



FCHg!

**Discover
the energy
of hydrogen**

Grzegorz Karwasz

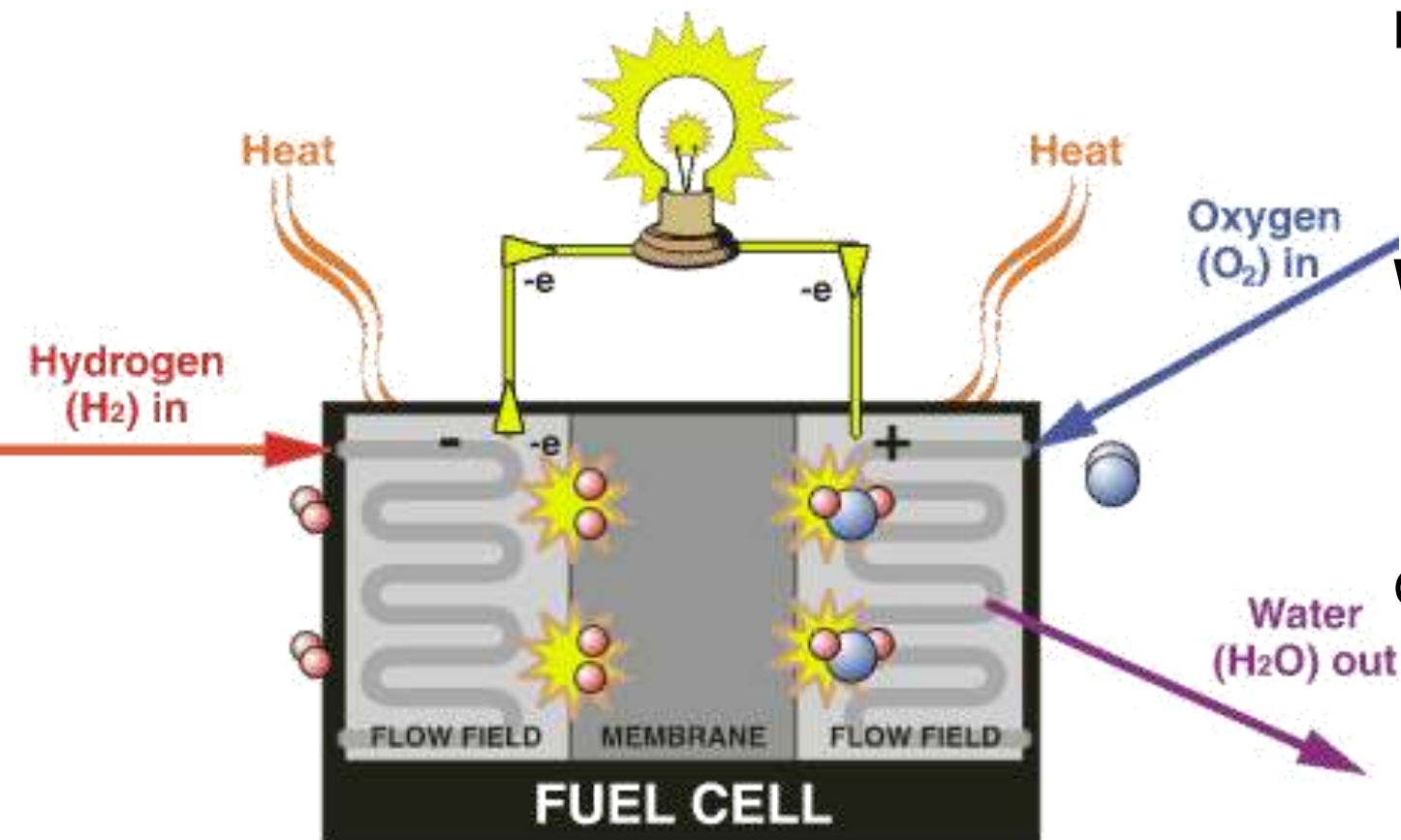
Kamil Fedus

Uniwersytet Mikołaja Kopernika

Materiały dydaktyczne: szkoła ponadpodstawowa

Część IV: Wodorowe ogniwo paliwowe

Wodorowe ogniwo paliwowe



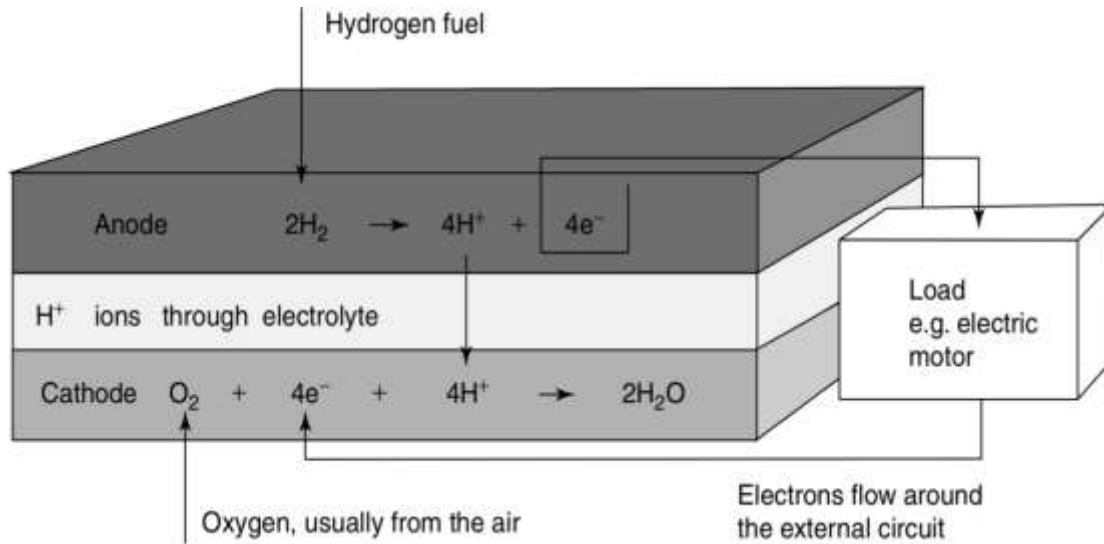
Krótko mówiąc, ogniwo paliwowe to stos Volty, w którym zamiast dwóch metali (takich jak Zn i Cu) stosuje się pierwiastki gazowe (na przykład wodór i tlen).

Wodorowe ogniwo paliwowe działa na zasadzie *odwróconej* elektrolizy: podczas elektrolizy dostarczamy prąd i wytwarzamy dwa gazy, w ogniwie paliwowym tlen i wodór łączą się, **dając prąd elektryczny**.

Główną zaletą ogniw paliwowych jest ich wysoka wydajność: o ile bezpośrednio spalanie wodoru (w tlenie) dałoby wydajność około 30%, **ogniwa paliwowe mogą osiągnąć 80%**.

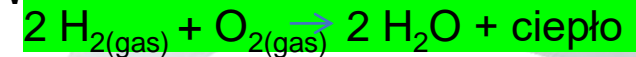
Wreszcie proces jest **czysty i cichy**: woda jest **jedynym** produktem ubocznym.

Wodorowe ogniwo paliwowe - definicja i zasada działania



Ogniwo paliwowe z definicji jest ogniwem elektrycznym, które w przeciwieństwie do akumulatorów, może być stale zasilane paliwem, dzięki czemu moc wyjściowa energii elektrycznej jest utrzymywana na czas nieokreślony.

Ogniwo paliwowe przekształca wodór lub paliwa zawierające wodór, bezpośrednio w energię elektryczną i ciepło poprzez elektrochemiczną reakcję wodoru i tlenu w wodę. Proces polega na elektrolizie w odwrotnej kolejności:



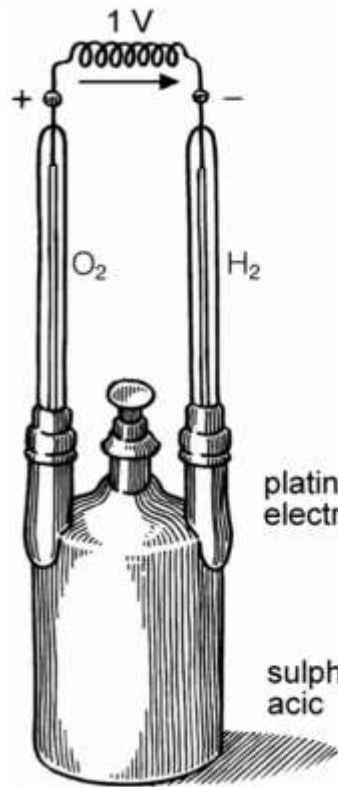
Ponieważ wodór i gazy tlenowe są elektrochemicznie przekształcane w wodę, ogniwa paliwowe mają wiele zalet w stosunku do silników cieplnych. Należą do nich: wysoka wydajność, cicha praca, nie ma emisji zanieczyszczeń. Jeśli wodór jest wytwarzany z odnawialnych źródeł energii, wówczas wytwarzana energia elektryczna może być naprawdę zrównoważona.

J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons (2000)

B. Cook, *An Introduction to Fuel Cells and Hydrogen Technology*, Engineering Science and Education Journal 11 (6): 205 - 216 · (2003)

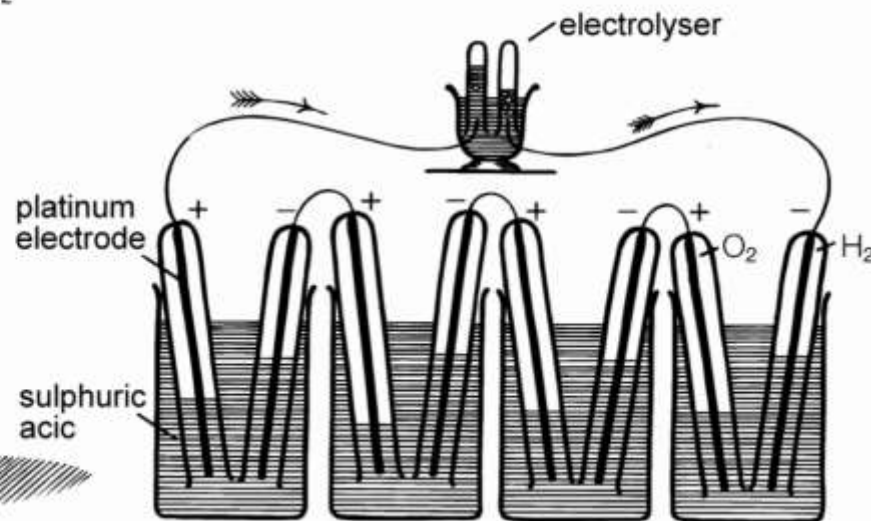


„Bateria gazowa“ – pierwsze ogniwo paliwowe



Sir William Grove

https://pl.wikipedia.org/wiki/William_Grove#/media/Plik:William_Robert_Grove.jpg

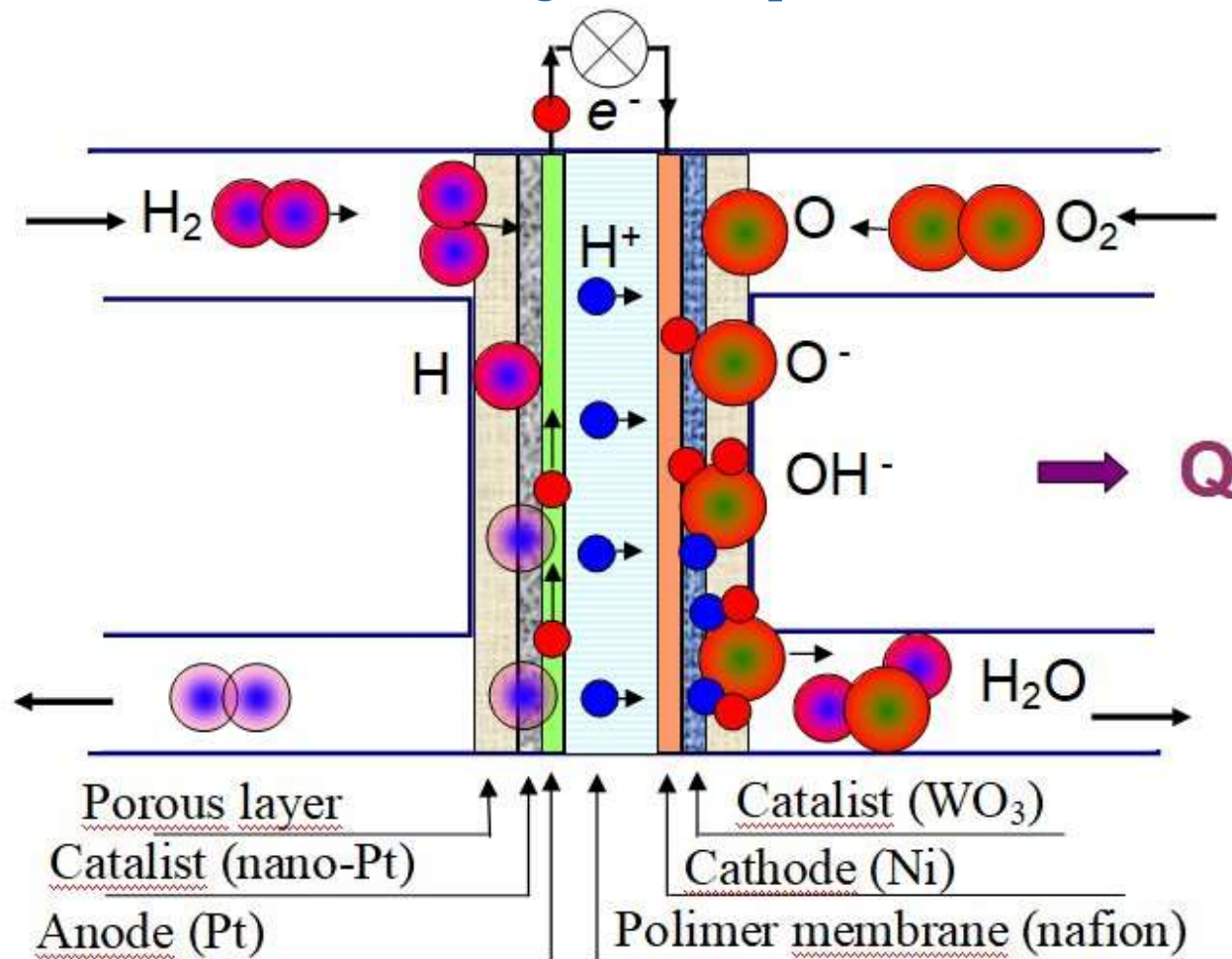


Grove's 'gas battery' (1839) produced a voltage of about 1 volt, shown left. Grove's 'gas chain' powering an electrolyzer (1842), shown right.

Sir William Grove (1811–96), brytyjski prawnik (i naukowiec amator) opracował pierwsze ogniwo paliwowe w 1839 r. Zasada została odkryta przypadkowo podczas eksperymentu elektrolizy. Kiedy Grove odłączył akumulator od elektrolizera i połączył obie elektrody razem, zauważył prąd płynący w przeciwnym kierunku, zużywający gazy wodoru i tlenu. Jego bateria gazowa składała się z elektrod platynowych umieszczonych w probówkach wodoru i tlenu zanurzonych w kąpeli z rozcieńczonym kwasem siarkowym. Generował napięcia o wartości około jednego wolta.

W 1842 r. Grove połączył kilka baterii gazowych szeregowo, tworząc „łańcuch gazowy”. Używał energii elektrycznej wytwarzanej z łańcucha gazowego do zasilania elektrolizera, dzieląc wodę na H i O. Jednak z powodu problemów związanych z korozją elektrod i niestabilnością materiałów ogniwo Grove'a nie było praktyczne. W rezultacie przez wiele lat prowadzono niewiele badań związanych z rozwojem ogniwo paliwowych, aż do połowy XX wieku.

Wodorowe ogniwo paliwowe - schemat



By bleached symbols we show „ghosts” of H₂ molecules:
H₂ disappeared, disintegrating into protons and electrons

Podobnie jak praktyczne zastosowania ogniw PV, również budowa wodorowego ogniwa paliwowego jest wielowarstwowa i dość złożona.

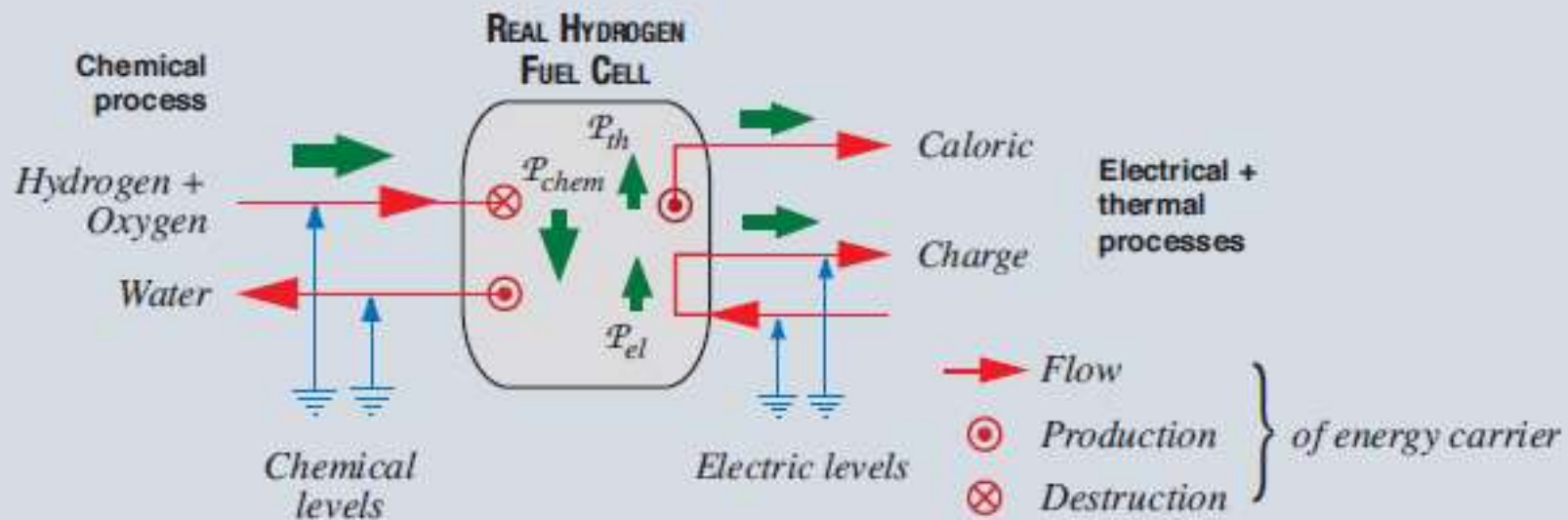
Kilka procesów musi być zachowane:

1. Wodór i tlen muszą dyfundować w kierunku elektrod (muszą zostać przechwycone przez jakąś porowatą warstwę)
2. Wodór i tlen muszą dysocjować na atomy, proces wymagający w fazie gazowej sporo energii; w ogniwie paliwowym proces ten musi być katalizowany
3. Protony (H⁺) z wodoru muszą być wychwytywane przez membranę (nafion) i transportowane w kierunku katody; taka jonizacja $H \rightarrow H^+ + e^-$ w fazie gazowej ponownie wymagałaby energii
4. Elektrony pozostawione po jonizacji H muszą być transportowane (w warstwie metalowej) do zewnętrznego obwodu elektrycznego.
5. Po stronie tlenu muszą wystąpić podobne procesy.

Wodorowe ogniwo paliwowe: energetyka

➤ T Real hydrogen fuel cells

A real (hydrogen) fuel cell is fed with hydrogen and oxygen. Their reaction drives an electric and a thermal process in parallel.

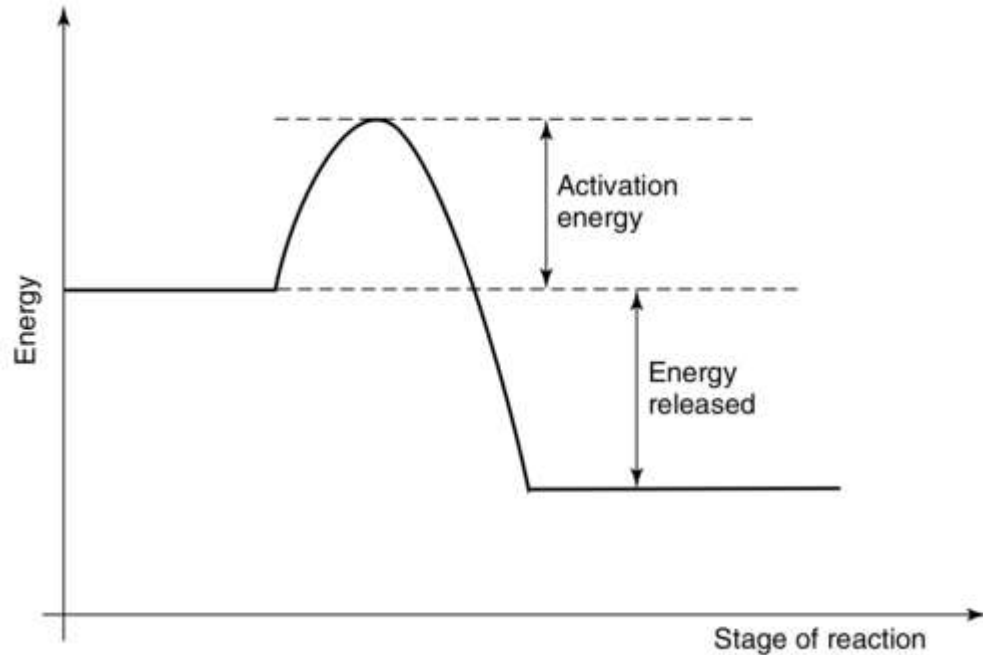


Tworzenie H_2O z H_2 i O_2 w fazie gazowej jest endotermiczne, tj. wytwarza się ciepło. Podobnie jest w ogniwie paliwowym, nawet jeśli ogólna wydajność jest wyższa (80%), tj. ilość wytwarzanego ciepła jest mniejsza.

Schemat pokazuje klucz procesu FC: energia chemiczna przekształca się w prąd elektryczny (przepływ ładunku elektrycznego) i odpływ ciepła.

Wodorowe ogniwo paliwowe w szczegółach

Co ogranicza prąd?



Różnica między szczytem energii aktywacji a punktem końcowym reakcji wyjaśnia również ciepło wytwarzane w ogniwach paliwowych: potencjał elektryczny pochodzi z różnicy między poziomami wejścia i wyjścia, a nadwyżka oddaje ciepło.

Na anodzie wodór reaguje, uwalniając energię. Jednak tylko dlatego, że energia jest uwalniana, nie oznacza to, że reakcja przebiega w nieograniczonym tempie. Aby zainicjować reakcję, należy dostarczyć „energię aktywacji”, aby pokonać „wzgórze energii”. Jeśli prawdopodobieństwo, że cząsteczka będzie miała wystarczającą energię, jest niskie, wówczas reakcja będzie przebiegać powoli. Z wyjątkiem bardzo wysokich temperatur tak rzeczywiście jest w przypadku reakcji na ogniwa paliwowe.

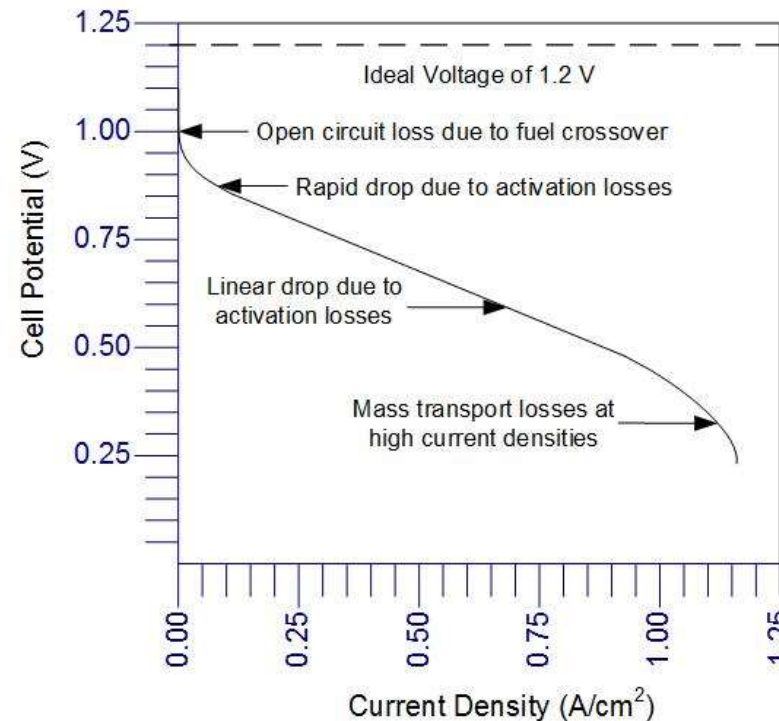
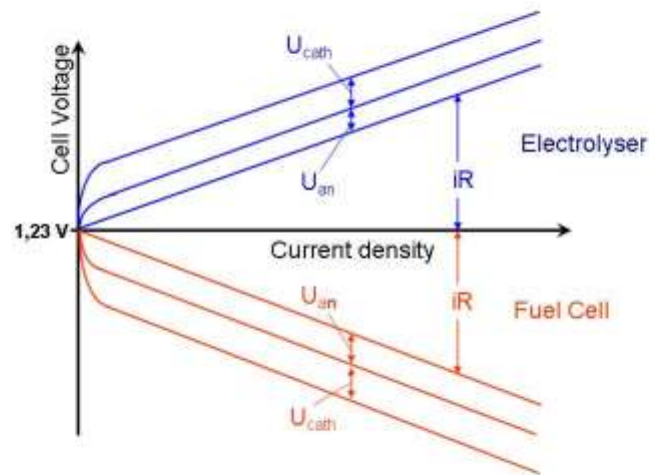
Trzy główne sposoby radzenia sobie z powolnymi reakcjami to:

- zastosowanie katalizatorów,
- podniesienie temperatury,
- zwiększenie obszaru elektrody.

Pierwsze dwa można zastosować do dowolnej reakcji chemicznej. Jednak trzeci jest szczególny dla ogniw paliwowych i jest bardzo ważny.

Wodorowe ogniwo paliwowe w szczegółach

Co ogranicza napięcie?



Energia elektryczna z FC jest ograniczona nie tylko konstrukcją, ale także podstawami procesów fizycznych i chemicznych. Podobnie jak w elektrolizie potrzebny potencjał teoretyczny wynosi 1,23 V, ale w praktyce wymagany jest ułamek wolta większy [patrz eksperyment], podobnie w ogniwach paliwowych: uzyskane napięcie nigdy nie jest wyższe niż 1,0 V [patrz eksperyment]. Jest to pewna analogia do napięcia polaryzacji w ogniwach PV.

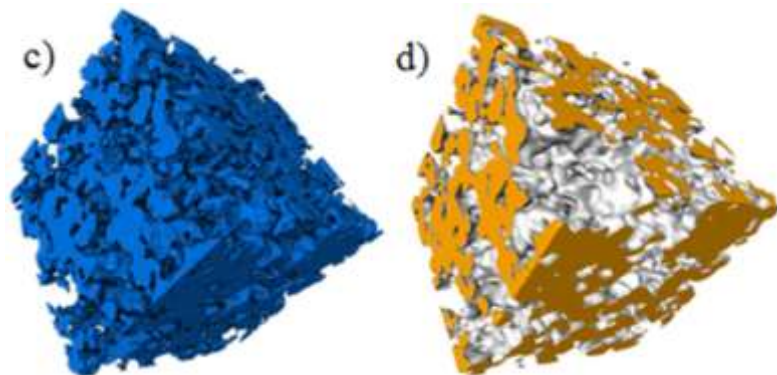
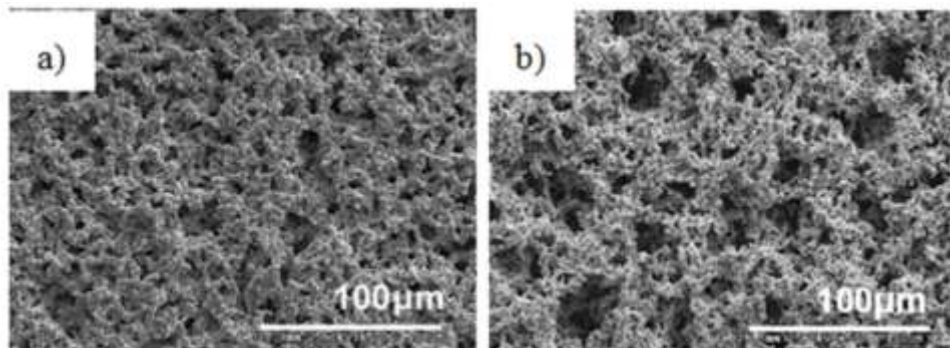
Następnie, jak w każdym obwodzie elektrycznym, obciążenie zewnętrzne obniża dostarczany potencjał.

W „normalnych” bateriach nazwalibyśmy to oporem wewnętrznym, patrz prawy panel.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellenverband/ <https://www.fuelcellstore.com/blog-section/polarization-curves>

Wodorowe ogniwo paliwowe w szczegółach

Porowate elektrody



(a): SEM image of the anode.
(b): SEM image of the cathode.
(c): 3D micro-computer tomography (CT) image of the cathode.
(d): 3D vector-like model of the cathode microstructure based on micro-CT image

T. Wejrzanowski et al., Journal of Power Technologies 96 (3) (2016) 178–182

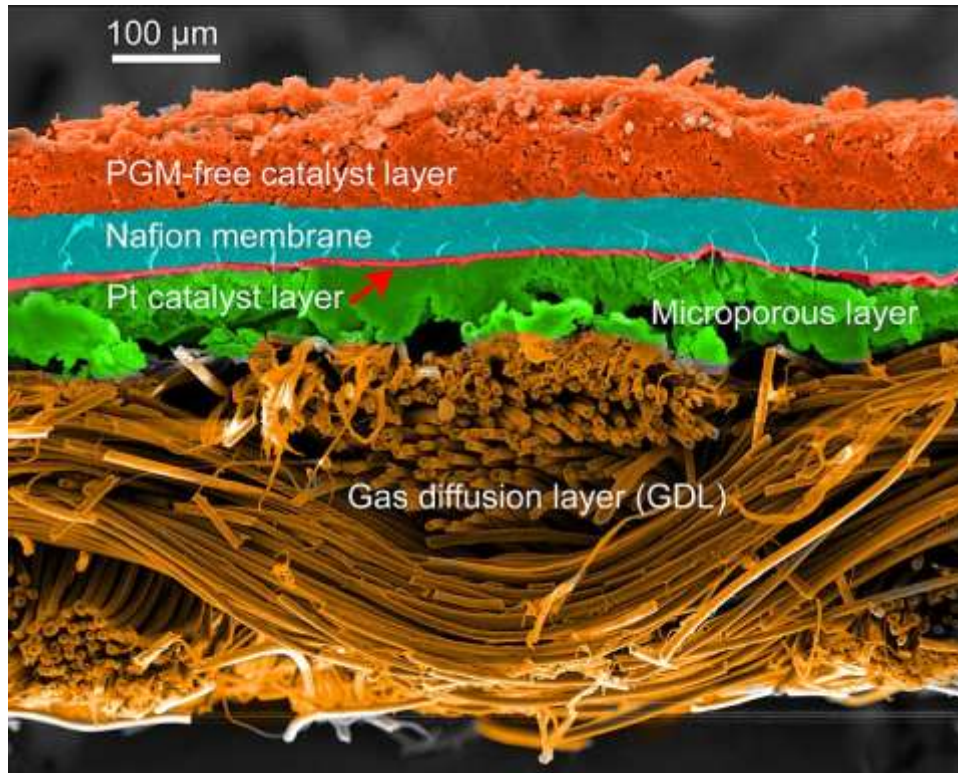
Niski „obszar kontaktu” między gazem, elektrodą i elektrolitem jest główną przyczyną małego prądu. Aby rozwiązać ten problem, struktura elektrody jest porowata, tak że zarówno elektrolit z jednej strony, jak i gaz z drugiej strony mogą go przeniknąć. Ma to zapewnić maksymalny możliwy kontakt.

Nowoczesne elektrody do ogniw paliwowych mają mikrostrukturę, która daje im pola powierzchni, które mogą być setki, a nawet tysiące razy większe niż ich powierzchnia „długość × szerokość”. Mikrostrukturalna konstrukcja i produkcja elektrody do ogniw paliwowych jest zatem bardzo ważnym zagadnieniem dla praktycznych ogniw paliwowych. Oprócz tych względów dotyczących powierzchni, elektrody mogą wymagać włączenia katalizatora i wytrzymania wysokich temperatur w środowisku korozyjnym.

J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons (2000)

Wodorowe ogniwo paliwowe w szczegółach

Katalizatory



Transversal section of the FC central assembly (i.e. membrane) in false colours. Source: Wikipedia

Na elektrodach musi zachodzić kilka procesów:

Na anodzie (tj. ujemnym biegunie akumulatora):

1. Dysocjacja cząsteczek H_2 na atomy $H_2 \rightarrow H + H$
2. Jonizacja atomów wodoru $H \rightarrow H^+$ (proton) + e^-

Na katodzie:

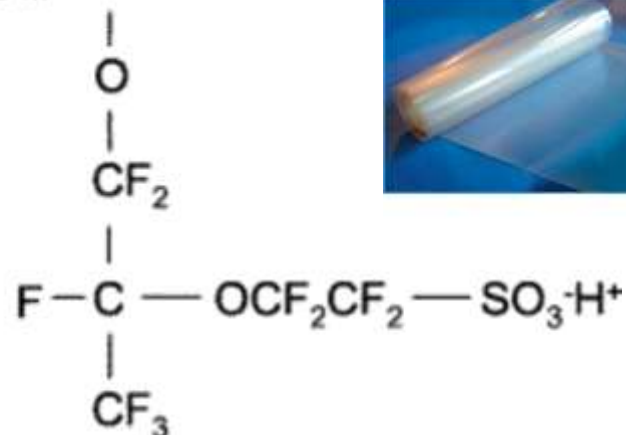
1. Wychwytywanie protonu i elektronu przez atomy tlenu
 $O + H^+ + e^- \rightarrow OH$
2. Dołączenie drugiej pary H^+ i e^- w celu wytworzenia H_2O

Ponieważ reakcje na katodzie są egzotermiczne (uwalnia energię), reakcja na anodzie wymaga energii. W fazie gazowej wymagana energia byłaby dość duża - kilka eV. W fazie ciekłej lub w reakcjach jonowych energie są niższe, tak jak w stosie Volty. Teraz katalizator może działać.

Platyna o nanostrukturze (czarna) jest najbardziej wszechstronnym katalizatorem. Niestety, również dość droga.

Wodorowe ogniwo paliwowe w szczególach

Membrana wymiany protonów

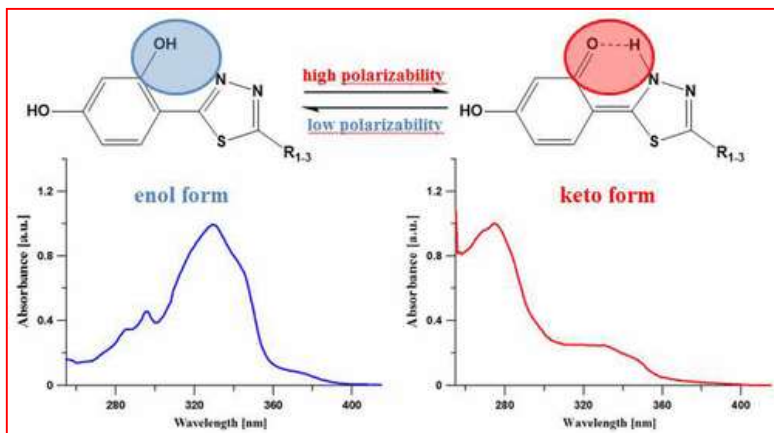


O ile koloidalny katalizator platynowy jest drogi, kluczowym elementem ogniwa wodorowego o niskiej temperaturze jest specjalna membrana, która zapobiega mieszaniu się gazów, nie przewodzi elektronów, ale transportuje protony.

Pokazano tutaj strukturę chemiczną: jest to rodzaj fluorowanego polimeru, takiego jak „teflon” (TM DuPont), ale zawiera dodatkowo grupę kwasu sulfonowego. Czy grupa ta umożliwia „przeskakiwanie” H^+ z jednego łańcucha polimeru do drugiego?

Skakanie protonów jest dość powszechne w chemii. W cząsteczce poniżej środowisko zewnętrzne (rozpuszczalnik) może indukować transfer protonu między dwiema sąsiednimi grupami funkcyjnymi i w ten sposób zmieniać charakter chemiczny (i kolor) cząsteczki.

Wreszcie rekiny używają przedniego „radaru” do wykrywania słabych sygnałów elektrycznych od przestraszonej ryby ukrytej w piasku. Radar jest niezwykle wydajny, ponieważ protony w specjalnym żelu są nośnikami ładunku. W ogniwach paliwowych?



Source: Wikipedia / A. Matwijczuk, ..., G. Karwasz, M. Gagoś, J. Fluorescence (2017)

<http://physicsworld.com/cws/article/news/2016/may/23/protons-swim-with-ease-through-shark-jelly>

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246.

The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.



Produkcja i magazynowanie wodoru

I principali sistemi utilizzati oggi per l'estrazione dell'idrogeno sono:

- **Steam Reforming (SR):** con il problema del confinamento di CO e CO₂
- **Pirolisi del metano:** produzione di idrogeno con formazione di carbonio in forma di cenere
- **Elettrolisi:** ancora costosa per l'alto consumo di energia elettrica, ma promette rinnovabili quali solare, eolico, geotermico, ecc...;
- **Water splitting diretto:** necessita di altissime temperature (3500 K);
- **Processi termochimici:** non ancora competitivi;
- **Biomasse**



Jednym z głównych problemów w praktycznym wdrażaniu mobilności opartej na wodorze jest magazynowanie gazu.

Najprostszym sposobem byłby zbiornik ciśnieniowy, ale jak widać na rysunku, zajmuje on dużo miejsca.

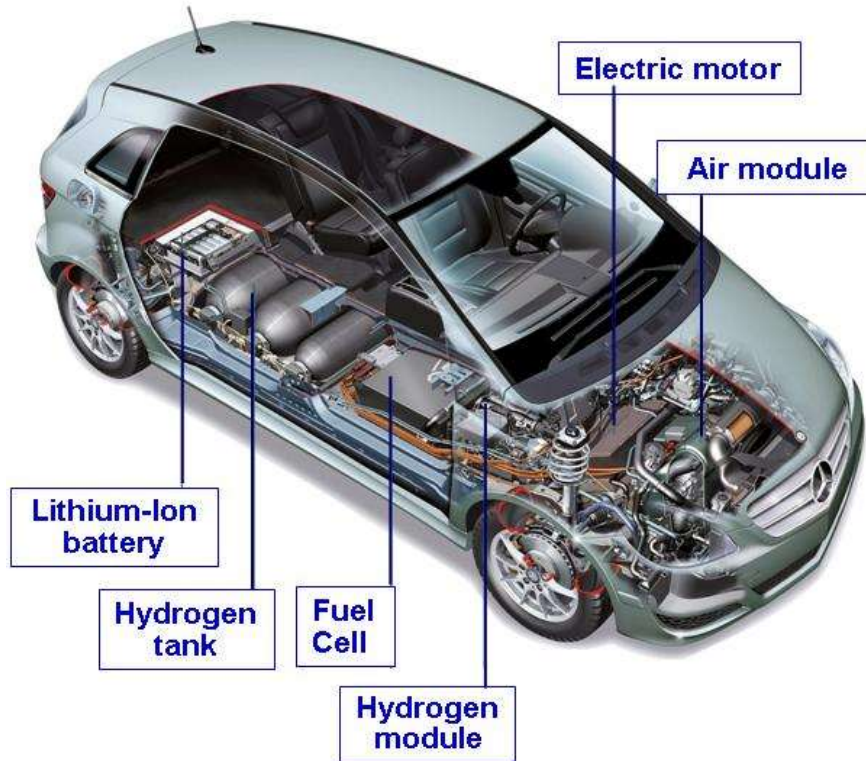
H₂ można również skroplić: powoduje to dodatkowe problemy z izolacją kriogeniczną itp.

H₂ może być wychwytywany przez coś w rodzaju chemicznych gąbek: nanostrukturalnych metali (Mg, LaNi); problemem jest uwolnienie gazu w razie potrzeby (na przykład, gdy samochód przyspiesza).

Trwają prace naukowe i techniczne.

Od prototypu...

Fuel Cell vehicle Mercedes-Benz B-Class



Essential Facts

- 1) Vehicle is constructed, fabricated and approved under serial conditions.
- 2) It was tested by a turn of 125 days around the world with 30.000km

Start of serial production of Fuel-Cell cars at Daimler in 2017



Najwięksi producenci samochodów rozpoczęli praktyczne wdrożenia wodorowych ogniw paliwowych.

Problemy techniczne są liczne: od magazynowania wodoru, swobodnego dostarczania wodoru do ogniwa paliwowego, trwałości samego ogniwa, całego systemu kontroli i bezpieczeństwa, silników elektrycznych i „buforowych” akumulatorów takich jak baterie Volty.

Mercedes-Benz opracował prototyp w 2017 roku, ale wciąż nie jest dostępny na rynku.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

Samochód napędzany wodorem



Toyota Mirai

Ogniwo wodorowe z litego polimeru, silnik elektryczny 150 KM.

Zbiornik wodoru 37 l, @ 70 atm. ciśnienie, czas napełniania 5 minut.

Zasięg - 300 mil

Przyspieszenie 0–60 km/h - 9 sekund

Może być Twój, za 389 \$ / miesiąc przez 36 miesięcy [leasing] lub 58.500 \$ (tylko).

<https://ssl.toyota.com/mirai/fcv.html>



This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246. The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Sieć „dobrej woli”

„Phileas-Bus“ in Cologne
in daily use in public traffic



Source: HyCologne -Wasserstoff
Region Rheinland

Silniki wysokopiężne w autobusach wytwarzają nie tylko CO₂, ale także dość często ogromne ilości nanocząsteczek podobnych do węgla, które są rakotwórcze. Są one powszechnie klasyfikowane jako PM10, ale są znacznie bardziej niebezpieczne niż zwykły (podobny do krzemionki) pył.

Autobus wodorowy w Kolonii jest teraz 2-3 razy droższy niż tradycyjne autobusy, ale tak dzieje się zawsze z nowymi technologiami.

Photo GK, this time not in Poland



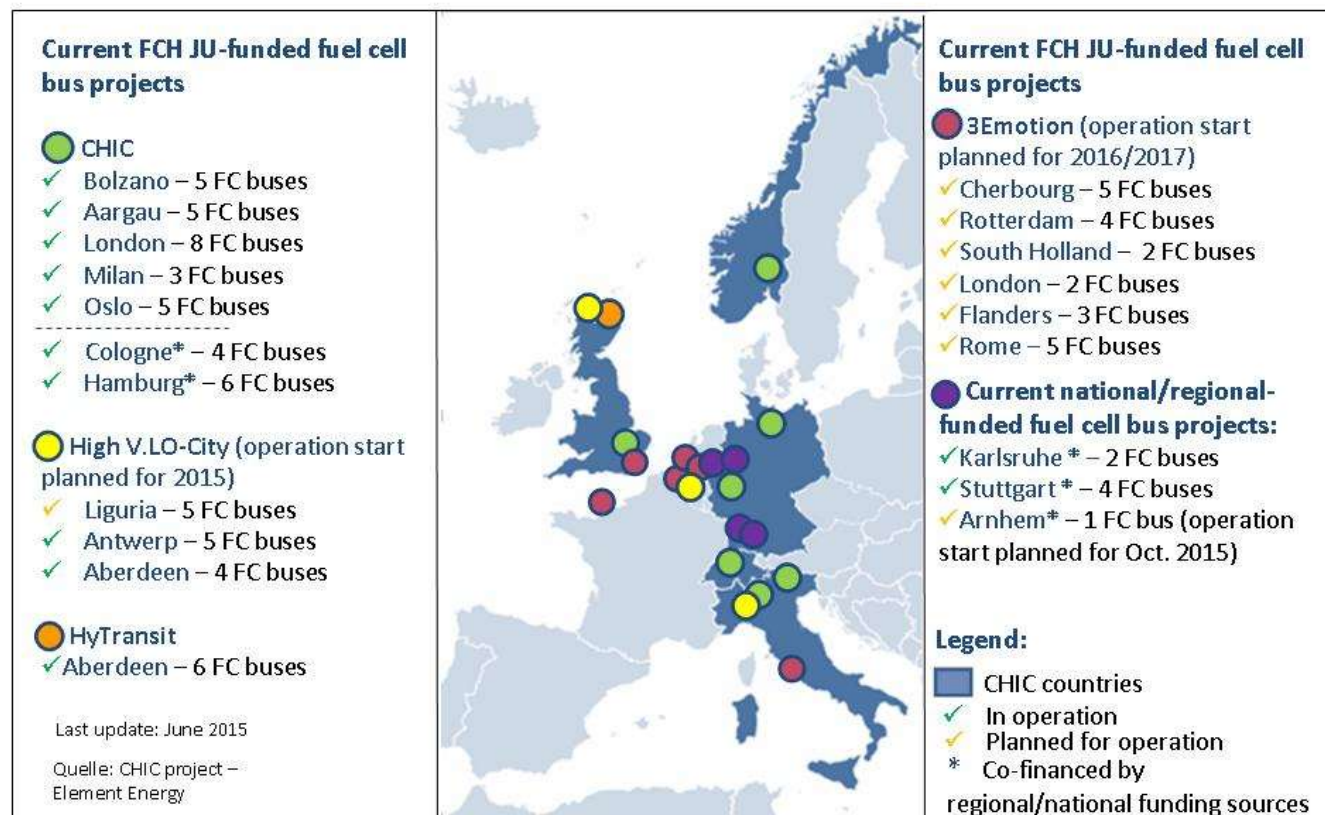
Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband
G. Karwasz worked as expert for Provincia Autonoma of Trento, in subject of air pollution.

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246. The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.



Sieć „dobrej woli”

Status: 83 FC Buses in Europe



Problem zanieczyszczenia miast jest pilny w całej Europie (patrz następny slajd dla Polski).

Gęsta urbanizacja, specyfika krajobrazu, warunki techniczne samochodów itp. powodują, że w wielu aglomeracjach europejskich jakość powietrza jest poniżej dopuszczalnych limitów.

Na tym etapie wszelkie próby usunięcia spalania benzyny są mile widziane, a koszty nie są priorytetem.

Cała sieć krajów postanowiła przetestować autobusy napędzane wodorem, od Norwegii po Włochy. Teraz także Polska.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

Eksport smogu miejskiego

FOCUS.pl

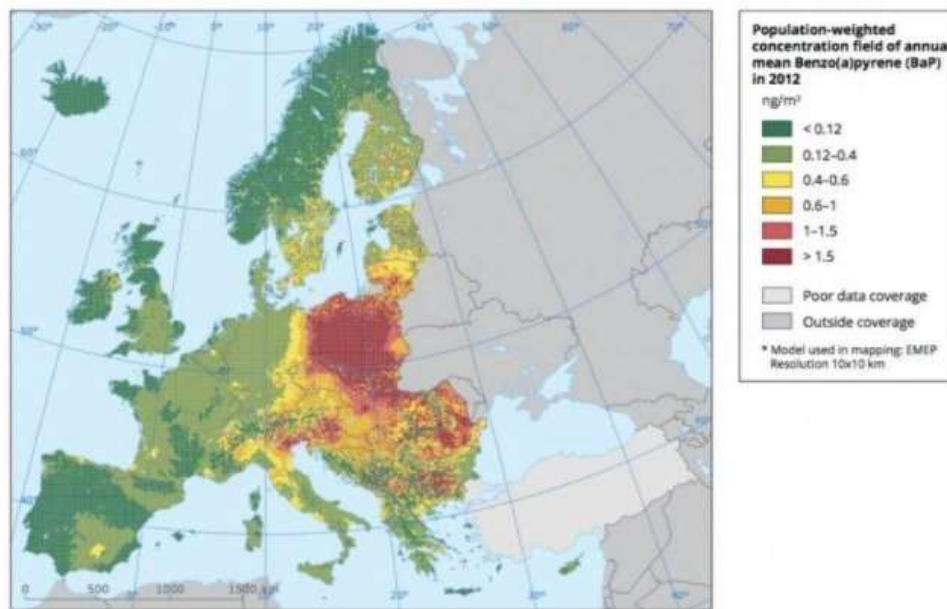


1/2



„Polska w czołówce krajów zanieczyszczających powietrze w Europie”

Map 10.1 Population-weighted concentration field of annual mean BaP in 2012



Źródło: Komisja Europejska. Dane z 2012 roku

Polska na czele krajów zanieczyszczających powietrze w Unii Europejskiej

1/2. Polska na czele krajów zanieczyszczających powietrze w Unii Europejskiej

Stężenie benzopirenów w powietrzu



Mapa pokazuje stężenia benzopirenu (rakotwórczego) pochodzącego ze spalania węgla.

Polska nie tylko produkuje ogromną ilość benzopirenu (średnie stężenie dziesięć razy powyżej dopuszczalnego limitu), ale także „eksportuje” go swobodnie do sąsiadów.

Na statkach...

The first fuel cell passenger ship
in Hamburg



72,500 kg of CO₂
1000 kg of NO_x
220 kg of SO_x
40 kg of particles
will **not** be emitted per year!



Source: Alster Touristik GmbH

Statki używają bardzo mocnych silników Diesla, które są szczególnie zanieczyszczające. Nie odczuwa się tego zanieczyszczenia na wodzie. Jednak zdjęcia satelitarne pokazują ślady tras którymi przepływały statki, w postaci chmur nad otwartym oceanem.

Silniki wysokopiętne wytwarzają również ogromne ilości gazów, które będąc poliatomowe, powodują długotrwałe (270 lat w przypadku N₂O) globalne ocieplenie. Z kolei NO₂ przyczynia się do powstania ozonu troposferycznego, który jest rakotwórczy.

SO₂ jest silnie żrący: jego emisja na półkuli północnej „złagodziła” efekt globalnego ocieplenia w połowie XX wieku.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246. The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.



Nawet w samolotach...

Fuel cells as APU's in Airplanes

Example of a typical A30X application: F/C to replace APU

Benefits with a Multifunctional Fuel Cell System



Fuel cell technologies and H2 can make Aircraft systems simpler

A number of applications are under study: an airplane can be a very far future vision, but compared to the cost of detailed projecting, a *vision* is low-cost research.

Samoloty, zwłaszcza wojskowe, najprawdopodobniej jako ostatnie porzucą benzynę, ale ogromna ilość ruchu pasażerskiego zmusza producentów samolotów do poważnego rozważenia wodoru jako paliwa.

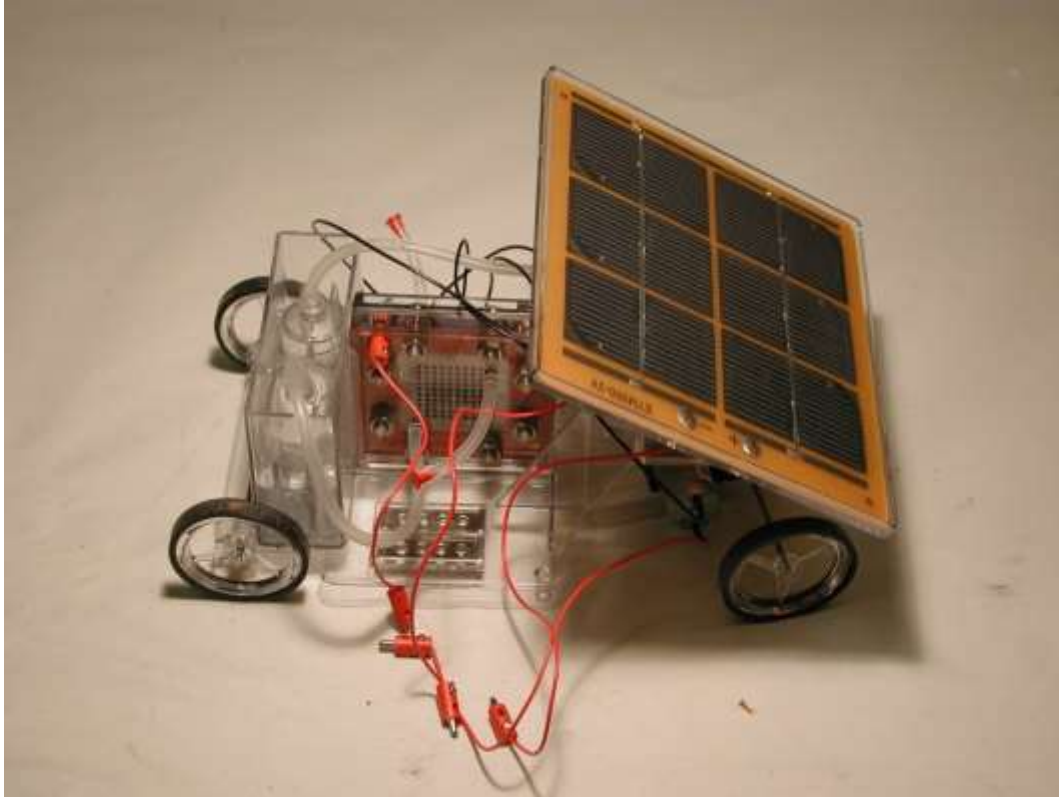
I prawdopodobnie dość bliskie jest zastosowanie ogniw paliwowych jako generatorów prądu elektrycznego w samolotach (tutaj Airbus A30X).

Z drugiej strony technologie FC wystartowały, gdy były wykorzystywane w lotach Apollo.

Courtesy: Dr Johannes Töpler, Deutscher Wasserstoff-und Brennstoffzellenverband

This project has received funding from the Fuel Cells and Hydrogen 2 Joint Undertaking (JU) under grant agreement No 826246. The JU receives support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme and Italy, Denmark, Poland, Germany, Switzerland.

Samochód napędzany wodą: dydaktyka



Wszyscy (może z wyjątkiem polityków, ale także tylko wtedy, gdy noszą krawat), jesteśmy świadomi globalnego ocieplenia, lokalnego zanieczyszczenia powietrza i problemów ekonomicznych (w tym zależności politycznych) związanych z używaniem benzyny.

Dydaktycznie ten model, który pochodzi z „Kosmosu i Tamizy”, robi wrażenie: podczas wykładu wykładowca mówi „teraz napełniamy go czystą wodą”. Napełniając z butelki z wodą (pamiętaj, że musi to być woda destylowana).

Nie zapomnij także lampy na pulpicie wykładowym, najwyraźniej do czytania. I trzymaj samochód pod tą lampą. Gdy tylko zauważysz, że wytwarzana jest wystarczająca ilość wodoru i tlenu, zrób niezbędne połączenie i odjedź samochodem z sali.

Efekt jest zdumiewający.

Experience of author from a public lecture in Trento, Italy, 2003

1. Hydrogen is a renewable fuel.
2. Burning hydrogen, or using it in fuel cells, only produces water.
3. Hydrogen working in fuel cells is potentially highly efficient.

Istnieją co najmniej trzy argumenty za technologią ogniw paliwowych i technologii wodorowych (FCH-T): Obecnie stosowane paliwa są w większości nieodnawialne. Węgiel, ropa naftowa i gaz ziemny zostały już dawno ułożone w skorupie ziemskiej i po zużyciu nie wrócą.

Spalanie zwykłych paliw tworzy substancje, które na kilka sposobów szkodzą środowisku. Na przykład zanieczyszczają powietrze, którym oddychamy i wodę, którą pijemy. Co najważniejsze, dwutlenek węgla wytwarzany przez spalanie węgla, ropy naftowej i gazu ziemnego powoduje, że nasza planeta jest cieplejsza w tempie, który będzie nie do przyjęcia dla przyszłych pokoleń - i nie powinien być dla nas akceptowalny.

Z fizycznego i technicznego punktu widzenia spalanie paliw jest marnotrawstwem - wytwarzanie ciepła nie jest tym, co powinniśmy robić. Istnieją lepsze sposoby, przynajmniej teoretycznie, z podstawowej perspektywy naukowej i inżynierskiej, na stosowanie paliw.

Debata dla uczniów

Znajdź jak najwięcej praktycznych zastosowań (lub prototypów zastosowań) wodorowych ogniw paliwowych.

Przynieś na następną lekcję różne kawałki folii polimerowych: sprawdź ich grubość i chropowatość powierzchni. Porównaj z folią nafion (od nauczyciela).

Zobacz osobną prezentację z eksperymentami z ogniwami paliwowymi.

