach szynowych. Pociąg pasażerski Coradia iLint, skonstruowany przez firmę Alstom, dwa lata temu rozpoczął pracę na regularnej linii w Niemczech (w Dolnej Saksonii – Informacje prasowe 2), a w Holandii odbywały się testy tego pociągu – zakończone sukcesem (Informacje prasowe 3). W Polsce list intencyjny w sprawie współpracy podpisały Przedsiębiorstwo PESA Bydgoszcz S.A. i PKN Orlen (Informacje prasowe 1). Współpraca ma dotyczyć produkcji ogniw paliwowych zasilanych wodorem i wykorzystywanych w transporcie kolejowym. Jak czytamy w informacji: „Na początek będą to lokomotywy towarowe z napędem wodorowym. Docelowo będziemy mogli wyprodukować całkowicie bezemisyjny zespół trakcyjny przeznaczony do obsługi ruchu pasażerskiego” (Informacje prasowe 1). Z uwagi na coraz większe zainteresowanie tego typu technologią i szerszą współpracą różnych firm i przedsiębiorstw można spodziewać się szybkiego powstawania pojazdów szynowych zasilanych ogniwami paliwowymi, które w niedługim czasie zastąpią m.in. pociągi spalinowe.

Ogniwa paliwowe wytwarzają energię elektryczną i wodę, a produktem ubocznym jest również ciepło, które można wykorzystać w układach kogeneracyjnych. W takich układach pracuje kilka urządzeń wzajemnie się uzupełniających. Przykładem może być układ parowo-wodny w elektrociepłowni lub układ turbiny gazowej połączonej z kotłem odzysknicowym. W układach kogeneracyjnych wytwarzana jest energia elektryczna i ciepło na cele grzewcze lub chłodnicze. Kompletny system kogeneracyjny, z zastosowaniem ogniw paliwowych, powinien składać się z: konwertera paliwa umożliwiającego przekształcenie gazu ziemnego lub innego paliwa w wodór do zasilania modułów ogniw paliwowych oraz systemu odzysku ciepła do produkcji ciepłej wody użytkowej, a także zapasowego źródła ciepła, zapewniającego pokrycie szczytowego

Tabela 2. Specyfikacja techniczna samochodów osobowych wykorzystujących ogniwa PEMFC (Materiały producenta 1, 2, 3)

Table 2. Technical specification of passenger cars using PEMFC cells (Source: Materiały producenta 1, 2, 3)

Producent Model Rocznik	Waga	Moc ogniwa	Moc silnika	Pojemność zbiornika paliwa	Ciśnienie paliwa	Maksymalna prędkość	Zasięg
	[kg]	[kW]	[kW]	[kg]	[MPa]	[km/h]	[km]
Hyundai Nexo Blue/2020	1809	95	120	6,33	70	177	611
Hyundai Nexo Limited/2020	1866	95	120	6,33	70	177	570
Honda Clarity/2020	1875	103	130	5,46	70	–	579
Toyota Mirai/2019–2020	1846	90	113	5,00	70	177	502

zapotrzebowania. Ponadto układ ten powinien być zaopatrzony w falownik i stabilizator, aby zapewnić synchronizację z siecią elektryczną, jak również w systemy sterowania, kontroli, zabezpieczające itp. (Staffell, 2015).

Jednym z przykładów układu kogeneracyjnego jest połączenie ogniwa paliwowego i turbiny gazowej. Preferowanymi typami ogniwa do zastosowania w układach skojarzonych są ogniwa paliwowe stałotlenkowe SOFC lub ze stałym węglanem – MCFC, ze względu na to, że ich temperatura pracy jest wysoka (tabela 1). Połączenie ogniwa paliwowego i turbiny gazowej podnosi sprawność całego procesu wytwarzania energii. Nie zawsze całość paliwa dostarczona do ogniwa jest przez nie pochłonięta. Zdarzają się „przecieki” do gazów wylotowych. W układach kogeneracyjnych dopala się gazy wylotowe. Proces ten podnosi ich temperaturę, co zwiększa sprawność turbiny gazowej. Produkty reakcji zachodzącej w ogniwie paliwowym mogą być również wykorzystane do wstępnego podgrzania powietrza i/lub paliwa zasilającego ogniwo.

Przykładowe schematy pracy tego typu układów kogeneracyjnych przedstawiono w publikacjach (np. Mehrpooya et al., 2019; Kwan i in., 2020). Ocena wydajności układu kogeneracyjnego z małą turbiną gazową (MGT, ang. *micro gas turbine*) została przedstawiona w pracy Perny i in. (2018). Układ osiągał do 88% sprawności i generował 262 kW energii elektrycznej (w tym 180 kW dostarczały ogniwa SOFC) oraz 405 kW ciepła. Dodatkowo ogniwa paliwowe były zasilane gazem syntezowym z gazyfikatora biomasy. Zastosowanie podobnego układu małej turbiny gazowej i ogniwa SOFC zasilanych biogazem przedstawili w artykule Camblong i in. (2016). Autorzy rozważali wykorzystanie tego typu układu kogeneracyjnego jako jedyne źródła energii dla izolowanego obszaru. Układ powinien dostosowywać się do zmiennego zapotrzebowania na energię, co było jednym z założeń modelowego rozwiązania. Autorzy uważają, że podłączony do sieci dobrze zaprojektowany, obsługiwany i kontrolowany system może być bardzo interesującym rozwiązaniem do zasilania izolowanych obszarów (np. wsi), w których jest dostępny biogaz.

Innym układem, w którym można wykorzystać ogniwa paliwowe, jest połączenie ich z generatorem termoelektrycznym. Generator termoelektryczny generuje napięcie, wykorzystując zjawisko Seebecka. W obwodzie zawierającym dwie płytki metalowe (lub półprzewodniki), których końce znajdują się w różnych temperaturach, powstaje siła elektromotoryczna. Im większa różnica temperatur, tym większe napięcie jest generowane (Kwan et al., 2020).

Rozważane są dwa sposoby realizacji układu wykorzystującego generator termoelektryczny: bezpośredni lub pośredni. Bezpośrednie połączenie układu ogniwa paliwowego z płytkami generatora termoelektrycznego może wydawać się

idealne, ale jest niepraktyczne. Ciepło wytwarzane przez ogniwo jest bezpośrednio przekazywane do gorącej części generatora, w którym powstaje napięcie. Rozwiązanie to nie jest funkcjonalne z uwagi na geometrię układu ogniwa, ponieważ posiada on porty przyłączeniowe dla produktów i substratów koniecznych do pracy. Poza tym w przypadku ogniwa chłodzonego cieczą większość ciepła, które może zostać wykorzystane, jest odprowadzana z układu przez ciecz. Tu rozwiązaniem jest pośredni sposób realizacji układu kogeneracyjnego, w którym generator termoelektryczny jest umieszczony za odprowadzeniem „spalin” z układu ogniwa. Taki układ został przedstawiony i zamodelowany w pracy Chena i in. (2010), a rozwijany był również z wykorzystaniem wymienników ciepła i czynnika chłodniczego, transportującego ciepło do generatora termoelektrycznego (Gao et al., 2014).

Porównując połączenie ogniwa paliwowego z turbiną gazową z połączeniem z generatorem termoelektrycznym, można zauważyć, że to drugie rozwiązanie ma dużo prostszą budowę i nie zawiera części ruchomych, które mogą wymagać konserwacji i odpowiedniego utrzymania. Z uwagi na ograniczoną możliwość przetwarzania ciepła i mniejszą sprawność w tej samej temperaturze generatory termoelektryczne są mniej preferowane w układach kogeneracyjnych (Kwan et al., 2020).

Energia elektryczna lub ciepło produkowane przez ogniwa paliwowe mogą być wykorzystane przez pompę ciepła lub chłodziarkę absorpcyjną (Kwan et al., 2020). Te rozwiązania są stosunkowo nowe, trwają nad nimi badania. Pompa ciepła może być wykorzystywana w celach chłodniczych, jak i grzewczych.

Pompa ciepła jest urządzeniem, które transportuje ciepło z dolnego źródła, o niższej temperaturze, do górnego źródła, o temperaturze wyższej, przy wykorzystaniu pracy/energii. Natomiast chłodziarka absorpcyjna wykorzystuje źródło ciepła o wysokiej temperaturze do produkcji chłodu. Czynnik krążący w dwóch pętlach skrapla się i odparowuje odpowiednio w skraplaczu i w parniku. Ogniwa paliwowe w połączeniu z pompą ciepła dostarczają energię elektryczną użytkownikowi oraz pompie. Zaletami takiego połączenia są: możliwość dostarczenia większych ilości ciepła (jeśli zajdzie taka potrzeba) oraz produkcja chłodu. Połączenie chłodziarki absorpcyjnej z ogniwami paliwowymi pozwala na ponowne wykorzystanie ciepła produkowanego przez ogniwa. Takie rozwiązanie może być pożądane szczególnie w krajach, w których jest cieplej i nie ma dużego zapotrzebowania na ciepło do celów grzewczych. Nad takimi rozwiązaniami prowadzone są obecnie prace. Połączenie ogniwa paliwowego z pompą ciepła lub chłodziarką może stanowić kompletny układ μ CCHP (ang. *micro-combined heating, cooling, and power*).

Potencjalnym obszarem zastosowania ogniwa paliwowego, poza transportem i pracą w układach kogeneracyjnych, jest ich użycie w systemach do magazynowania energii

elektrycznej – EES (ang. *electric energy storage*). Komponenty systemu magazynowania energii powinny niezawodnie reagować na nagłe zmiany lub duże szczyty zapotrzebowania. Przykładami urządzeń, które mogą być elementem tego typu systemów, są: baterie, ultrakondensatory i – rzadziej – mechaniczne koła zamachowe (Kwan et al., 2020). Jednym ze sposobów uelastycznienia systemu elektroenergetycznego może być włączenie do niego baterii ogniw paliwowych.

Uzupełnienie systemu elektroenergetycznego o ogniwa paliwowe może nieść ze sobą korzyść dla samych ogniw paliwowych, jak i dla lokalnych sieci elektroenergetycznych (Nojavan et al., 2017; Sharma i Mishra, 2018). Zyskają one „ogniwo w łańcuchu” równoważące zmienne odnawialne źródła energii i nieefektywne układy szczytowo-pompowe, gdyż ogniwo będzie produkowało energię elektryczną na stałym poziomie.

Systemy *power-to-power* wykorzystują układy ogniw paliwowych i elektrolizerów lub „odwracalnych ogniw paliwowych” do magazynowania i produkowania energii. Systemy te są jednym z rodzajów EES. Takie układy zostały przedstawione w normie PN-EN IEC 62282-8-201:2020-10 *Technologie ogniw paliwowych – Część 8-201: Systemy magazynowania energii wykorzystujące moduły ogniw paliwowych w trybie odwróconym – Procedury badań dla układów typu power-to-power* (PN-EN IEC 62282-8-201:2020-10). Układy tego typu wykorzystują do magazynowania energii elektrycznej wodór. Komponentami niezbędnymi do pracy układu *power-to-power* są: elektrolizer i ogniwo paliwowe lub odwracalne ogniwo paliwowe, zbiornik wodoru, układ zarządzający/sterujący. Komponentami opcjonalnymi są: zbiornik tlenu, bateria, układ zarządzający wodą i ciepłem. Reakcje elektrochemiczne zachodzące w elementach układu wykorzystywane są do ładowania oraz rozładowywania. Proces ładowania to reakcja elektrolizy, w wyniku której wytwarzany jest wodór, natomiast podczas rozładowywania produkowana jest energia elektryczna i ciepło z użyciem wcześniej wytworzonego wodoru.

Podsumowanie

Ogniwa paliwowe nie są technologią nową, ale zyskują na popularności i są intensywnie rozwijane. Produktami reakcji elektrochemicznej zachodzącej w ogniwie są energia elektryczna i woda, a produktem ubocznym – ciepło. Działanie ogniw paliwowych nie powoduje emisji szkodliwych związków i pyłów do atmosfery. Wykorzystanie ogniw paliwowych może być różnorodne z uwagi na wiele typów ogniw i różne parametry pracy. Wytwarzają energię elektryczną oraz ciepło, dlatego mogą zastąpić każde urządzenie, które jest wykorzystywane do produkcji prądu elektrycznego i/lub ciepłej wody na cele grzewcze lub chłodnicze.

W transporcie ogniwa paliwowe mogą być stosowane jako źródło napędu do samochodów osobowych, ciężarowych, autobusów oraz pojazdów szynowych. Takie wykorzystanie ogniw paliwowych może korzystnie wpłynąć na ilość emitowanych spalin zawierających szkodliwe substancje, szczególnie w dużych miastach. Mogą znaleźć zastosowanie w układach kogeneracyjnych, do produkcji energii elektrycznej i ciepła na cele grzewcze lub chłodnicze. Dzięki pracy w układach skojarzonych sprawność wytwarzania energii jest znacznie wyższa. Jak wynika z prowadzonych badań, dobrze zaprojektowany, obsługiwany i kontrolowany system może być bardzo interesującym rozwiązaniem do zasilania izolowanych obszarów (np. wsi). Ogniwa paliwowe mogą być również wykorzystane w systemach magazynowania energii (EES) lub w układach *power-to-power*. Takie zastosowanie może pozytywnie wpłynąć na elastyczną pracę systemu elektroenergetycznego i pozwoli zagospodarować wodór produkowany przez układy *power-to-gas*.

Rozwój obecnych technologii ogniw paliwowych jest nieodzowny, aby stały się one ogólnie dostępne, a ich wykorzystanie – uzasadnione ekonomicznie. Prace nad rozwojem i metodami produkcji są zadaniem dla przedsiębiorstw, jednostek badawczych i ich konsorcjów. Warto nadmienić, że intensywne prace nad technologią ogniw paliwowych spowodują ich powszechne wykorzystanie, również przez odbiorców indywidualnych. Taki stan rzeczy wymusi ustanowienie odpowiedniego prawodawstwa i systemu oceny zgodności. Prowadzenie badań typu lub badań potwierdzających deklarowane właściwości użytkowe będzie konieczne.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Ogniwa paliwowe jako element zagospodarowania wodoru wytworzonego w układach Power to Gas* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr zlecenia: 0109/GU/2020, nr archiwalny: DK-4100-0097/2020.

Literatura

- Alias M.S., Kamarudin S.K., Zainoodin A.M., Masdar M.S., 2020. Active direct methanol fuel cell: An overview. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(38): 19620-19641. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.04.202.
- Budak P., Szpunar T., 2020. Zmiany parametrów mieszaniny gazu ziemnego z wodorem w trakcie eksploatacji komory magazynowej w kawernie solnej. *Nafta-Gaz*, 11, 799–806. DOI: 10.18668/NG.2020.11.05.
- Camblong H., Baudoin S., Vechiu I., Etxeberria A., 2016. Design of a SOFC/GT/SCs hybrid power system to supply a rural isolated microgrid. *Energy Conversion and Management*, 117: 12–20. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.006.
- Chen M., Andreasen S.J., Rosendahl L., Kær S.K., Condra T., 2010. System Modeling and Validation of a Thermoelectric Fluidic Power Source: Proton Exchange Membrane Fuel Cell and Thermoelectric Generator (PEMFC-TEG). *Journal of Electronic Materials*, 39: 1593–1600. DOI: 10.1007/s11664-010-1270-9.

- Ciechanowska M., 2020a. Europejski Zielony Ład wyzwaniem dla transformacji polskiego przemysłu naftowego i gazowniczego. *Nafta-Gaz*, 10: 757–761. DOI: 10.18668/NG.2020.10.12.
- Ciechanowska M., 2020b. Program ramowy Horyzont Europa czynnikiem wspierającym transformację energetyczną kraju. *Nafta-Gaz*, 11: 870–874. DOI: 10.18668/NG.2020.11.13.
- Ciechanowska M., 2020c. Strategia w zakresie wodoru na rzecz Europy neutralnej dla klimatu. *Nafta-Gaz*, 12: 951–954. DOI: 10.18668/NG.2020.12.09.
- Cook B., 2001. An introduction to fuel cells and hydrogen technology. *Heliocentris, Vancouver, Canada*.
- EAMA. Dane dotyczące samochodów. <<https://www.acea.be/statistics/tag/category/passenger-car-fleet-by-fuel-type>> (dostęp: 15.11.2020).
- Gao X., Andreasen S.J., Kær S.K., Rosendahl L.A., 2014. Optimization of a thermoelectric generator subsystem for high temperature PEM fuel cell exhaust heat recovery. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(12): 6637–6645. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.193.
- Huszał A., Jaworski J., 2020. Studies of the Impact of Hydrogen on the Stability of Gaseous Mixtures of THT, *Energies*, 13(23): 6441. DOI: 10.3390/en13236441.
- Informacje prasowe 1. <<http://pesa.pl/strategiczna-wspolpraca-pkn-orlen-i-pesa-bydgoszcz-przy-technologiei-wodorowej/>> (dostęp: 27.11.2020).
- Informacje prasowe 2. <<https://www.alstom.com/press-releases-news/2020/3/alstoms-hydrogen-train-coradia-ilint-completes-successful-tests>> (dostęp: 02.12.2020).
- Informacje prasowe 3. <<https://www.alstom.com/press-releases-news/2020/5/successful-year-and-half-trial-operation-worlds-first-two-hydrogen>> (dostęp: 02.12.2020).
- Jaworski J., Dudek A., 2020. Study of the effects of changes in gas composition as well as ambient and gas temperature on errors of indications of thermal gas meters. *Energies*, 13: 5428. DOI: 10.3390/en13205428.
- Jaworski J., Kukulka-Zajac E., Kułaga P., 2019. Wybrane zagadnienia dotyczące wpływu dodatku wodoru do gazu ziemnego na elementy systemu gazowniczego. *Nafta-Gaz*, 10: 625–632. DOI: 10.18668/NG.2019.10.04.
- Jaworski J., Kułaga P., Blacharski T., 2020. Study of the effect of addition of hydrogen to natural gas on diaphragm gas meters. *Energies*, 13: 3006. DOI: 10.3390/en13113006.
- Kirubakaran A., Jain S., Nema R.K., 2009. A review on fuel cell technologies and power electronic interface. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13(9): 2430–2440. DOI: 10.1016/j.rser.2009.04.004.
- Kwan T.H., Katsushi F., Shen Y., Yin S., Zhang Y., Kase K., Yao Q., 2020. Comprehensive review of integrating fuel cells to other energy systems for enhanced performance and enabling polygeneration. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 128: 109897. DOI: 10.1016/j.rser.2020.109897.
- Lucia U., 2014. Overview on fuel cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 30: 164–169. DOI: 10.1016/j.rser.2013.09.025.
- Łach M., 2016. Dokładność wyznaczania współczynnika ściśliwości gazu z podwyższoną zawartością wodoru – porównanie metod obliczeniowych. *Nafta-Gaz*, 5: 329–338. DOI: 10.18668/NG.2016.05.04.
- Materiały producenta 1: Hyundai. <<https://www.hyundaiusa.com/us/en/vehicles/nexo/compare-specs>> (dostęp: 18.11.2020).
- Materiały producenta 2: Toyota. <<https://www.toyota.com/mirai/fcv.html>> (dostęp: 18.11.2020).
- Materiały producenta 3: Honda. <<https://automobiles.honda.com/clarity-fuel-cell>> (dostęp: 18.11.2020).
- Materiały producenta 4: Hyundai. <<https://www.hyundai.news/pl/marka/hyundai-xcient-fuel-cell-pierwsza-na-swiecie-ciezarowka-na-wodor/>> (dostęp: 18.11.2020).
- Mehrpooya M., Sadeghzadeh M., Rahimi A., Pouriman M., 2019. Technical performance analysis of a combined cooling heating and power (CCHP) system based on solid oxide fuel cell (SOFC) technology – A building application. *Energy Conversion and Management*, 198: 111767. DOI: 10.1016/j.enconman.2019.06.078.
- Mekhilef S., Saidur R., Safari A., 2012. Comparative study of different fuel cell technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1): 981–989. DOI: 10.1016/j.rser.2011.09.020.
- Nazir H., Muthuswamy N., Louis C., Jose S., Prakash J., Buan M.E.M., Flox C., Chavan S., Shi X., Kauranen P., Kallio T., Maia G., Tammeveski K., Lymperopoulos N., Carcadea E., Veziroglu E., Iranzo A., Kannan A.M., 2020. Is the H₂ economy realizable in the foreseeable future? Part III: H₂ usage technologies, applications, and challenges and opportunities. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(53): 28217–28239. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.256.
- Nojavan S., Majidi M., Zare K., 2017. Performance improvement of a battery/PV/fuel cell/grid hybrid energy system considering load uncertainty modeling using IGDT. *Energy Conversion and Management*, 147: 29–39. DOI: 10.1016/j.enconman.2017.05.039.
- Perna A., Minutillo M., Jannelli E., Cigolotti V., Nam S.W., Yoon K.J., 2018. Performance assessment of a hybrid SOFC/MGT cogeneration power plant fed by syngas from a biomass down-draft gasifier. *Applied Energy*, 227: 80–91. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.08.077.
- Piskowska-Wasiak J., 2017. Doświadczenia i perspektywy procesu Power to Gas. *Nafta-Gaz*, 8: 597–604. DOI: 10.18668/NG.2017.08.07.
- Projekt 3Emotion. <<https://3emotion.eu/about-project>> (dostęp: 18.11.2020).
- Schuster T., Holewa-Rataj J., Kukulka-Zajac E., 2019. Ocena jakości paliw gazowych w kontekście wprowadzania wodoru do sieci gazu ziemnego. *Gaz, Woda i Technika Sanitarna*: 42–46. DOI: 10.15199/17.2019.2.1.
- Sharma R.K., Mishra S., 2018. Dynamic Power Management and Control of a PV PEM Fuel-Cell-Based Standalone ac/dc Microgrid Using Hybrid Energy Storage. *IEEE Transactions on Industry Applications*, 54(1): 526–538. DOI: 10.1109/TIA.2017.2756032.
- Staffell I., 2015. Zero carbon infinite COP heat from fuel cell CHP. *Applied Energy*, 147: 373–385. DOI: 10.1016/j.apenergy.2015.02.089.
- Strategia, 2020. Strategia na rzecz Odpowiedzialnego Rozwoju do roku 2020 (z perspektywą do 2030 r.). <<https://www.gov.pl/web/fundusze-regiony/informacje-o-strategii-na-rzecz-odpowiedzialnego-rozwoju>> (dostęp: listopad 2020).
- Szewczyk P., Jaworski J., 2020. Analiza wpływu dodatku wodoru do gazu ziemnego na szczelność połączeń mechanicznych wybranych elementów sieci i instalacji gazowych. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 231: 1–134. DOI: 10.18668/PN2020.231.
- Wojtowicz R., 2019. Analiza wpływu dodatku wodoru do gazu ziemnego na pracę urządzeń gazowych. *Nafta-Gaz*, 8: 465–473. DOI: 10.18668/NG.2019.08.03.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- PN-EN IEC 62282-8-201:2020-10 Technologie ogniw paliwowych – Część 8-201: Systemy magazynowania energii wykorzystujące moduły ogniw paliwowych w trybie odwróconym – Procedury badań dla układów typu power-to-power.



Mgr inż. Urszula ŻYJEWSKA
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie
Użytkowania Paliw
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: urszula.zyewska@inig.pl