



## Rozdział 5

# Ogniwa paliwowe

5.1. Wprowadzenie

5.2. Historia ogniw paliwowych

5.3. Możliwości Wykorzystania ogniw paliwowych w samochodach

5.4. Rodzaje ogniw paliwowych

5.5. Jak działa ogniwo paliwowe

5.6. Konstrukcja i konfiguracja ogniw dwubiegunowych

5.7. Warunki pracy ogniw

5.8. Podsumowanie

## 5.1 Wprowadzenie

---

W przyszłości ogniwa paliwowe będą integralną częścią związaną z przemysłem paliwowym wykorzystującym wodór. Ogniwa paliwowe są w stanie zapewnić dostateczną ilość energii, aby zaspokoić globalne potrzeby energetyczne. Technologie te są bardzo wydajne i bezpieczne dla środowiska. Istnieje sześć różnych typów ogniw paliwowych. Najczęściej wykorzystywanym ogniwem w transporcie i w urządzeniach przenośnych jest ogniwo paliwowe z elektrolitem polimerowym PEM. Głównym paliwem wykorzystywanym w ogniwach PEM jest wodór, lecz mogą być zastosowane inne rodzaje paliwa np. etanol lub inne produkty uzyskiwane w procesie fermentacji biomasy. Ogniwa paliwowe pracują w zakresie temperatur od 20-80°C, a szybkość uruchomienia jest porównywalna do silników spalinowych. Ogniwa paliwowe typu PEM są w stanie uzyskać moc powyżej 1 kW/litr wodoru, co czyni je konkurencyjnym rozwiązaniem w stosunku do silników spalinowych wykorzystywanych w różnego rodzaju pojazdach.

Stosowanie ogniw paliwowych niesie ze sobą wiele korzyści, ale również i wyzwania.

Niektóre zalety to:

- Ogniwa paliwowe mają wysoką sprawność.
- Istnieje dużo różnych źródeł paliwa wykorzystywanego przez ogniwa oraz metod dostarczania tego paliwa.
- Konstrukcja ogniw może być bez problemów skalowana w zależności od zastosowania.
- Ogniwa paliwowe nie wytwarzają żadnych zanieczyszczeń.
- Z powodu braku elementów mechanicznych (ruchomych części) koszt utrzymania ogniw paliwowych jest niewielki.
- Ogniwa paliwowych nie trzeba wcześniej ładować, zapewniają pełną moc w momencie dostarczenia paliwa.

Do wad praktycznie wszystkich rodzajów ogniw paliwowych można zaliczyć:

- Produkcja ogniw paliwowych jest kosztowna z powodu stosowania drogich materiałów konstrukcyjnych o szczególnych właściwościach. Trudno jest znaleźć tanie zamienniki tych materiałów.
- Technologia produkcji paliwa jest droga i skomplikowana oraz wymaga dodatkowej energii.
- Przy stosowaniu innych paliw niż wodór, wydajność w trakcie pracy stopniowo maleje. Spowodowane jest to degradacją elektrolitu oraz zatruciem katalizatorów.

Poniższy rozdział przedstawia bardziej szczegółowo historię ogniw paliwowych, opis typów ogniw i zasady ich działania oraz konstrukcji.

## 5.2 Historia ogniw paliwowych

---

William Grove już w 1839 roku jako pierwszy odkrył ogniwa paliwowe, lecz rozwój tej technologii nastąpił pod koniec XX wieku. W latach 60 dwudziestego wieku NASA rozpoczęła obszerny program badawczy związany z ogniwami paliwowymi. W ciągu ostatniej dekady ogniwa paliwowe zostały dokładnie zbadane i aktualnie technologia ta jest coraz bliższa komercjalizacji. Na rysunku 5.1. w skrócie przedstawiono historię ogniw paliwowych.

1800r.	1800 W. Nicholson i A. Carlisle opisali zjawisko elektrolizy
1839r.	Willam Grove przedstawił ogniwo paliwowe
1889r.	Dwa niezależne zespoły naukowców: L. Mond i C. Wright i C. Thompson oraz L. Cailleteon i L. Colardeau zaprezentowali wiele doświadczeń z użyciem ogniw paliwowych
1893r.	F. Ostwald opisuje rolę elementów ogniwa paliwowego
1896r.	W. Jaccques buduje baterię węglową
Początek 1900r.	E. Baur wraz ze studentami prowadzi eksperymenty związane z badaniami wpływu wysokich temperatur na ogniwa paliwowe
lata 1960	T. Grubb i L. Niedrach wynaleźli technologię PEMFC w GE (General Electric Company)
Po 1990	Gwałtowny rozwój badań na całym świecie związanych z różnymi typami ogniw paliwowych

## William Grove:

Nazywany ojcem ogniw paliwowych w 1839 w Oxfordzie w Anglii, jako pierwszy odwrócił proces elektrolizy.

## William Nicholson i Anthony Carlisle

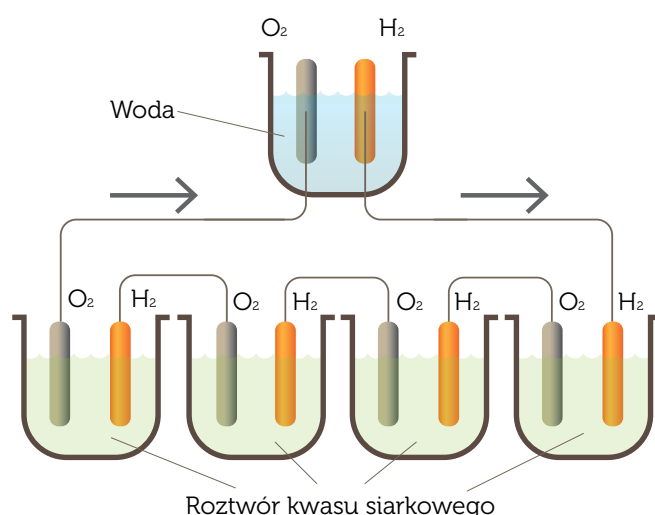
w 1800 roku jako pierwsi odkryli zjawisko elektrolizy wody.

Ilustracja 5-1. Historia ogniw paliwowych

Proces rozkładu wody na wodór i tlen, przy użyciu elektryczności (elektroliza), został po raz pierwszy opublikowany przez Williama Nicholsona i Anthony'ego Carlisle. William Grove wykorzystując pomysł Nicholsona i Carlisle, związany z połączeniem wodoru i tlenu w celu otrzymania wody, wynalazł w 1839 roku ogniwo paliwowe. Skonstruował on układ szeregowo połączonych elektrod platynowych zanurzonych w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Doprowadzając do układu tlen i wodór wygenerował 12 amperowy prąd o napięciu 1,8 V [10]. Ilustracja 5.2 przedstawia ogniwo paliwowe Grove'a.

Friedrich Wilhelm Ostwald (1853–1932), jeden z pionierów chemii fizycznej, opracował teoretyczne aspekty funkcjonowania ogniw paliwowych. W 1893 roku Ostwald przeprowadził wiele eksperymentów określających rolę poszczególnych elementów ogniw paliwowych. Ludwig Mond (1839–1909) był chemikiem, który w swojej pracy skupił się głównie na otrzymywaniu sody i niklu.

W 1889 roku Mond i jego asystent Carl Langer przeprowadzili wiele eksperymentów zasilając swoje ogniwo tlenkiem węgla (CO) i powietrzem. Zastosowali oni elektrody wykonane z porowatego metalu. Jedna z elektrod była wykonana z platyny, a druga ze złotej folii. W trakcie eksperymentu pojawiło się wiele problemów z płynnym elektrolitem. W efekcie uzyskali oni napięcie o wartości 0,73 V, a wartość natężenia była równa 6 amperów na stopę kwadratową (929 cm<sup>2</sup>).



Ilustracja 5-2. Ogniwo paliwowe Grove'a

Charles R. Alder Wright (1844–1894) i C. Thompson zaprojektowali i skonstruowali podobne ogniwo co Mond i Langer. Podczas ich doświadczeń pojawił się problem ze szczelnością układu, co prowadziło do mieszania się gazów. Prawdopodobnie ten problem przyczynił się do uzyskania niewielkiego napięcia równego około 1V. Naukowcy mieli nadzieję, że jak zdobędą więcej funduszy będą mogli stworzyć bardziej wydajne ogniwo paliwowe, które znajdzie wiele zastosowań.

Louis Paul Cailletet (1832-1913) i Louis Joseph Colardeau (Francja), uzyskali podobne wyniki co Wright i Thompson. Ich zdaniem wytwarzanie prądu przy użyciu ogniw paliwowych jest nieopłacalne, ponieważ, aby uzyskać akceptowalną wydajność, należy do budowy elektrod stosować metale szlachetne. Ponadto w tych czasach opublikowano wiele prac mówiących, że ze względu na niską cenę paliwa węglowego, budowa nowego systemu, nawet o wyższej efektywności nie obniży cen prądu.

William W. Jacques (1855–1932) w 1896 roku jako pierwszy skonstruował „akumulator węglowy”. W ogniwie tym powietrze było wprowadzane do elektrolitu alkalicznego, a elektrody były węglowe. Jacques zakładał osiągnięcie 82 procentowej sprawności, lecz uzyskał tylko sprawność 8 procentową.

Emil Baur (1873–1944) wraz ze studentami (w Szwajcarii) w roku 1900 przeprowadził wiele testów różnych ogniw paliwowych. W jego opracowaniach można znaleźć informacje na temat konstrukcji urządzeń pracujących w wysokich temperaturach oraz zastosowaniu stałego elektrolitu z gliny i tlenków metali.

Thomas Grubb i Leonard Niedrach, pracując dla firmy General Electric (GE), na początku 1960 roku opracowali ogniwo paliwowe wykorzystujące elektrolit polimerowy (PEM). GE na zlecenie Bureau of Ships (biura okrętów), wydziału elektroniki marynarki wojennej Stanów Zjednoczonych, opracowali niewielkie ogniwo paliwowe. Ogniwo było napędzane wodorem wytwarzanym przez mieszanie wodorku litu z wodą. Uzyskano kompaktowe rozmiary, lecz koszt produkcji ogniwa, z powodu zastosowania katalizatorów platynowych, był niestety zbyt wysoki.

Opierając się na wynikach badań, rozwoju i przełomowych odkryciach dokonanych w ciągu ostatniego stulecia można stwierdzić, iż naukowcy pokonali już bariery technologiczne. Ogniwa paliwowe od 20 lat są wykorzystywane w programach kosmicznych i niedługo można się spodziewać, iż pojawią się w masowej produkcji i sprzedaży.

## 5.3 Możliwości wykorzystania ogniw paliwowych

Ogniwa paliwowe bardzo dobrze uzupełniają inne źródła energii, ponieważ mogą być używane tam, gdzie nie można zastosować tradycyjnych rozwiązań. Jednym z przykładów jest, zawsze irytujące, rozładowanie się baterii komputera przenośnego, po kilku godzinach. Ogniwa paliwowe mogą zapewnić około 8 godzinną pracę komputera przenośnego, a po dostarczeniu chemicznego paliwa od razu komputer będzie gotowy do dalszej pracy. W kolejnych akapitach przedstawiono możliwości wykorzystania ogniw paliwowych.

## 5.3.1 Zastosowania stacjonarne

Duże stacjonarne ogniwa paliwowe mogą zapewnić wystarczającą ilość energii elektrycznej dla funkcjonowania gospodarstwa domowego lub przedsiębiorstwa. Nadwyżki mocy mogą także, z powodzeniem, być oddawane do tradycyjnej sieci energetycznej. Stacjonarne ogniwa paliwowe polecane są szczególnie gospodarstwom domowym, gdzie nie dociera sieć energetyczna. Ogniwa paliwowe mogą także razem z panelami słonecznymi i turbinami wiatrowymi tworzyć efektywne energetycznie hybrydowe systemy zasilania.

## 5.3.2 Sektor transportowy

Z powodu coraz szybszego wyczerpywania się paliw kopalnych, co wpływa na znaczny wzrost ich ceny, nieuniknione jest w przyszłości stosowanie ogniw paliwowych do napędzania różnych pojazdów. Światowe ustawodawstwo związane z ochroną środowiska jest coraz bardziej rygorystyczne. Nakazuje ograniczanie emisji zanieczyszczeń. Coraz więcej krajów, w celu ograniczenia emisji spalin, nakazuje sprzedawać określone ilości pojazdów mechanicznych o zerowej emisji spalin. Ponadto pojazdy napędzane ogniwami paliwowymi oferują wyższą sprawność niż konwencjonalne pojazdy zasilane innymi paliwami.

## 5.3.3 Zastosowanie w urządzeniach przenośnych

Jednym z zastosowań ogniw paliwowych w przyszłości będzie użycie ich w urządzeniach przenośnych. Przemysł zbrojeniowy także poszukuje przenośnych oraz wydajnych systemów energetycznych. Praktycznie każde z przenośnych urządzeń może być zasilane ogniwami paliwowymi. Niektóre z tych urządzeń takie, jak laptopy, telefony komórkowe, odtwarzacze wideo czy odtwarzacze mp3 można naładować z przenośnych ładowarek zbudowanych z ogniw paliwowych. Ogniwo paliwowe działa tak długo, jak długo dostarcza się do niego paliwo. Nowoczesne urządzenia elektroniczne coraz częściej potrzebują do sprawnego funkcjonowania coraz więcej energii. Dlatego ogniwa paliwowe o większej mocy mogą przyczynić się do opracowywania nowych technologii nieograniczonych dostępnością energii.



Ilustracja 5-3. Przenośna elektroniczna ładowarka Horizon MiniPak

# Wykorzystanie ogniw paliwowych w samochodach

Większość producentów samochodów pracuje, co najmniej od dekady, nad możliwością wykorzystania w swoich samochodach ogniw paliwowych. Głównymi powodami rozwoju tej technologii jest ich duża wydajność, niski lub zerowy poziom emisji spalin oraz fakt, iż paliwo może być produkowane z lokalnych niezależnych od importu źródeł.

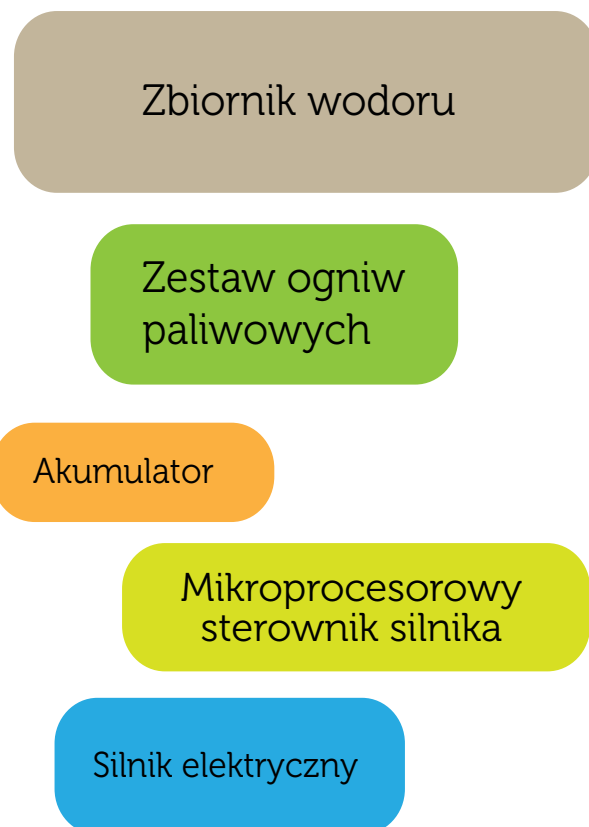
## Cechy motoryzacyjnych ogniw paliwowych [10]:

- Ogniwa paliwowe wytwarzają wystarczającą ilość energii do napędzania samochodu.
- Do rozruchu potrzebują akumulatorów.
- Ogniwo paliwowe dostarcza stałe ilości energii, więc do przyspieszania pojazdu i innych sytuacji, przy których niezbędna jest chwilowa większa moc, stosowane są dodatkowe urządzenia, takie jak akumulatory oraz ultra lub super kondensatory.
- Czasami ogniwo paliwowe jest używane jako dodatkowy system uzupełniający źródło energii, doładowując w razie potrzeby akumulatory.
- Ogniwo paliwowe może być głównym lub dodatkowym źródłem energii.

Temperatura pracy samochodowych ogniw paliwowych mieści się w zakresie 60-80°C. Temperatura powyżej 100°C poprawiłaby i uprościła systemy odprowadzenia ciepła, lecz w większości wykorzystywane są ogniwa typu PEMDCs (Ogniwa paliwowe z membraną do wymiany protonów) lub DMFCs (Bezpośrednie ogniwa metanolowe), które ze względu na systemy doprowadzenia wody mogą pracować przy temperaturach niższych niż 100°C.

Wykorzystanie ogniw paliwowych w środkach transportu i komunikacji narzuca kilka specyficznych wymagań. Należą do nich między innymi: niezbędne dodatkowe zasilanie, podobnie jak w konwencjonalnych rozwiązaniach oraz masa i wielkość ogniw. Instalacja elektryczna i elektroniczna także jest podobna do standardowo stosowanych technologii.

W trakcie projektowania rozwiązań, z wykorzystaniem ogniw paliwowych, należy wziąć pod uwagę odległości pomiędzy stacjami umożliwiającymi zatankowanie paliwa oraz szybkość zużywania się paliwa.



Ilustracja 5-4. Główne komponenty samochodowego systemu zawierającego ogniwo paliwowe

Ogniwa paliwowe pozwalają konstruktorom stosować niestandardowe rozwiązania technologiczne. Jednym z takich koncepcyjnych rozwiązań jest konstrukcja samochodu napędzanego ogniwami paliwowymi, stworzona przez General Motors, o nazwie „Sequel”, w którym cały mechanizm napędzający ukryty jest w płaskim podwoziu. Samochód posiada system wytwarzania wodoru z paliw konwencjonalnych. Wodór można także zatankować na przydomowej stacji lub standardowych stacjach benzynowych. Departament Energii Stanów Zjednoczonych wspiera technologiczne rozwiązania związane z tworzeniem domowych stacji paliwowych produkujących wodór w procesie reformingu lekkich węglowodorów oraz procesie elektrolizy.



Podczas projektowania pojazdów napędzanych ogniwami paliwowymi należy wziąć pod uwagę wiele sił, które wpływają na ruch pojazdu i - tym samym - na ogniwo paliwowe. Silnik musi posiadać odpowiednią moc, aby mógł przeciwstawić się działaniu sił hamujących pojazd i wprowadzić go w ruch. Aby zrozumieć istotę poruszania się ciała, należy wykreślić diagramy rozkładu sił działających na ciało. Jeżeli siły są zrównoważone, to ciało nie porusza się. Jeżeli równowaga ta zostanie zachwiana, ciało zacznie się poruszać.

Zachowanie obiektu zależy od sił działających na obiekt oraz od sił z jakimi obiekt oddziałuje na otoczenie. Podstawowe siły to: ciężar ciała, siły oporu, tarcia, opór aerodynamiczny, siły napędowe. Ciężar jest wywołany przez grawitację działającą na przedmiot. Siła oporu jest równa wadze obiektu i ma przeciwny zwrot. Tarcie występuje wtedy, gdy dwa ciała stykające się przemieszczają się względem siebie. Opór aerodynamiczny jest wynikiem ruchu ciała względem powietrza, a siła ta ma przeciwny zwrot do kierunku ruchu ciała. Na opór aerodynamiczny ma wpływ kształt, prędkość oraz gładkość powierzchni obiektu. Siłą napędową nazywamy siłę poruszającą obiektem. Siła ta musi pokonać inne siły powodujące zatrzymanie obiektu w miejscu. Matematycznie siły te opisane są przez zasady dynamiki Newtona, które obejmują pojęcia: masy, sił i przyspieszenia.

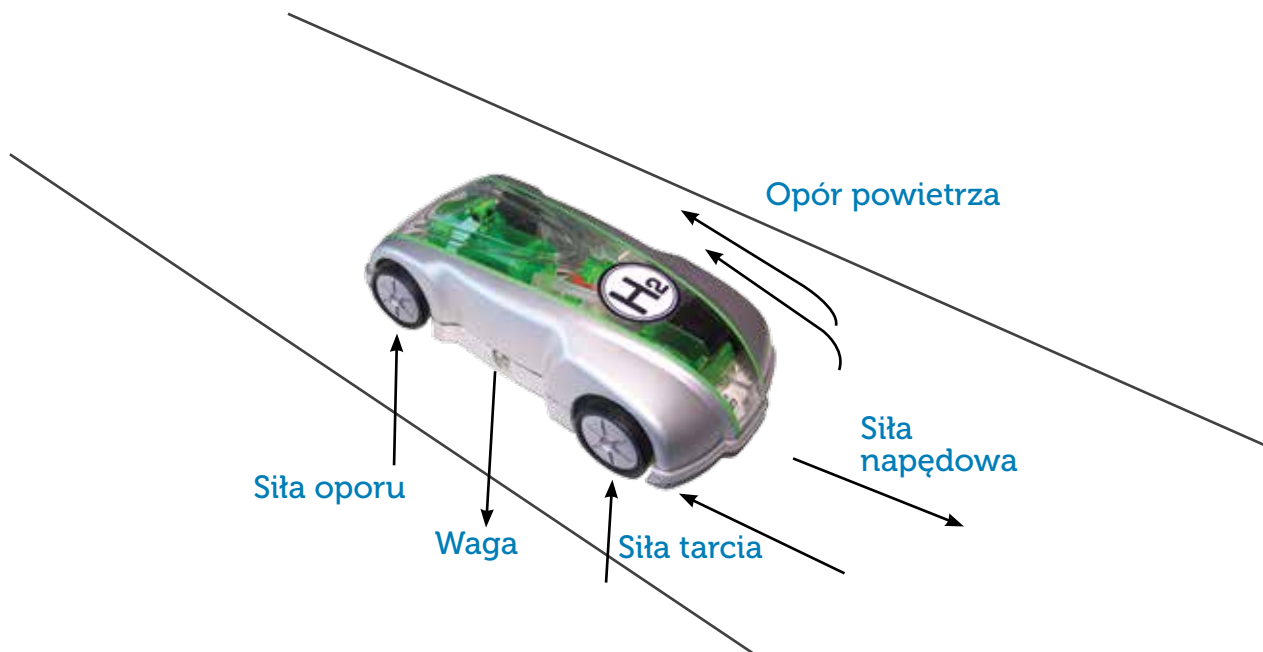
$$F=ma$$

Gdzie **F** to siła działająca na obiekt, **m** to masa obiektu, zaś **a** to przyspieszenie wywołane zewnętrznymi siłami działającymi na obiekt. Jeżeli przyspieszenie wynika z grawitacji (**g**) to równanie przyjmuje następującą postać:

$$F=mg=W$$

Gdzie **g** jest przyspieszeniem ziemskim. Jeżeli na ciało działa tylko przyspieszenie ziemskie to, po wymnożeniu go przez masę ciała, uzyskamy ciężar ciała.

Trzecia zasada Newtona mówi o tym, iż każdej akcji towarzyszy reakcja, równa co do wartości i kierunku, lecz przeciwnie zwrócona. Ilustracja 5-5 przedstawia diagram rozkładu sił działających na samochód.



Ilustracja 5-5. Diagram rozkładu sił działających na samochód

Jeżeli siły równoważą się to pojazd porusza się ze stałą prędkością. Jeżeli pojazd ma przyspieszyć, wówczas konieczne jest zwiększenie siły napędowej. Analiza zapotrzebowania pojazdu na energię w różnych sytuacjach pozwala na wyznaczenie całkowitej mocy niezbędnej do napędu pojazdu.

## 5.4 Rodzaje ogniw paliwowych

Istnieje wiele typów ogniw paliwowych, lecz obecny rozwój technologiczny ukierunkował się na sześciu podstawowych typach, różniących się rodzajem elektrolitu oraz paliwa, temperaturą roboczą, oraz wielkością.

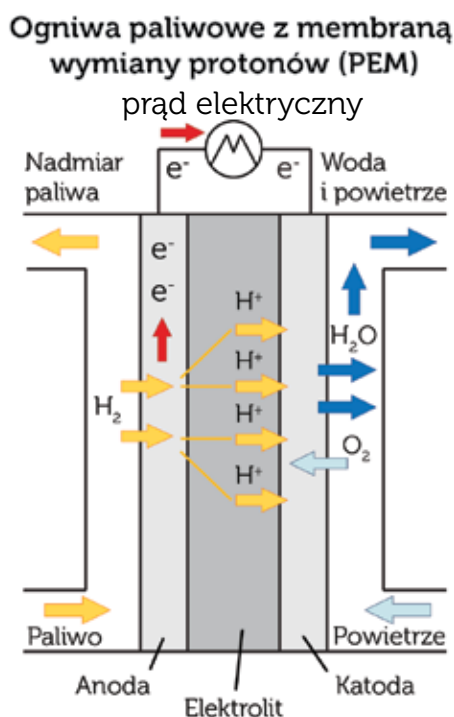
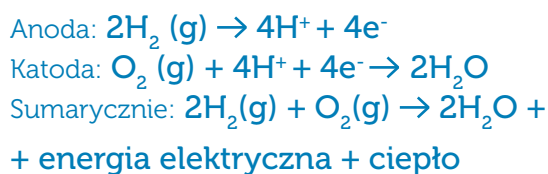
Poniżej przedstawiono podstawowe typy ogniw paliwowych:

- Ogniw paliwowe z membraną wymiany protonów (ang. Proton exchange membrane fuel cells - PEMFCs) nazywane też ogniwami paliwowymi z elektrolitem polimerowym, PEFCs (ang. Polymer Electrolyte Fuel Cells),
- Alkaliczne ogniw paliwowe (ang. Alkaline fuel cells – AFCs).
- Ogniw paliwowe z kwasem fosforowym (ang. Phosphoric-acid fuel cells – PAFCs),
- Ogniw paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (ang. Solid-oxide fuel cells – SOFCs),
- Ogniw paliwowe ze stopionym węglanem (ang. Molten-carbonate fuel cells – MCFCs),
- Bezpośrednie ogniw metanolowe (ang. Direct-methanol fuel cells – DMFCs).



## 5.4.1 Ogniwo paliwowe z membraną wymiany protonów (PEMFC)

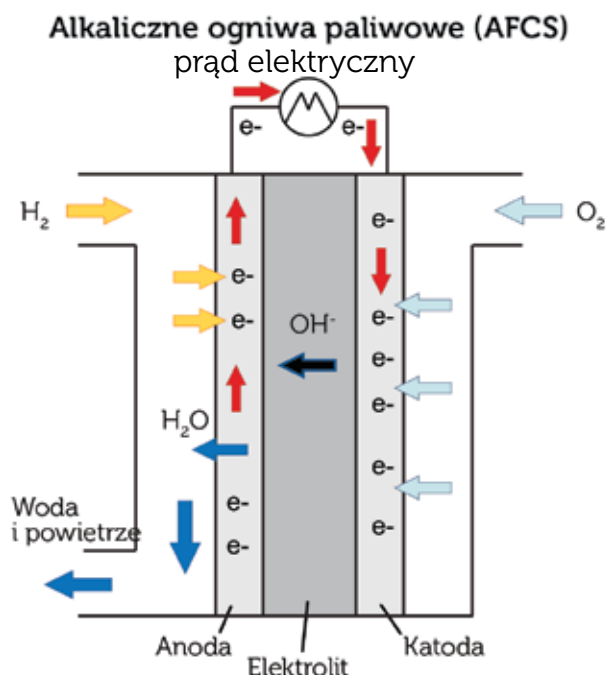
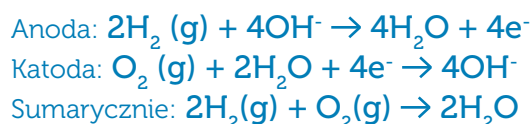
Ogniwo paliwowe z elektrolitem polimerowym (nazywane również ogniwem paliwowym z membraną do wymiany protonów) charakteryzuje się, w porównaniu z innymi ogniwami, wysoką gęstością prądu, niską temperaturą pracy, krótkim czasem rozruchu, niewielką masą i gabarytami. Ogniwo to składa się z ujemnie naładowanej elektrody (anody), dodatnio naładowanej elektrody (katody) oraz polimerowego elektrolitu w postaci membrany. Konstrukcja jest bardzo podobna do dwubiegunowego elektrolizera, opisanego w rozdziale 4. Wodór wprowadzany jest na anodę, a tlen na katodę. Przez membranę z anody do katody przepływają tylko protony, elektrony płyną od anody do katody, z pominięciem membrany, zewnętrznym obwodem obciążającym. Reakcje elektrodowe w typowym ogniwie paliwowym:



Ilustracja 5-6. Ogniwo paliwowe PEM

## 5.4.2 Alkaliczne ogniwa paliwowe (AFCs)

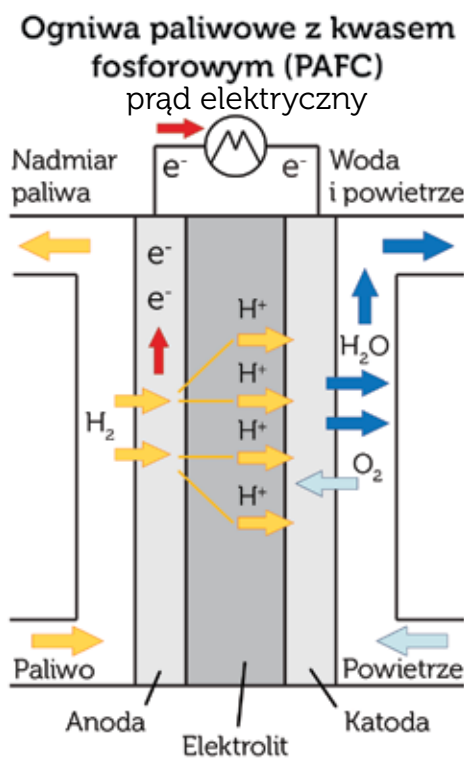
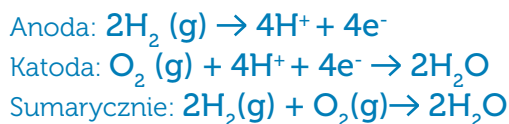
Alkaliczne ogniwa paliwowe wykorzystane były przez NASA w wyprawach kosmicznych. Ich sprawność waha się w granicach 70%. Temperatura pracy zależna jest od stężenia elektrolitu i wynosi od 100 do 250°C. Najczęściej jako elektrolit stosuje się wodne roztwory wodorotlenku potasu. Alkaliczne środowisko przyspiesza reakcję katodową wpływając na zwiększenie wydajności ogniwa. Kilka firm na świecie pracuje nad obniżeniem kosztów produkcji oraz poprawieniem elastyczności pracy tych ogniw. Ogniwa AFC mają wydajność mocy w granicach od 300 W do 5 kW [10]. Schemat działania ogniw alkalicznych przedstawiono na Ilustracji 5-7. Reakcje elektrodowe zachodzące w ogniwach AFC.



Ilustracja 5-7. Alkaliczne ogniwo paliwowe (AFCs)

### 5.4.3 Ogniwko Paliwowe z Elektrolitem z Kwasu Fosforowego (Phosphoric Acid Fuel Cell - PAFC)

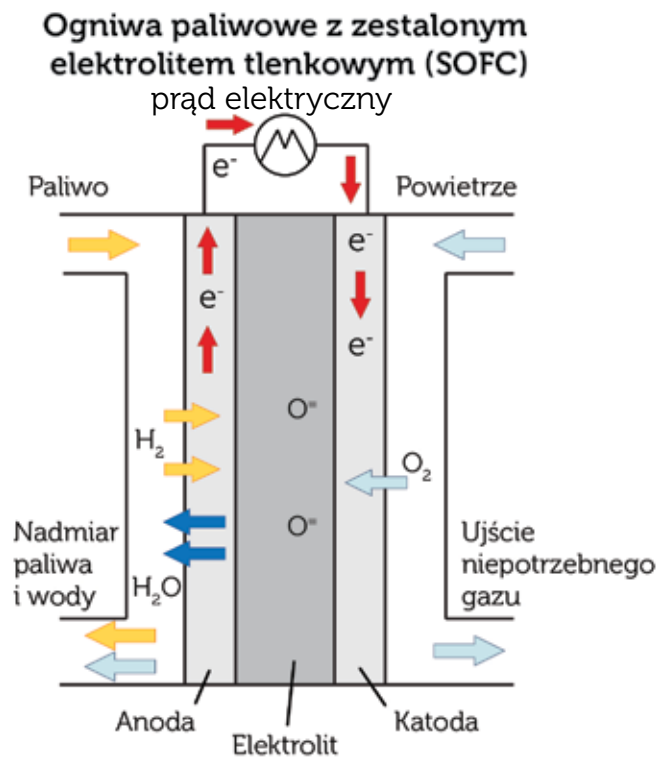
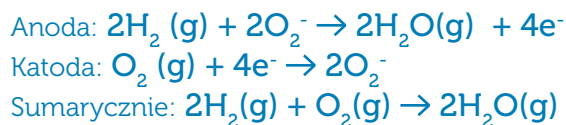
Ogniwko paliwowe z kwasem fosforowym PAFC jest jednym z kilku dostępnych w sprzedaży ogniw paliwowych. Na całym świecie istnieje wiele instalacji tych ogniw. Większość systemów PAFC pracuje w zakresie mocy od 50 do 200 kW, ale istnieją także instalacje o dużej mocy (1 i 5 MW). Największa na świecie instalacja produkuje 11 MW prądu zmiennego AC. Schemat działania ogniw PAFC przedstawiono na Ilustracji 5-8. PAFC są ogniwami wydajnymi, o sprawności około 40%. Temperatura robocza ogniw zawarta jest w granicach od 150 do 200°C. W niższych temperaturach elektrolit ogniw PAFC jest słabym przewodnikiem jonowym. W porównaniu do ogniw PEMFC oraz AFC, ogniw PAFC posiadają wyższą tolerancję na tlenek węgla CO powodujący zatrucie katalizatorów platynowych. Reakcje elektrodowe zachodzące w ogniwach PAFC:



Ilustracja 5-8. Schemat działania ogniw PAFC

### 5.4.4 Ogniwko paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (SOFC)

Ogniwko paliwowe z zestalonym elektrolitem tlenkowym (SOFC) mają szerokie zastosowanie w elektrowniach o dużej mocy, wykorzystywanych w przemyśle. Zamiast ciekłego elektrolitu zastosowana została warstwa ceramiczna z tlenku cyrkonu ZrO<sub>2</sub> stabilizowanego niewielkim dodatkiem tlenku itru Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Schemat działania ogniw SOFC przedstawiono na Ilustracji 5-9. Temperatura robocza tych ogniw to około 1000°C, a sprawność zawarta jest w granicach od 60 do 80% przy wydajności 100 kW [10]. Reakcje elektrodowe zachodzące w ogniwach SOFC:



Ilustracja 5-9. Schemat działania ogniw SOFC

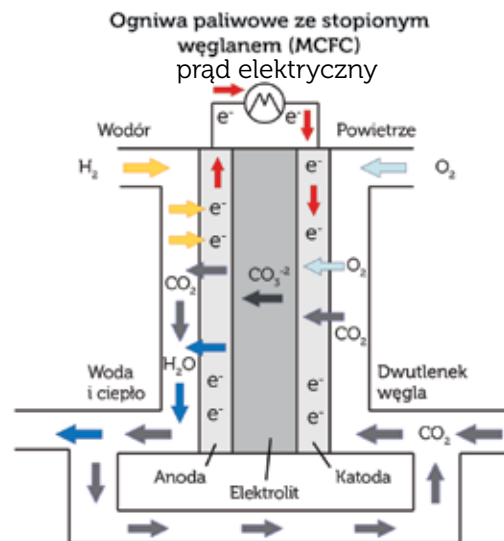
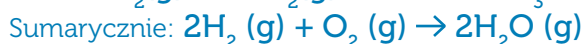
## 5.4.5 Ogniw paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów (Molten Carbonate Fuel Cell MCFC)

Ogniw paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów z powodzeniem stosowane są na całym świecie. Z powodu bardzo wysokich temperatur pracy kinetyka reakcji katodowych (szybkość reakcji) została drastycznie poprawiona, więc nie trzeba stosować szlachetnych metali jako katalizatorów oraz można stosować różne rodzaje paliwa. Wadą tych ogniw jest to, iż w wysokich temperaturach występuje duża agresywność i korozyjność elektrolitu, która powoduje rozkład elektrod. Elektrolitem w ogniwach węglanowych są stopione w wysokich temperaturach mieszaniny węglanów litu oraz sodu lub potasu, umieszczone w spieku ceramicznym. Ogniw MCFC pracują w temperaturze około 650°C oraz posiadają wysoką efektywność konwersji paliwa na energię, w zakresie od 60 do 80 procent w kogeneracji.

### Kogeneracja:

Jest to proces technologiczny jednoczesnego wytwarzania energii elektrycznej i energii cieplnej w elektrociepłowni.

Wysoka temperatura jest niezbędna do uzyskania odpowiedniej przewodności elektrolitu. Zastosowanie wysokich temperatur pozwala także użyć tańszych katalizatorów przyspieszających proces utleniania i redukcji. Schemat działania ogniw MCFC przedstawiono na Ilustracji 5-10. Ogniw MCFC mogą jako paliwa używać: wodoru, tlenku węgla, gazu ziemnego, propanu, oleju napędowego zasilającego statki oraz produktów uzyskanych w procesie zagazowania węgla (mieszanka  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  oraz  $CH_4$ ). Ogniw MCFC są w stanie wyprodukować moc od 10 kW do 2 MW z wykorzystaniem różnych paliw i są z powodzeniem stosowane w elektrowniach. Reakcje elektrodowe zachodzące w ogniwach MCFC, gdy paliwem jest wodór:



Ilustracja 5-10. Ogniw paliwowe z elektrolitem ze stopionych węglanów

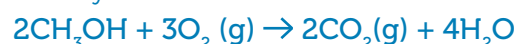
## 5.4.6 Ogniw Paliwowe Bezpośrednio Zasilane Metanolem - Direct Methanol Fuel Cells (DMCs)

Na świecie produkuje się coraz więcej urządzeń przenośnych, co spowodowało zwiększenie zainteresowania ogniwami paliwowymi, w których możliwe jest bezpośrednie zasilanie paliwem metanolem. Ogniw paliwowe bezpośrednio zasilane metanolem wykorzystuje, jako elektrolit, identyczny polimer jak stosowany w ogniwach PEM, jednak paliwem jest tu metanol, a nie wodór. Metanol, wprowadzany przy anodzie, na skutek działania katalizatora wydzielą wodór, który jest utleniany na protony i elektrony oraz na dwutlenek węgla. Zaletami metanolu, poza łatwością transportowania i magazynowania, jest prosty sposób otrzymywania go z gazu syntezowego lub w procesach fermentacyjnych. Wydajność energetyczna jest masowo pięć razy mniejsza niż wodoru, lecz metanol przy ciśnieniu atmosferycznym jest cieczą i w przeliczeniu na objętość teoretycznie jest czterokrotnie bardziej energetyczny, niż sprężony wodór przy ciśnieniu 250 atmosfer. Reakcje elektrodowe zachodzące w ogniwach DMFC:

Anoda:

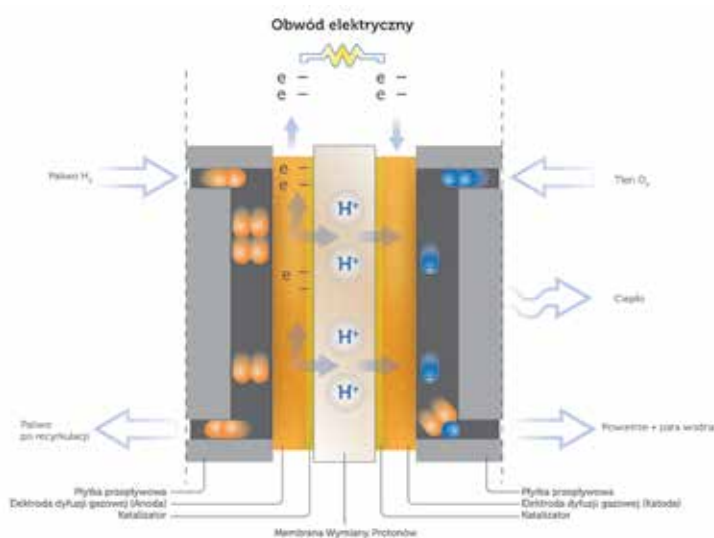


Sumarycznie:



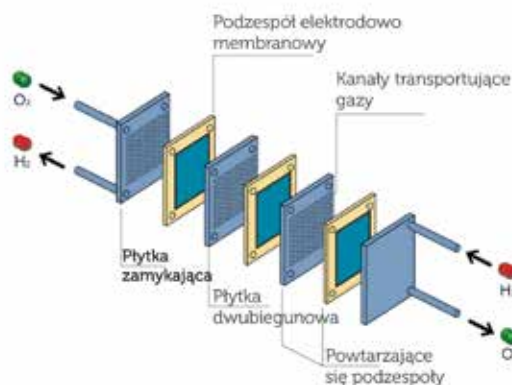
## 5.5 Jak działa ogniwo paliwowe

Pojedyncze ogniwo działa przy napięciu w zakresie od 0,6 do 0,8V i wytwarza prąd na aktywnej powierzchni (gęstość prądu) od 0,2 do 1A/cm<sup>2</sup>. Ogniwo zbudowane jest z ujemnie naładowanej elektrody (anody), dodatnio naładowanej elektrody (katody) i elektrolitu. Wodór jest utleniany na anodzie, a tlen ulega redukcji na katodzie. Protony są transportowane przez elektrolit do katody, a elektrony płyną do katody zewnętrznym obwodem. Do transportu elektronów zastosowane są przewodniki. Anoda i katoda zawiera określoną ilość katalizatora, niezbędnego do wytworzenia prądu w przebiegającej reakcji elektrochemicznej (Ilustracja 5-11).



Ilustracja 5-11. Pojedyncze ogniwo PEM

Przemiana energii chemicznej składników reakcji w energię elektryczną, wodę i ciepło odbywa się w warstwie katalizatora. Niezbędne jest doprowadzenie paliwa oraz utleniacza do warstw katalizatora, gdzie przebiegają reakcje elektrochemiczne. Produkty reakcji w postaci wody i ciepła muszą być na bieżąco odprowadzane i często jest to główny problem w konstrukcji ogniw paliwowych.



Ilustracja 5-12. Schemat konstrukcyjny połączonych pakietów bipolarnych ogniwa PEM

Ponieważ jedno ogniwo nie jest w stanie zapewnić odpowiednich parametrów elektrycznych, ogniwa te łączy się szeregowo w pakiety. Pojedyncze ogniwa oddzielone są wtedy płytkami umożliwiającymi przepływ gazów. Połączenie szeregowo pojedynczych ogniw zwiększa napięcie, a powiększenie powierzchni ogniw - zwiększa natężenie prądu. Zestaw ogniw paliwowych PEM składa się z płytek dwubiegunowych, podzespół elektrodowo membranowych (MEA) oraz płytek zamykających (Ilustracja 5-12).

Płytki dwubiegunowe wykonane są z grafitu lub metalu i zapewniają przepływ gazów do przestrzeni ogniwa paliwowego (MEA) oraz umożliwiają przepływ elektronów do obciążenia. Dzięki kanałom reagenty gazowe doprowadzone są do anody i katody, gdzie w przestrzeni elektrodowo membranowej (MEA) zachodzą reakcje elektrochemiczne. Podzespół elektrodowo membranowy ma grubość zwykle w granicach 500-600 mikrometrów i składa się z pięciu warstw: membrany wymiany protonów, dwóch warstw katalizatora (anodowego i katodowego) oraz dwóch warstw (katodowej i anodowej), umożliwiających dyfuzję gazów. Poszczególne warstwy ogniwa paliwowego opisane są bardziej szczegółowo w kolejnych punktach.

## 5.5.1 Warstwa elektrolitu

Warstwa elektrolitu jest sercem ogniwa. Nie przepuszcza elektronów, które płyną zewnętrznym obwodem ogniwa. Warstwa elektrolitu pozwala przepłynąć do katody tylko protonom, gdzie łączą się z tlenem tworząc wodę. Elektrolit musi wydajnie transportować protony z jak najmniejszymi stratami. Musi tworzyć dobrą barierę dla innych reagentów oraz nie przewodzić elektronów. Całość powinno dać się łatwo łączyć w stosy ogniw.

## 5.5.2 Warstwa dyfuzyjna (GDL - Gas Diffusion Layer)

Warstwa ta ma dwie główne funkcje: umożliwia przepływ gazów do elektrod oraz transport elektronów. Warstwa ta musi dobrze wiązać się z katalizatorem a jej struktura musi umożliwiać wydajne odprowadzanie wody. Warstwa DLG ma porowatą strukturę o wielkości porów w granicach 4-50 mikronów, jest także bardzo cienka. Jej grubość mieści się w zakresie od 0,25 do 0,40 milimetra [11].

## 5.5.3 Warstwa katalizatora

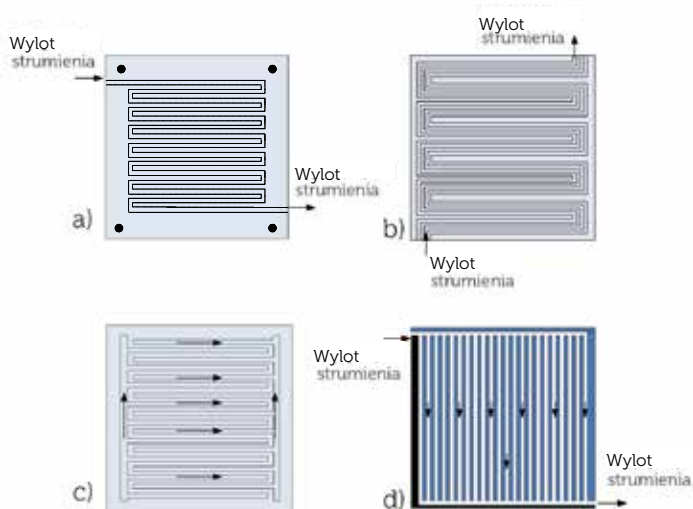
Reakcja ogniwa paliwowego przebiega w warstwie katalizatora. W przestrzeni anodowej katalizatora wodór rozrywany jest na protony i elektrony, a warstwie katodowej katalizatora protony wodorowe łączą się z tlenem tworząc wodę. Jest to często najcieńsza warstwa ogniwa paliwowego (5 do 30 mikrometrów) i jest to najbardziej skomplikowana część ogniwa, ponieważ odpowiada za reakcje chemiczne, w których bierze udział woda i kilka typów gazów. Warstwy katalizatora są zwykle wykonane z porowatego węgla z dodatkiem platyny lub platyny i rutenu.

Reakcje chemiczne przebiegające w warstwie katalizatora są reakcjami egzotermicznymi więc struktura warstwy musi umożliwiać odprowadzenie ciepła z ogniwa. Ciepło może być odprowadzone przez konwekcję w porowatych kanałach, przewodnictwo stałej warstwy katalizatora oraz w trakcie dyfuzji mediów i gazów w płytkach dwubiegunowych. Reakcje kondensacji i parowania w trakcie produkowania przez ogniwo PEM wody, wpływają znacznie na wymianę ciepła. Dlatego synteza wody i przemiany cieplne w ogniwie są ściśle ze sobą powiązane.

## 5.5.4 Płytki dwubiegunowe

Płytki dwubiegunowe odpowiedzialne są za równomierne rozproszanie paliwa oraz transport elektronów do zewnętrznego obwodu. W pojedynczym ogniwie paliwowym nie ma płytek dwubiegunowych (tylko jednostronne płytki przepływowe). W ogniwach paliwowych składających się z, co najmniej, dwóch ogniw występuje przynajmniej jedna płytka bipolarna (przestrzenie przepływu są po obu stronach płytki). Płytki bipolarne pełnią w dwubiegunowych ogniwach wiele funkcji. Są odpowiedzialne za sprawny transport paliwa i utleniacza, oddzielają poszczególne ogniwa, odprowadzają prąd i wodę, utrzymują odpowiednią wilgotność oraz chłodzą ogniwo. Płytki dwubiegunowe posiadają po obu stronach kanały przepływu reagentów. Anoda i katoda kolejnych komórek ułożone są po przeciwległych stronach płytki dwubiegunowej. W płytkach dwubiegunowych mogą występować różne rozwiązania konstrukcyjne: proste jednospiralne, wielospiralne, równoległe oraz ułożone naprzemienne. Materiał konstrukcyjny musi być: kompatybilny z innymi elementami ogniwa, odporny na korozję, tani, powinien posiadać odpowiednią gęstość, przewodność elektryczną, zapewniać odpowiednią dyfuzję gazów oraz nie przepuszczać gazów do stykających się ogniw, mieć odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i przewodność cieplną. Oczywiście należy także utrzymać odpowiedni stosunek jakości do ceny materiału, a ilość połączonych ogniw powinna być zoptymalizowana pod względem oczekiwanej mocy całego układu.

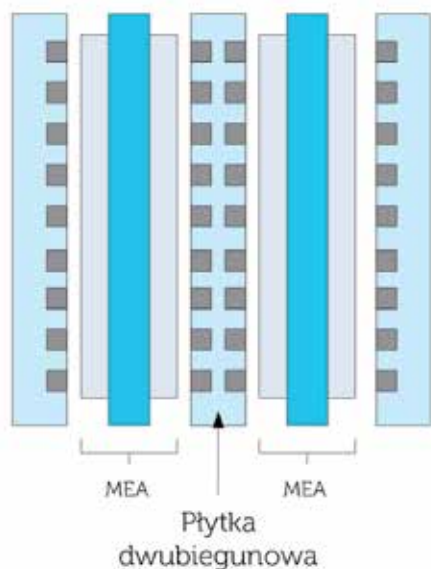
Ilustracja 5-13. (a) Pole przepływu o konstrukcji spiralnej, (b) Pole przepływu o konstrukcji wielospiralnej, (c) Pole przepływu o konstrukcji równoległej, (d) Pole przepływu o konstrukcji naprzemiennej



## 5.6 Konstrukcja i konfiguracja ogniw dwubiegunowych

W tradycyjnych rozwiązaniach technologicznych dwubiegunowych ogniw paliwowych, poszczególne ogniwa połączone są ze sobą szeregowo, a po katodzie jednego ogniwa umieszczona jest anoda kolejnego. Podzespoły elektrodowo membranowe (MEA), uszczelki, płytki dwubiegunowe oraz obudowa są typowymi elementami konstrukcyjnymi każdego z ogniw. Poszczególne ogniwa zazwyczaj są spojone ze sobą. Najczęściej stosowaną konfigurację przedstawiono na Ilustracji 5-14. Poszczególne komórki MEA oddzielone są płytką przepływową umożliwiającą przepływ paliwa i utleniacza. Niezależnie od wielkości ogniwa oraz stosowanego paliwa, jest to najczęściej spotykana konstrukcja. Wydajność ogniwa paliwowego zależna jest od szybkości przepływu substratów reakcji elektrodowych. Nierównomierny przepływ substratów może spowodować zmienną wydajność poszczególnych podzespołów ogniwa. Ważnym elementem funkcjonowania całego zestawu jest równomierne dostarczenie paliwa i odprowadzenie produktów reakcji z poszczególnych komórek paliwowych.

## 5.7 Warunki pracy ogniw

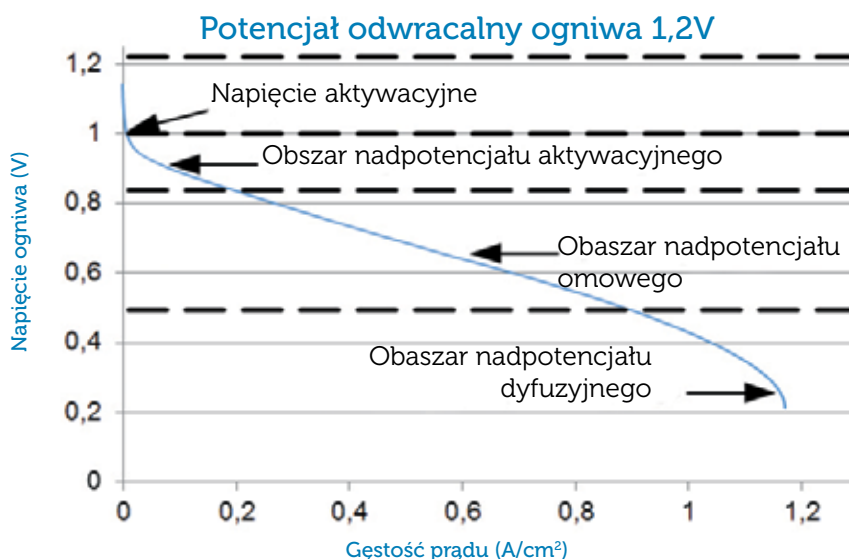


Ilustracja 5.14. Typowe połączenie podzespołów w ogniwie paliwowym MEA (zastaw dwukomórkowy)

Jedną z korzyści wynikających z rozwiązań technologicznych stosowanych w ogniwach paliwowych jest to, iż mogą one pracować w różnych warunkach temperaturowych, przy różnych ciśnieniach i wilgotności. Wiele ogniw paliwowych może pracować w temperaturze pokojowej, a inne można uruchomić w wyższych temperaturach, w konstrukcjach, w których sprawność wzrasta wraz ze wzrostem temperatury pracy ogniwa. Wydajność ogniw paliwowych w trakcie ich funkcjonowania zależy od ciśnienia, temperatury oraz wilgotności. Można ją poprawić (w zależności od rodzaju paliwa oraz rodzaju stosowanego ogniwa) przez podniesienie temperatury, ciśnienia i wilgotności oraz optymalizację innych istotnych elementów konstrukcyjnych. Możliwość, do zwiększenia wydajności ogniwa zależy też od stosowanych rozwiązań technologicznych, wielkości ogniwa oraz od kosztu podzespołów, który często jest decydującym parametrem w procesie optymalizacji.

## 5.8 Krzywe polaryzacyjne

Wyznaczenie krzywej polaryzacji ogniwa paliwowego jest tradycyjną metodą pomiaru jego właściwości. Krzywa polaryzacyjna jest wykresem przedstawiającym zależność potencjału ogniwa od gęstości prądu i omawiana była po raz pierwszy w rozdziale 4. Krzywa polaryzacyjna jest najczęściej stosowaną charakterystyką wykorzystywaną do porównywania ogniw paliwowych. Przedstawia zależność między napięciem i natężeniem ogniwa w różnych warunkach pracy, takich jak temperatura, wilgotność, odprowadzana moc czy szybkość przepływu paliwa/utleniacza. Na Ilustracji 5-15 przedstawiono ważne strefy typowej krzywej polaryzacyjnej ogniwa PEM.



Ilustracja 5-15. Przykład krzywej polaryzacyjnej ogniwa paliwowego PEM

Jak przedstawiono na Ilustracji 5-15, na krzywej polaryzacyjnej wyraźnie widoczne są trzy obszary: (1) obszar nadpotencjału aktywacyjnego, (2) obszar nadpotencjału omowego oraz (3) obszar nadpotencjału dyfuzyjnego (straty te zostały po raz pierwszy opisane w rozdziale 4). W obszarze nadpotencjału aktywacyjnego straty są wysokie wtedy, gdy reakcje elektrochemiczne związane z wytwarzaniem prądu przebiegają powoli. Za straty aktywacyjne odpowiada głównie reaktywność tlenu na katodzie. Jeżeli ogniwo PEM wytwarza dużo prądu, straty aktywacyjne rosną wolniej niż straty omowe. Straty omowe spowodowane są stratami transportu ładunków w elektrolicie, na katalizatorze, w warstwie dyfuzyjnej płytek dwubiegunowych. Nadpotencjał dyfuzyjny wywołany jest niedoborami

w transporcie substratów. Szybkość reakcji elektrochemicznej maleje z powodu braku paliwa lub utleniacza w warstwie katalizatora. Za straty dyfuzyjne odpowiada brak paliwa oraz nadmierna ilość wody w obszarze katodowym. Przy dużych gęstościach prądu ilość wytwarzanej wody jest duża i kanały odpływowe nie są w stanie jej skutecznie odprowadzić z układu. Więcej informacji na temat omawianych strat znajduje się w rozdziale 4.

## 5.9 Podsumowanie

---

Rozdział ten przedstawiał ogniwa paliwowe, które w przyszłości staną się istotną częścią gospodarki dotyczącej energii odnawialnej. Ogniwa paliwowe mogą być wykorzystywane w systemach stacjonarnych, przenośnych oraz w napędzie różnych pojazdów mechanicznych. Istnieje sześć głównych typów ogniw paliwowych: EMFCs, AFCs, PAFCs, SOFCs, MCFCs i DMFCs. Najczęściej używanym ogniwem w urządzeniach przenośnych oraz transporcie jest ogniwo z membraną polimerową (PEM). Ogniwo to zazwyczaj jako paliwo wykorzystuje wodór, ale może także wykorzystywać inne typy paliw, w tym etanol otrzymywany w procesach fermentacyjnych biomasy. Ogniwa paliwowe składają się z pięciu głównych warstw: dwóch warstw umożliwiających dyfuzję gazów, dwóch warstw katalizatora oraz elektrolitu. Warstwy umożliwiające dyfuzję gazów są wykonane z porowatego węglowego przewodnika. Warstwy katalizatora zbudowane są z mieszaniny porowatego węgla i platyny. Rodzaj elektrolitu wpływa na właściwości ogniwa takie, jak: reakcje chemiczne w ogniwie, temperatura pracy, dobór materiałów i rozwiązań konstrukcyjnych związanych ze sposobem łączenia pojedynczych komórek w zespoły. Różnice te wpływają na listę wad i zalet omawianych tu różnych typów ogniw paliwowych. Każde z omawianych ogniw może być stosowane do konstruowania hybrydowych systemów energetycznych. Panele słoneczne, turbiny wiatrowe, elektrolizery i ogniwa paliwowe mogą tworzyć idealny hybrydowy system energetyczny omówiony w sekcjach 2-4 i 6-7.