

NEW SYSTEMS OF THE TRANSFORMATION OF THE ENERGY IN MOTOR USES WITH THE APPLICATION OF FUEL CELLS

Antoni Jankowski

Institute of Aeronautics

Al. Krakowska 110/114, 02-256 Warszawa, Poland

tel., +48 22 8460011, fax, +48 22 8464432

e-mail, ajank@ilot.edu.pl

Barbara Jankowska

Institute of Aeronautics

Al. Krakowska 110/114, 02-256 Warszawa, Poland

tel., +48 22 8460011, fax, +48 22 8464432

e-mail, ajank@ilot.edu.pl

Marcin Ślęzak

Motor Transport Institute

ul. Jagiellońska 80, 03-301 Warszawa, Poland

tel., +48 22 6753058, fax, +48 22 8110906

e-mail, marcin.slezak@its.waw.pl

Abstract

Fuel cells can in nearer than it's in general gives futures to find the use in transportation of both cars, as and sea- or air-. Can be a basic drive on account the high actual efficiency, the low of the issue of pollutants, possibilities of the usage clean hydrogen as the carrier of the energy, as well as of other fuels from which hydrogen perhaps to be produced finally reforming of internal. The efficiency of fuel cells is out and away higher, than the efficiency of combustion engines, because fuel cells are not limited an efficiency of the Carnot's cycle. Thus the efficiency of fuel cells can accomplish the maximum value of 70-80 % (inclusive of into this utilization of the heat energy), while the efficiency of combustion engines hardly arrives of 50%, at the heat utilization. One essential feature of fuel cell - the greatest efficiency conditioned of not large loads creates the most profitable situation of uses of fuel cell in car vehicles. In the article are presented the different kind of the fuel cells with the special attention on links low-temperature and high-temperature. Besides for the creature of the activity one introduced {one represented} six basic kinds of fuel cells. On the ground current state the knowledge one can suppose that to the year of 2050 will be exclusively operated car vehicles on fuel cells in US. The production of combustion engines to these vehicles will end 10 years earlier. The special attention was turned {was paid back} on the novel kind of fuel cell about the zero- time of the start and the e energy storage during applying of the brake.

NOWE SYSTEMY PRZEKSZTAŁCANIA ENERGII W ZASTOSOWANIACH MOTORYZACYJNYCH Z ZASTOSOWANIEM OGNIW PALIWOWYCH

Streszczenie

Ogniwa paliwowe mogą w bliższej niż się na ogół wydaje przyszłości znaleźć zastosowanie w środkach transportu zarówno samochodowego, jak i morskiego czy lotniczego. Mogą być podstawowym napędem z

powodu wysokiej sprawności ogólnej, niskiego poziomu emisji zanieczyszczeń, możliwości stosowania czystego wodoru jako nośnika energii, jak również innych paliw, z których wodór może być produkowany w rezultacie reformingu wewnętrznego. Sprawność ogniwi paliwowych jest o wiele wyższa, niż sprawność silników spalinowych, ponieważ ogniwa nie są ograniczone sprawnością cyklu Carnota. Tak więc sprawność ogniwi paliwowych może osiągać wartość maksymalną 70-80% (wliczając w to wykorzystanie energii cieplnej), podczas gdy sprawność silników spalinowych z trudnością dochodzi do 50%, przy wykorzystaniu ciepła odpadowego. Jedną istotną cechą ogniwi paliwowych - największą sprawność w warunkach niewielkich obciążeń stwarza najbardziej korzystną sytuację zastosowań ogniwi paliwowych w pojazdach samochodowych. W artykule zaprezentowano różnego rodzaju ogniwa paliwowe ze szczególnym podziałem na ogniwa niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe. Ponadto ze względu na istotę działania przedstawiono sześć podstawowych rodzajów ogniwi paliwowych. Na podstawie aktualnego stanu wiedzy można przypuszczać, że do roku 2050 będą wyłącznie eksploatowane pojazdy samochodowe na ogniwa paliwowe w USA. Produkcja silników spalinowych do tych pojazdów skończy się 10 lat wcześniej. Szczególną uwagę zwrócono na nowy rodzaj ogniwa paliwowego o zerowym czasie uruchomienia i magazynowania energii w czasie hamowania.

1. Wstęp

Ogniwa paliwowe mogą w bliższej niż się na ogół wydaje przyszłości znaleźć zastosowanie w środkach transportu zarówno samochodowego, jak i morskiego czy lotniczego. Mogą być podstawowym napędem z powodu wysokiej sprawności ogólnej, niskiego poziomu emisji zanieczyszczeń, możliwości stosowania czystego wodoru jako nośnika energii, jak również innych paliw, z których wodór może być produkowany w rezultacie reformingu wewnętrznego. Do paliw tych należy zaliczyć przede wszystkim etanol, metanol, gaz naturalny, ale również benzynę czy naftę, a także węgiel przy zastosowaniu reformingu. Należy podkreślić fakt, że np. możliwość wykorzystania energii w metanolu w ogniwie paliwowym może dochodzić do 80%, podczas gdy w silniku z zapłonem iskrowym stosowanym do napędu pojazdów samochodowych średnie wykorzystanie energii wynosi około 25 – 30%. Jeszcze jedną istotną cechą ogniwa paliwowego, w porównaniu z silnikiem spalinowym, sprawia, że transport samochodowy będzie jednym z pierwszych, gdzie ogniwa paliwowe znajdą szerokie zastosowanie. Cechą tą jest maksymalna sprawność ogniwa paliwowego, która występuje przy małych obciążeniach, kiedy to sprawność silnika spalinowego jest przy małych obciążeniach najmniejsza. Stwarza to korzystną sytuację do stosowania ogniwi paliwowych, szczególnie w transporcie miejskim w pierwszej kolejności, ale nie tylko. Inną korzystną cechą ogniwi paliwowych jest niski poziom emisji hałasu, co daje możliwość wykorzystania ogniwi paliwowych np. w niektórych samolotach bezałogowych. Prowadzone są także próby wykorzystania ogniwi paliwowych w łodziach podwodnych do napędu głównego, jak również na statkach napędu agregatów.

2. Wodór jako przyszłościowy nośnik energii

Szybki wzrost zużycia paliw ropopochodnych kieruje zainteresowanie na paliwa alternatywne. Znaczne uzależnienie Unii Europejskiej od importu paliw prowadzi do zainteresowania paliwami pochodzenia rodzimego; paliwami dostępnymi w kraju oraz energią odnawialną. Jedyne paliwo, które może być efektywnie wytwarzane przy wykorzystaniu energii odnawialnej i może być stosowane w różnych rodzajach napędów jest wodór. Zasoby energii odnawialnej pochodzącej z biomasy, energii wiatrów, energii wodnej i słonecznej w Europie są na tyle duże, że pozwoliłyby wyprodukować taką ilość wodoru, która umożliwiłaby pokrycie z nadwyżką potrzeb transportowych. Nie jest to możliwe w wypadku bezpośredniego wykorzystania tej energii do produkcji syntetycznych paliw ciekłych zastępujących obecnie stosowane paliwa ropopochodne. Tak więc wytwarzanie wodoru przy wykorzystaniu energii odnawialnej wydaje się być najbardziej uzasadnionym dla zaspokojenia potrzeb energetycznych w przyszłości. Uznając takie uzasadnienie państwa Unii Europejskiej wprowadziły do VI Programu Ramowego Prac Naukowo-Badawczych zadania dotyczące zastosowania wodoru jako zadania priorytetowe. Wodór może być

wykorzystywany, albo do bezpośredniego spalania w silnikach spalinowych, albo do zasilania ogniw paliwowych. Wykorzystanie czystego wodoru do wytwarzania energii elektrycznej w ogniwach paliwowych wydaje się kierunkiem bardziej perspektywnym niż zasilanie silników spalinowych. Ze względu na szersze możliwości stosowania ogniw paliwowych; mogą być one stosowane zarówno do zasilania silników elektrycznych napędzających pojazdy, jak i do wykorzystania do zasilania sieci energetycznych. Ponadto sprawność ogniw paliwowych jest o wiele wyższa, niż sprawność silników spalinowych, ponieważ ogniwa nie są ograniczone sprawnością cyklu Carnota. Tak więc sprawność ogniw paliwowych może osiągać wartość maksymalną 70-80% (wliczając w to wykorzystanie energii cieplnej), podczas gdy sprawność silników spalinowych z trudnością dochodzi do 50%, przy wykorzystaniu ciepła odpadowego. Ogniwa paliwowe, oprócz wysokiej sprawności przetwarzania energii, charakteryzują się brakiem jakichkolwiek części ruchomych pracujących w wysokiej temperaturze i cichą pracą. Jeżeli jednak silniki spalinowe miałyby być zasilane wodorem, to wytworzenie wodoru, który jest raczej nośnikiem energii, niż źródłem energii, wymaga takiego samego nakładu energii pierwotnej, niezależnie od sposobu dalszego wykorzystania wodoru. Stąd też wykorzystanie wodoru w ogniwach paliwowych jest bardziej racjonalne, niż w silnikach spalinowych. Zasilanie ogniw paliwowych może odbywać się bezpośrednio czystym wodorem wytwarzanym w odległym zakładzie i transportowanym do miejsca zastosowania, lub wodorem wytwarzanym w miejscu jego stosowania. Ze względu na trudności w transporcie i przechowywaniu wodoru oraz brakiem odpowiedniej infrastruktury, korzystniejsze wydaje się wytwarzanie wodoru na miejscu stosowania. W tym celu są stosowane urządzenia do reformingu parowego pozwalające wytwarzać wodór przy zastosowaniu ciekłych paliw węglowodorowych, alkoholi, gazu ziemnego. Wodór stosowany do zasilania ogniw paliwowych musi spełniać wymagania wysokiej czystości, ponieważ obecność niepożądanych składników prowadzi do zmniejszenia trwałości i efektywności pracy ogniwa. Szczególnie niebezpieczna jest obecność większych ilości tlenu węgla.

Istnieje kilkanaście typów ogniw paliwowych, które różnią się zastosowanym elektrolitem, np. ogniwa paliwowe z elektrolitem polimerowym (PEFC), z elektrolitem alkalicznym (AFC), z kwasem fosforowym jako elektrolitem (PAFC), z elektrolitem w postaci stałych tlenków (SOFC) i in. Warunki pracy poszczególnych ogniw paliwowych są bardzo zróżnicowane. W zastosowaniach trakcyjnych za najkorzystniejsze uznaje się ogniwa typu PEFC, które pracują w temperaturze około 100°C; obecnie temperatura ich pracy wynosi 80-90°C, natomiast korzystnie byłoby ją podnieść do 120°C, aby można było obniżyć wymagania dotyczące czystości wodoru. Z kolei ogniwa typu SOFC mają temperaturę pracy około 1000°C i są uznawane za najbardziej korzystne w zastosowaniach energetycznych. Ogniwa paliwowe SOFC mogą pracować przy bezpośrednim wykorzystaniu paliw węglowodorowych a także paliw tlenowych takich, jak alkohole lub eter dwumetylowy. Z powodu wysokiej temperatury pracy ogniwa SOFC są mało wrażliwe na czystość stosowanego paliwa, natomiast ogniwa paliwowe typu PEFC wymagają bardzo czystego wodoru. Im wyższa temperatura pracy ogniwa tym mniej rygorystyczne wymagania dotyczące czystości stosowanego wodoru, gdyż podwyższenie temperatury pracy zmniejsza możliwość zakażenia elektrod ogniwa a więc zmniejszenia trwałości i efektywności ogniwa.

W związku z tym, że przedstawiciele największych firm motoryzacyjnych wyrażają pogląd o powszechnym stosowaniu ogniw paliwowych około roku 2025, co jest spowodowane rozwojem niezbędnej infrastruktury oraz opanowaniem produkcji i obniżeniem kosztów produkcji a także wprowadzeniem specjalnych przepisów legislacyjnych dotyczących emisji w pełnym cyklu przy zastosowaniu różnych paliw. Np. w Stanach Zjednoczonych Ameryki przewiduje się wybudowanie około 11700 stacji paliwowych do roku 2025, co wymaga zainwestowania około 15 miliardów dolarów a więc jest trudne do

zrealizowania w krótkim okresie czasu. Proponowany projekt badawczy jest więc zgodny z tendencjami światowymi. Głównym zadaniem w tym kontekście jest opanowanie wytwarzania wodoru w sposób zdecentralizowany np. w domu lub pojeździe.

3. Rozwój ogni paliwowych

Rozwój ogni paliwowych ma długą historię datującą wstecz do zasadniczego odkrycia dokonanego przez profesora filozofii Robert Grove w Londynie w 1839 roku. Cztery lata później opublikował on wyniki swoich prac w dwu pismach: Philosophical Magazine, Journal of Science. Ogniwo paliwowe zasadowe (AFC) opracowane w 1930 roku przez F. T. Bacona był pierwszymi urządzeniami, które znalazły zastosowanie praktyczne. Jednak zasadniczo do roku 1950 nie było większego zainteresowania tym problemem, aż NASA uruchomiło 200 projektów badawczych

Przebieg rozwoju zastosowań ogni paliwowych przedstawia poniższe zestawienie:

- 1839 - William Robert Grove wynalazca ogniwa paliwowego
- 1843 - Publikacja Philosophical Magazine, Journal of Science
- 1950 - NASA - 200 projektów badawczych
- 1960 - Gemini (PEM)
- 1960 - Apollo (Zasadowe)
- 1970 - Wahadłowiec Columbia (Zasadowe)
- 1991 - Daimler Benz NECAR I
- 2000 - Islandia, program Bragi Arnason wykorzystanie energii geotermicznej i elektrowni wodnych do produkcji H₂
- 2002 - Premier Japonii Koizumi: Honda, Toyota
- 2003 - Autobus Citaro
- 2004 – Niemcy, łódź podwodna

Zasadowe ogniwa paliwowe z elektrodami platynowymi były przeważnie system wyboru dla załogowych aplikacji przestrzeni przez NASA w statkach kosmicznych Apollo. Były one też stosowane we wczesnych programach demonstracyjnych w zastosowaniach transportowych. Późniejsze ogniwa paliwowe były rozwijane przy wykorzystaniu innych elektrolitów, włączając ogniwo paliwowe z membranę wymianę protonu PEMFC, ogniwo paliwowe na kwas fosforowy PAFC, ogniwo paliwowe na ciekłe węglany MCFC i ogniwo paliwowe na stałe tlenki SOFC. Od 1990 roku obserwuje się intensywny rozwój ogni paliwowych PEMFC. Istotny i trwały postęp był dokonywany, szczególnie, jeżeli chodzi o wyniki w zakresie mocy jednostkowych, gdzie są teraz żądania osiągnięć mocy około 1000 W/kg. Systemy PEMFC były rozwijane i zademonstrowały w różnorodności aplikacji włączając napędy motoryzacyjne. Trudności pozostają w spełnieniu celów odnoszących się do trwałości kosztów. Skrajnie wysokie koszty z powodu naturalnej ceny materiałów ogniwa paliwowe PEMFC są główną przeszkodą do szerszej ich komercjalizacji. Trwałość ogni paliwowych też opóźnia komercyjną aplikację ogni na wysoką temperaturę MCFC oraz technologię SOFC, które są przeznaczone zasadniczo do aplikacji stacjonarnych.

Regeneracyjne ogniwo paliwowe jest zasadniczo nowym rozwiązaniem, które wykorzystują technologię magazynowania wodoru taką, jak wodoroki metalu w materiale czynnym elektrody wodorowej. To dostarcza wewnętrzną funkcjonalność magazynowania energii w stosie ogniwa paliwowego i unikalne wyniki odnoszą się do użytkowania katalizatorów z metali nieszlachetnych. Zaletami tych ogni jest natychmiastowy rozruch i unikalna zdolność magazynowania wodoru, jak również regenerację energii hamowania w stosie ogniwa paliwowego z doskonałymi warunkami pracy w niskich temperaturach. Ponadto ogniwo paliwowe regeneracyjne umożliwia uzyskanie wyższych wartości napięcia z pojedynczej komórki oraz zwiększenia sprawności.

Zalety ogniw paliwowych

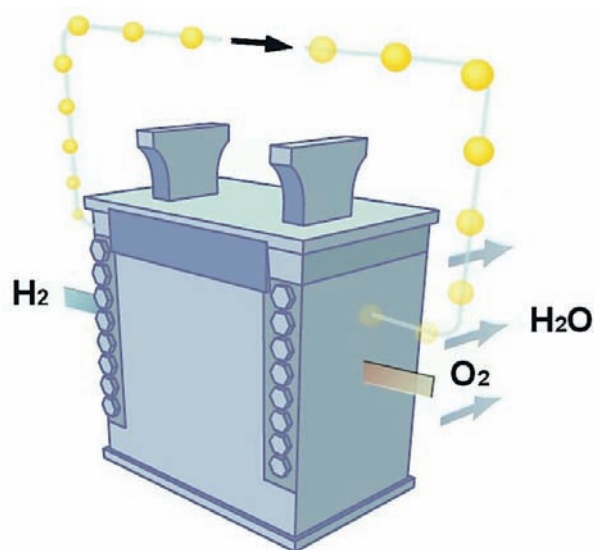
Zmniejszanie zasobów kopalnych paliw i wzrastające globalne zanieczyszczenie środowiska stanowi asumpt do poszukiwań nowych, lepszych źródeł energii. Stąd ogniwo paliwowe jest rozważane jak jedna z najlepszych alternatyw wytwarzania prądu stałego dla stacjonarnych, mobilnych i przenośnych zastosowań. Ogniwa paliwowe mogą współzawodniczyć z silnikami spalinowymi w odniesieniu do sprawności, ale nie tylko, także w aspekcie ochrony środowiska naturalnego i poziomu hałasu.

Podstawowe koncepcja dotycząca w ogniwa paliwowego dla wytwarzania mocy elektrycznej jest reakcja elektrochemiczna między wodorem a tlenem w obecności katalizatorów, które produkują energię elektryczną. Produkty uboczne stanowią ciepło i woda. Ponieważ wodór ma jedną z najwyższych chemicznych reaktywność, to jest powszechnie używany jako albo w postaci czystej, albo w innym paliwie o dużej jego zawartość. Paliwo jest dostarczone na stronie anody. Reakcja anody w ogniwach paliwowych stanowi albo bezpośrednie utlenianie wodoru, albo metanolu, albo pośrednie utlenianie poprzez uprzedni reforming. Reakcją katody jest redukcja tlenu z powietrza w większości ogniw paliwowych. Ponieważ prąd elektryczny w ogniwie paliwowym nie jest wyprodukowana przez użycie energii cieplnej, sprawność ogniwa paliwowego nie jest ograniczona przez sprawność obiegu Carnota.

Istotę pracy ogniwa paliwowego PEMFC przedstawiają rys. 1 - 6.

Podstawowe składniki ogniwa paliwowego stanowią elektrody (anoda i katoda), elektrolit i katalizator.

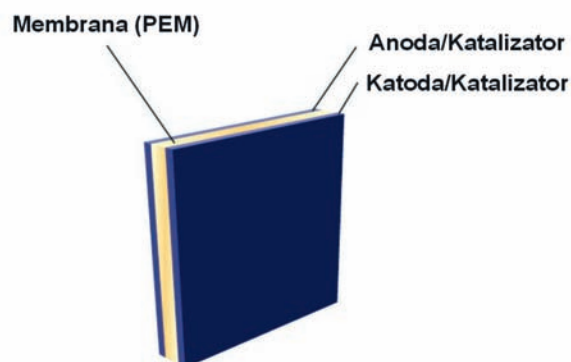
Anoda składa się z warstwy porowatej dla dyfuzji gazu i z warstwy katalizatora. Anoda kieruje elektrony uwalniane na katalizatorze anody/elektrolitu i włącza do obwodu zewnętrznego prądu elektrycznego, które to elektrony ostatecznie powracają do katody. Elektrolit jest jonowym łączem dla protonów albo jonów do przeciwnej elektrody, występującym wewnątrz ogniwa paliwowego, co zamyka obwód prądu elektrycznego. Katoda składa się z porowatej warstwy dla przepływu gazu oraz warstwy katalizatora. Na katodzie elektrony wracają z obwodu zewnętrznego prądu elektrycznego do warstwy katalizatora. Najwyższe prędkości utleniania i wskutek tego gęstości prądu występują w miejscach mających najwyższą aktywność katalizatora.



Ogniwo Paliwowe

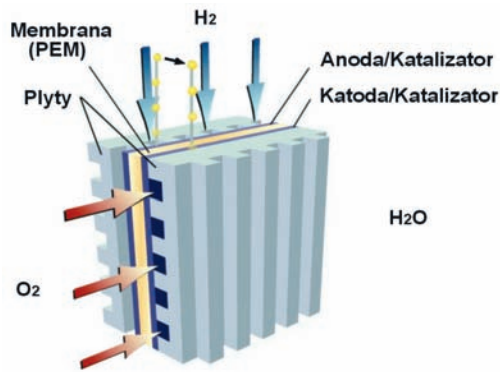
Rys. 1. Schemat ogniwa paliwowego

Fig. 1. The schema of fuel cell

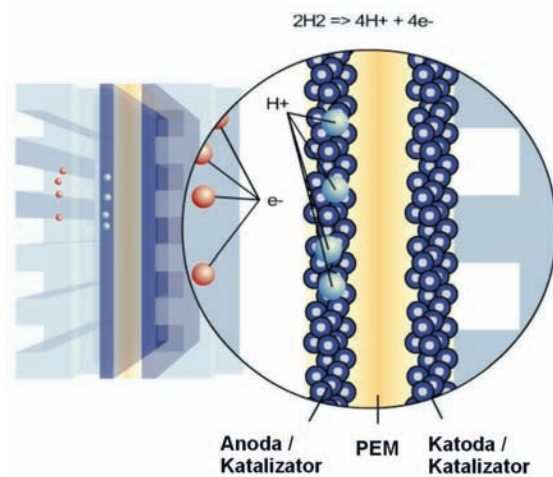


Rys. 2. Membrana PEM

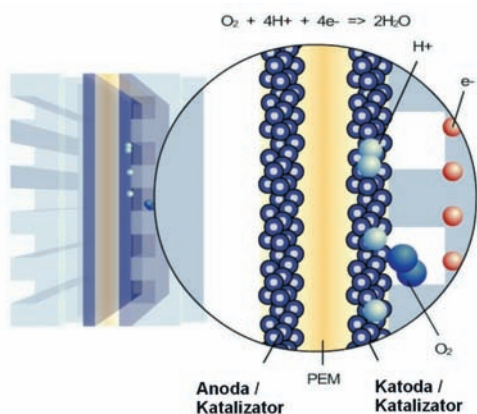
Fig. 2. PEM membrane



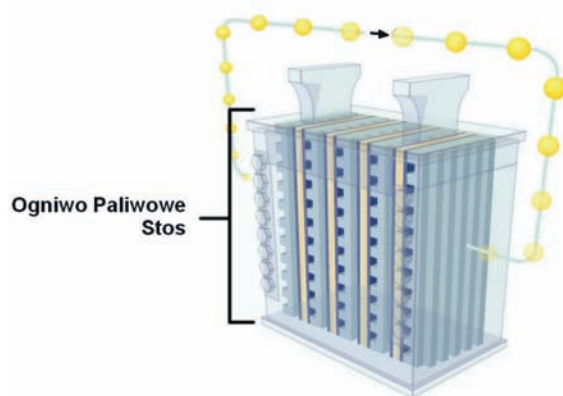
3. Schemat zasilania ogniwa paliwowego
Fig. 3. The schema of the power supply of fuel cell



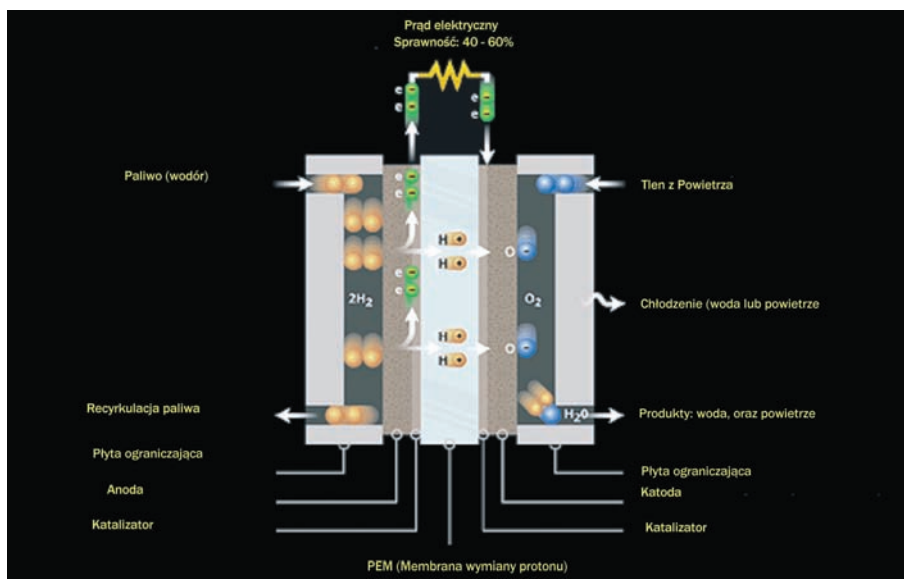
Rys. 4. Reakcje na anodzie
Fig. 4. Reactions on the anode



Rys. 5. Reakcje na katodzie
Fig. 5. Reactions on the cathode



Rys. 6. Ogniwa paliwowe połączone w stos
Fig. 6. Fuel cells joint into stack



Rys. 7. Schemat ogniwa paliwowego pracującego według systemu PEMFC (z membraną wymiany protonu) do zastosowań w samochodach osobowych i dostawczych
Fig. 7. The schema of fuel cell working according to the PEMFC system (with the proton exchange membrane) to uses in passenger cars and delivery vans

Istnieje wiele rodzajów ogniw paliwowych i można dokonywać podziału zależnie od sprawności przemiany energii, temperatury pracy, stosowanego paliwa i zastosowania. Z powodu nowych technologii, koszty ogniw paliwowych są jak dotychczas wysokie. Aktualnie wysiłki badawcze koncentruje się na rozwijaniu systemów, gdzie ogniwa paliwowe są łączone z innymi systemami, tak żeby uzyskać zwiększenie sprawności całego systemu i konkurować z konwencjonalnymi metodami generowania energii wykorzystującymi paliwa kopalne.

Główne wysiłki w rozwoju ogniw paliwowych kieruje się na ogniwa PEMFC, które mogą mieć zastosowanie w motoryzacji.

Zalety niskotemperaturowego ogniwa paliwowego PEMFC w zastosowaniach motoryzacyjnych, to: krótki czas rozruchu i wyłączenia z pracy, a także wykorzystanie dostępnych materiałów takich, jak polimery, metale i grafit z przeznaczeniem na komponenty. Jeżeli do zasilania używany jest czysty wodór, to nie ma oczywiście potrzeby stosowania reformingu wewnętrznego. Jednak w odniesieniu do tych ogniw maksymalny poziom CO nie może przekraczać 10 ppm. Jeżeli paliwem nie jest więc czysty wodór, to spełnienie wymagań wysokiej czystości będzie wymagać stosowania drogiego urządzenia do reformingu. To będzie miało z kolei wpływ zarówno na zajmowaną przestrzeń, jak i ekonomię z powodu dużej masy. Wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe (MCFC i SOFC) mogą być zasilane różnymi paliwami, w odróżnieniu do niskotemperaturowych ogniw paliwowych. Te ogniwa są najlepsze dla średniej wielkości elektrowni stacjonarnych. Mogą realizować reforming wewnętrzny i wykorzystywać takie paliwa, jak gaz ziemny, paliwa kopalne, biogazu, a nawet węgiel. Z powodu wysokich temperatur pracy możliwa jest realizacja systemów mieszanych, aby uzyskać wyższą sprawność całego systemu.

4. Sprawność elementarnego ogniwa paliwowego

Dla ogniwa paliwowe wodoru i tlenu ogólna reakcja jest następująca: $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$. Produktem tej reakcji jest woda uwalniana na katodzie albo anodzie, zależnie od rodzaju ogniwa paliwowego. Dla ogniwa paliwowego PEM wodór jest utleniany na anodzie jak dany przez reakcję, $H_2 = 2 H^+ + 2 e^-$. Elektrony generowane przy anodzie są wędrują poprzez zewnętrzny obwód do katody. Protony przedostają się przez membranę wymiany protonu do katody. Protony i elektrony na katodzie reagują z tlenem z powietrza według następującej reakcji $2 H^+ + 2 e^- + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$.

Idealne napięcie pojedynczej celi ogniwa paliwowego dla wodoru/tlenu w warunkach standardowych 25°C i ciśnienia atmosferycznego wynosi 1,23 V. Jednak faktyczne napięcia będą niższe i zawierać się będzie w zakresie 0,5-0,9 V. Ta wartość napięcia jest zbyt niska, by mogła być użytecznie wykorzystana. W związku z tym łączy się wiele komórek szeregowo tworząc stos w celu uzyskania użytecznego wyższego napięcia, które jest sumą napięć poszczególnych komórek.

Natężenie prądu każdej komórki zależy od jej wymiarów. Na ogół większe powierzchnie komórek generują większą wartość prądu. Komórki są połączone przez dwubiegunowe płyty albo są połączone na stałe. Są one ścieżkami prądu w stosie od jednej komórki do drugiej. Poza tym dwubiegunowe płyty zbierające prąd mają kanały dla przepływu gazu po każdej stronie. Przez te płyty równomiernie rozprowadzane są gazy przez całą komórkę. Płyty dwubiegunowe mają zazwyczaj kanały chłodzące zależne rodzaju stosu. Napięcie obwodu otwartego dla danych warunków eksploatacji ogniwa zależy od temperatury pracy, ciśnień cząstkowych reagentów i produktów i liczby elektronów generowanych dla każdej cząsteczki paliwa, co jest określone przez równanie Nernsta. Rzeczywiste napięcie generowane w ogniwie paliwowe jest zawsze mniejsze niż napięcie Nernsta z powodu strat związanych z rodzajem ogniwa paliwowego oraz systemem tego ogniwa.

Straty napięcia w ogniwie paliwowym są spowodowane aktywacją wymagającą, zwiększonego napięcia i koncentracją prowadzącą do zwiększonego napięcia. Zwiększone napięcie aktywacji jest powodem występowania strat związanych z koniecznością pokonania barier reakcji elektrochemicznych występujących w ogniwie paliwowym. Straty związane z zwiększonym napięciem są stratami napięcia z powodu wewnętrznej oporności elektrycznej komórki. Zwiększone napięcie z powodu koncentracji spowodowane jest stratami związanymi z wyczerpywaniem reagujących pierwiastków na elektrodzie. Generalnie zwiększenie napięcia związane z aktywacją dominuje w warunkach niskich wartości gęstości prądu, straty wynikające z pokonania oporów wewnętrznych są dominujące przy średnich wartościach gęstości prądu, a straty wynikające z koncentracji są istotne w warunkach wysokiej gęstości prądu. Trzy istotne sprawności dla ogniwa paliwowego wodoru/tlenu obejmują sprawność termodynamiczną, sprawność elektrochemiczną i sprawność wykorzystania paliwa.

Sprawność termodynamiczna jest stosunkiem idealnej energii elektrycznej do całkowitej energii chemicznej wodoru i tlenu. Jest to część energii chemicznej paliwa, która teoretycznie jest zamienione na energię elektryczną.

Sprawność elektrochemiczna jest stosunkiem rzeczywistej mocy energii elektrycznej komórki do idealnej mocy energii elektrycznej komórki przy 100% wykorzystaniu paliwa. Kiedy paliwo przepływa przez anodę, to tylko część ulega reakcjom. Dlatego, definiuje się współczynnik wykorzystania paliwa. Jeżeli paliwem nie będzie czysty wodór, tylko inne paliwo, to dodatkowo należy uwzględnić ten fakt i sprawność ogólna ogniwa paliwowego będzie jeszcze mniejsza związana z innym niż wodór rodzajem paliwa. Zatem sprawność ogólna ogniwa paliwowego będzie iloczynem czterech sprawności. Będzie to sprawność większa niż silnika spalinowego ograniczona sprawnością obiegu Carnota.

5. Zasadnicze rodzaje ogniw paliwowych

Podział ogniw paliwowych może być różny. Istnieją jednak zasadniczo 6 rodzajów (1 PEMFC 2 DMFC 3 ACF 4 PAFC 5 MCFC 6 SOFC) ogniw paliwowych, których charakterystyki zestawiono poniżej:

PEMFC

Ogniwo paliwowe z membraną wymiany protonu

Elektrolit stały (PEM), impregnowany kwasem (polimer – Nafion)

Paliwo: H₂

Ładunek: H⁺ od anody do katody

T: 50-100°C

A: H₂ → 2H⁺ + 2e⁻

K: ½O₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → H₂O

H₂ + ½O₂ → H₂O

η: 0,50-0,60

Reforming: zewnętrzny (niedopuszczalne CO>10ppm, S, NH₃, Si, CH₄, CO₂, NH₃)

Zastosowanie: w samochodach osobowych i dostawczych

Rozruch: do kilku minut

DMFC

Ogniwo paliwowe na metanol

Paliwo: CH₃OH

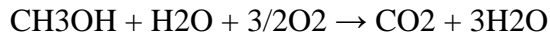
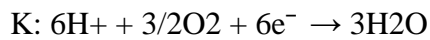
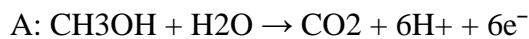
Ładunek: H⁺ od anody do katody

Elektrolit stały (PEM) impregnowany kwasem (polimer – Nafion)

Katalizator: Pt, Pt/Ru

(CH₃OH) w fazie ciekłej lub gazowej jest utleniany bezpośrednio na anodzie, gdzie wydziela się wodór, tak więc nie ma uprzedniego reformingu

T: 25-90°C



η : 0,20-0,30

Reforming: bez reformingu (nie dopuszczalne CO, CH₄, CO₂, S)

Zastosowanie: do motorów i małych pojazdów

Rozruch: do kilku minut

ACF

Ogniwo paliwowe zasadowe

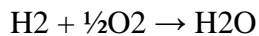
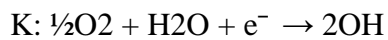
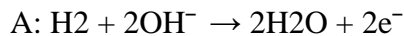
Paliwo: H₂

Ładunek: OH⁻ od katody do anody

Elektrolit ciekły roztwór wodorotlenku potasu (KOH od 35 do 85 % - masy) w wodzie

Katalizator: Pt/Ru, Pt

T: 150 - 220°C



η : 0,50-0,6

Reforming: zewnętrzny (nie dopuszczalne CO, CH₄, CO₂, S)

Zastosowanie: kosmiczne Apollo

PAFC

Ogniwo paliwowe na kwas fosforowy

Paliwo: H₂

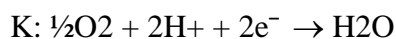
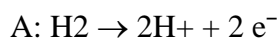
Ładunek H⁺

Elektrolit ciekły skoncentrowany kwas fosforowy (H₃PO₄) w matrycy cząsteczek węgla krzemu mocowanych przez tworzywo PTFE

Katalizator: Pt, Pt

Ładunek: H⁺ od anody do katody

T: 160 - 220°C



η : 0,55

Reforming: zewnętrzny (nie dopuszczalne CO > 0,5%, CH₄, CO₂, S > 20 ppm, NH₃ > 0,2%, Si)

Zastosowanie: duże pojazdy samochodowe

MCFC

Ogniwo paliwowe na stopione węglany

Paliwo: H₂, CO

Ładunek: CO₃²⁻ od katody do anody

Elektrolit: ciekły stopiony roztwór węglanów litu i sodu (Li₂CO₃/Na₂CO₃) lub litu i potasu Li₂CO₃/K₂CO₃ mocowane w ceramice (LiAlO₂)

Katalizator: Ni, Ni

T: 600 - 700°C

ładunek: CO_3^{2-}

A: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

K: $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

$\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

η : 0,55-0,65

Reforming: wewnętrzny lub zewnętrzny (nie dopuszczalne CH_4 , CO_2 , $\text{S} > 0,1$ ppm, $\text{NH}_3 > 1\%$)

Zastosowanie: morskie, napędy pomocnicze

SOFC

Ogniwo paliwowe na tlenki metali

Paliwo: H_2 , CO , CH_4

Ładunek: O_2^- od katody do anody

Elektrolit: stały ceramiczny tlenek cyrkonu z dodatkiem tlenku itru ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$)

Katalizator: Ni, perowskit – tytanian wapnia (CaTiO_3)

T: 600 – 1000°C.

A: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 2\text{e}^-$

$\text{CO}(\text{g}) + \text{O}_2^- \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{e}^-$

K: $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}_2^-$

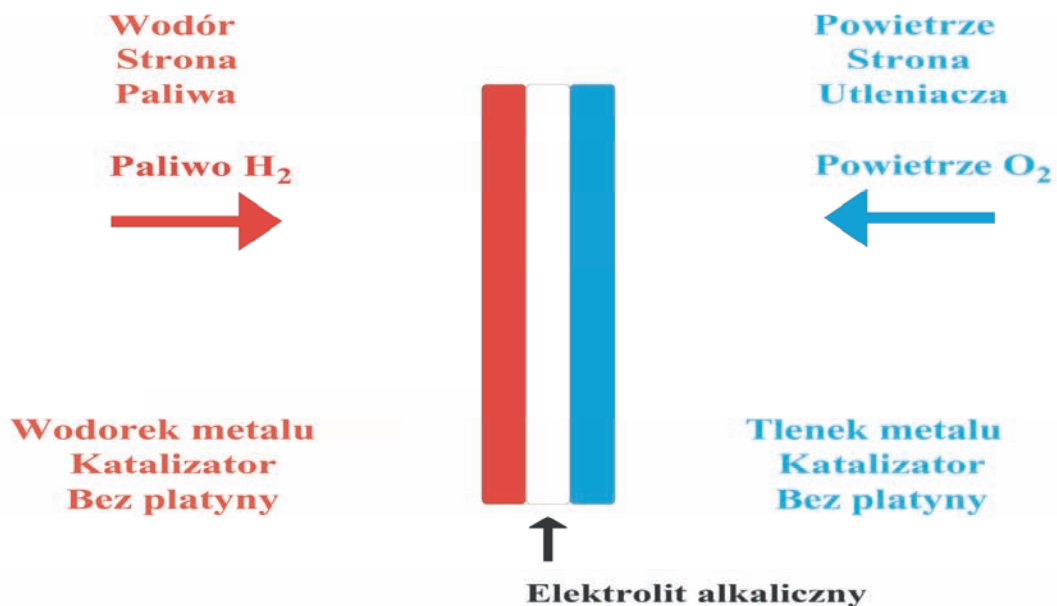
$\text{O}_2 + \text{H}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

η : 0,6-0,65

Reforming: wewnętrzny lub zewnętrzny (nie dopuszczalne CO_2 , $\text{S} > 0,1$ ppm, $\text{NH}_3 > 0,5\%$, Si)

Zastosowanie: ciężarówki, pomocnicze wyposażenie pojazdów

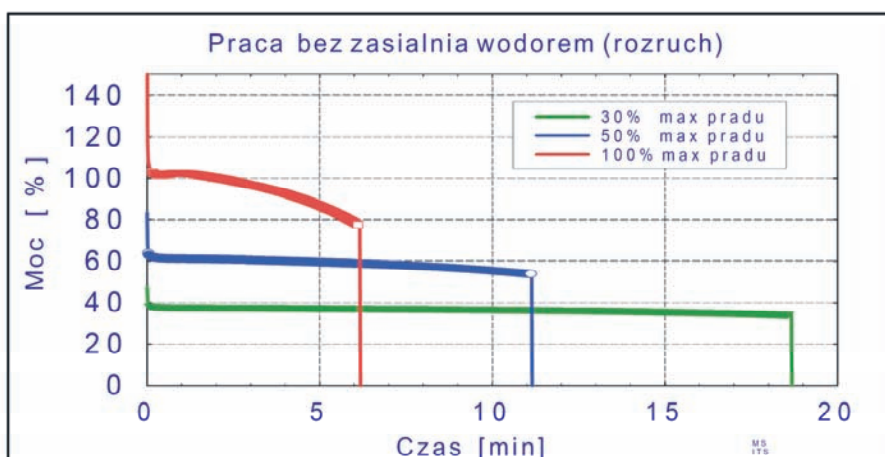
Szczegółnej uwagi wymaga nowe ogniwo paliwowe z katalizatorem wodorku metali i tlenku (bez metali szlachetnych z możliwością magazynowania energii). Schemat takiego ogniwa paliwowego przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Schemat nowego ogniwa paliwowego ACFN z katalizatorem wodorku metali i tlenku (bez metali szlachetnych z możliwością magazynowania energii)

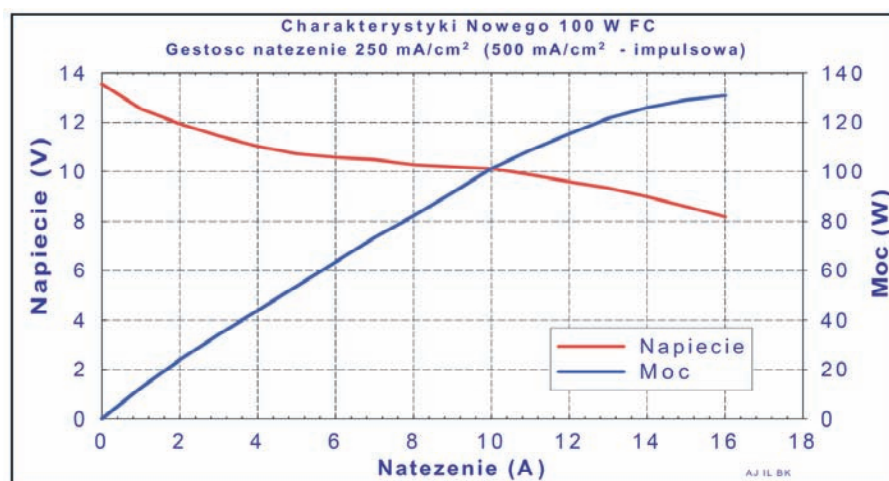
Fig. 8. The schema of the new fuel cell ACFN with the catalyst of the metals hydride and the oxide (without noble metals with the possibility of the energy storage)

Niektóre charakterystyki takiego ogniwa przedstawiono na rys. 9 - 12.



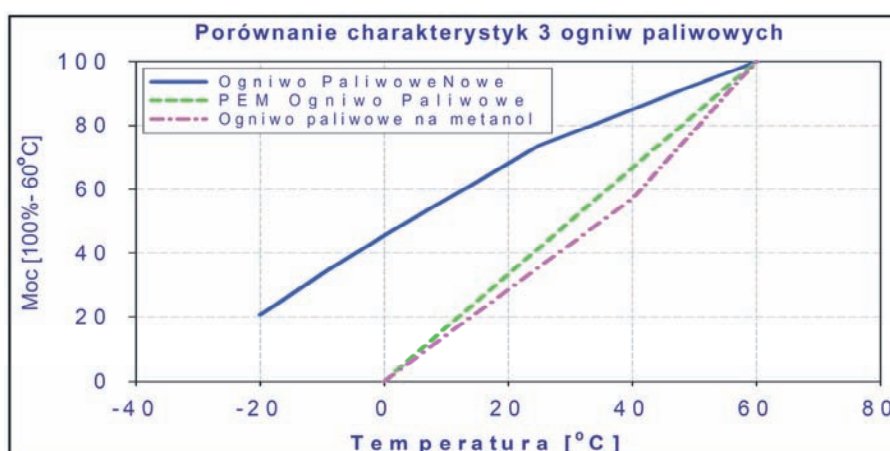
Rys. 9. Praca nowego ogniwa paliwowego ACFN w czasie rozruchu bez zasilania wodorem przy różnych obciążeniach 30%, 50%, 100%

Fig. 9. The work of the novel fuel cell (ACFN) during the start without the power supply with hydrogen at different loads: 30%, 50%, 100%



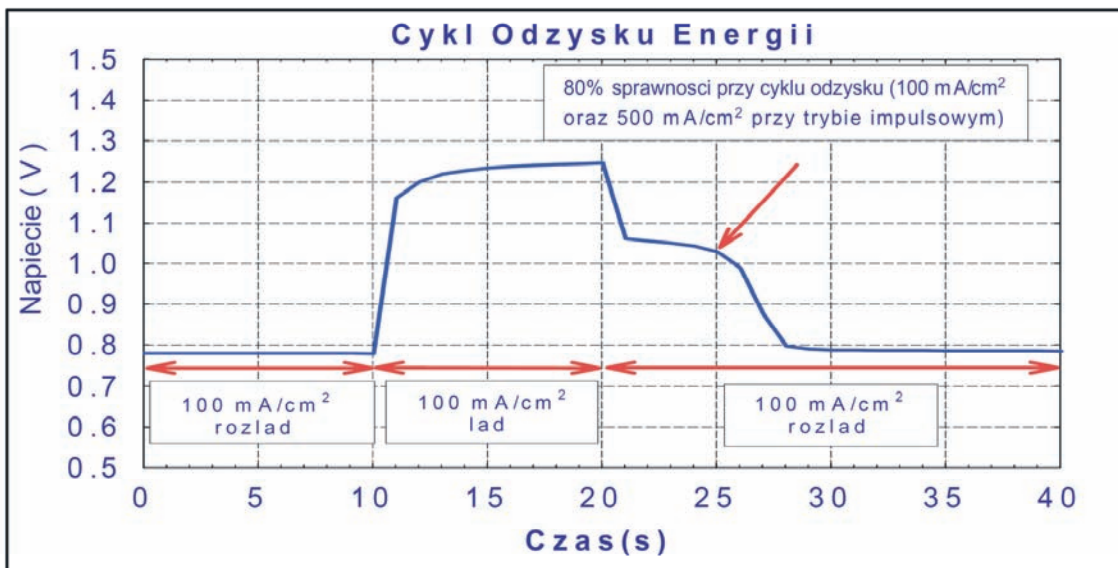
Rys. 10. Napięcie i moc nowego ogniwa paliwowego ACFN w funkcji natężenia prądu

Fig. 10. The voltage and the power novel fuel link ACFN in the function of the current intensity



Rys. 11. Moc w funkcji temperatury dla 3 ogniw paliwowych, przy tym z nowym ogniwem paliwowym ACFN

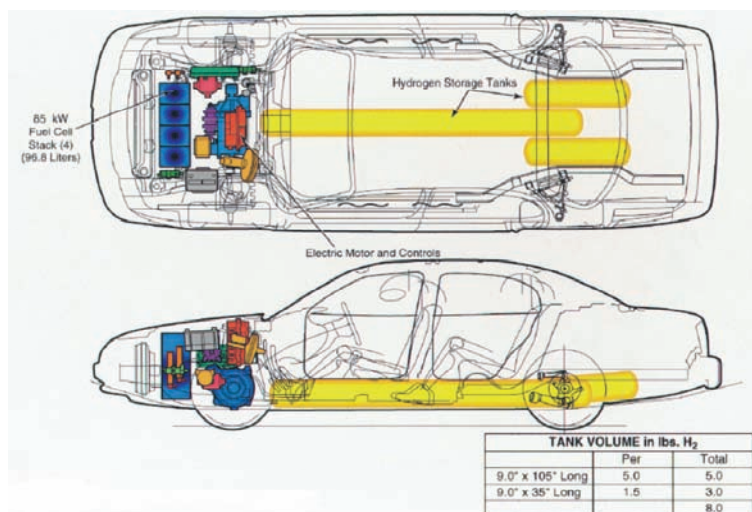
Fig. 11. The power in the function of the temperature for 3 fuel cells, at this with the novel fuel cell (ACFN)



Rys. 12. Cykl odzysku energii w ogniwie paliwowym w czasie hamowania
 Fig. 12. The cycle of the recovery of the energy in fuel cell during brake



Rys. 13. Autobus Toyota Hino w Tokio
 Fig. 13. Toyota Hino bus in Tokyo



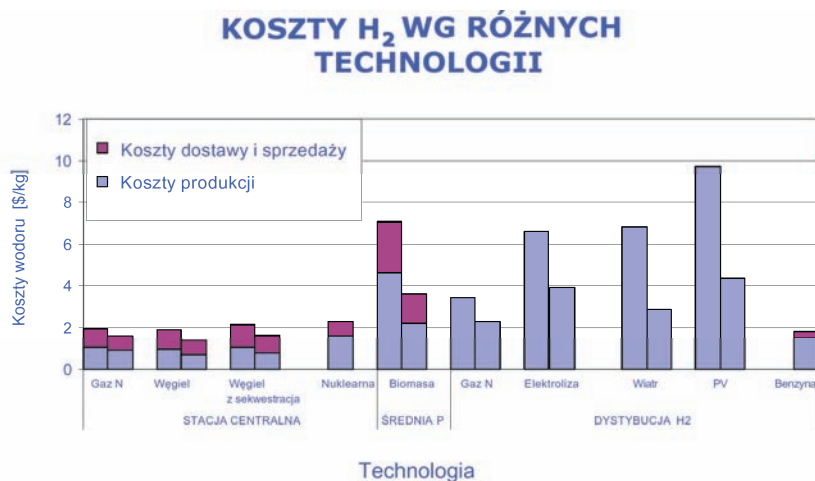
Rys. 14. Schemat samochodu z ogniwem paliwowym zasilanym sprężonym wodorem
 Fig. 14. The schema of the car with the fuel cell supplied compressed hydrogen



Rys. 15. Autobus Thor Industries, Inc. Thunder Power (2002) na ogniwo paliwowe na sprężony wodór, 75 kW, zasięg 320 km, 26 pasażerów, system PEMFC
 Fig. 15. The Thor Industries, Inc. Thunder Power bus (2002) on the fuel cell and compressed hydrogen, 75 kW, the range: 320 kms, 26 passengers, the PEMFC system



Rys. 16. Samolot badawczy (bezzalogowy) zasilany ogniwem paliwowym
 Fig. 16. The test (crewless) plane on fuel cell



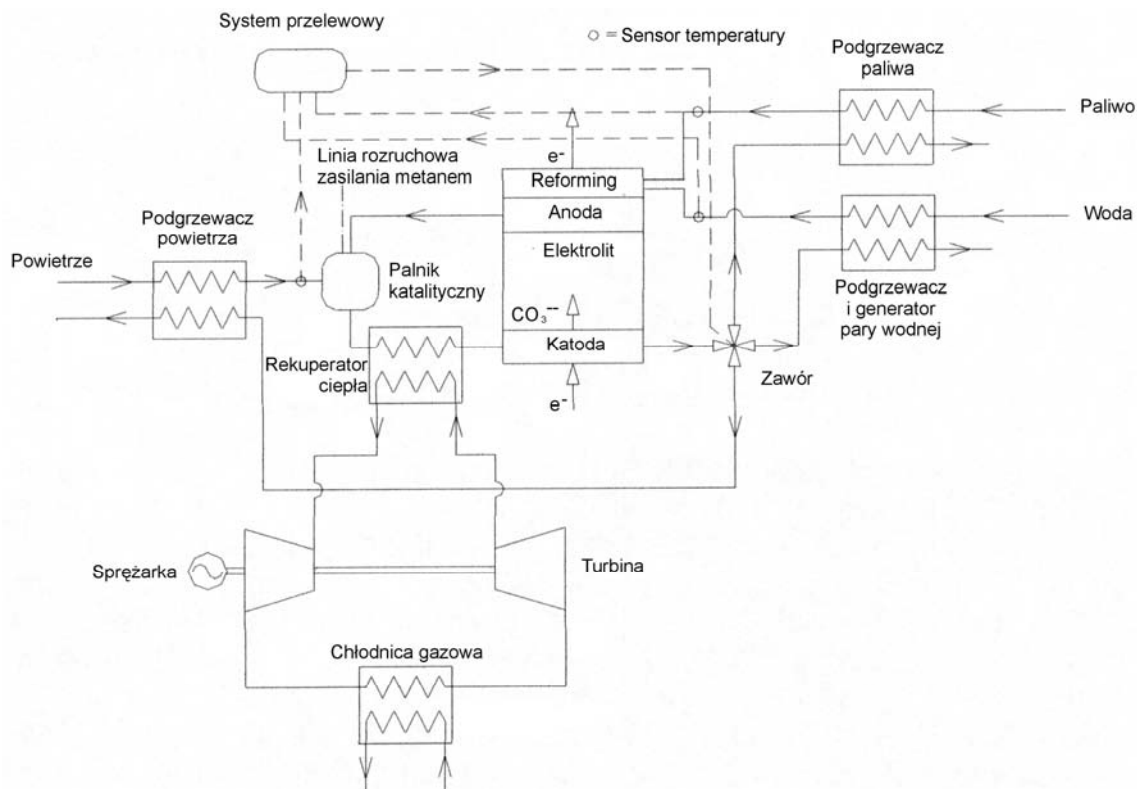
Rys. 17. Koszty paliwa wodorowego (produkcji, dostaw i sprzedaży) uzyskiwanego wg różnych technologii
 Fig. 17. Costs of the hydrogen-(production, deliveries and sales) fuel obtained according to different technologies



Rys.18. Wzrost produkcji wodoru w USA do roku 2050
 Fig. 18. The growth of production of hydrogen in US until the 2050



Rys. 19. Udział pojazdów zasilanych ogniwami paliwowymi i wodorem w okresie do 2050 roku w USA (wg Natural Resources Defense Council)
 Fig. 19. The participation of vehicles with fuel cell supplied with hydrogen until 2050 the year in US (according to Natural Resources Defense Council)



Rys. 20. Schemat silowni hybrydowej turbina gazowa – ogniwa paliwowe, ogniwa paliwowe z elektrolitem ze spiekanych węglanów (MCFC) pracujące przy wysokiej temperaturze i ciśnieniu atmosferycznym

Fig. 20. The schema of hybrid gas- turbine - fuel cells, fuel cells with the electrolyte from molten carbonates (MCFC) working at the high temperature and the air-pressure



Rys. 21. Pożar samochodów, z lewej zasilanego wodorem z prawej benzyną. Skutki pożaru samochodu zasilanego benzyną są o wiele poważniejsze, niż zasilanego wodorem

Fig. 21. The fire of cars, on the left of supplied with hydrogen on the right with the petrol. Results of the fire of the car supplied a petrol are out and away more serious, than supplied with hydrogen

Wnioski

Opierając się na aktualnym stanie wiedzy w odniesieniu do ogniw paliwowych zaprezentowano ogniwa paliwowe przeznaczone do zasilania czystym wodorem, jak również metanolem - bez reformingu wewnętrznego tego ostatniego.

Przedstawiono także ogniwa paliwowe inne paliwa, bogate w wodór, które wymagają jednak reformingu.

Występuje dwa zasadnicze rodzaje ogniw paliwowych: niskotemperaturowe i wysokotemperaturowe.

Z punktu widzenia funkcjonalnego można wyróżnić sześć rodzajów ogniw paliwowych/.W odniesieniu do ogniw paliwowych wysokotemperaturowych można realizować reforming wewnętrzny, co pozwala stosować różnego rodzaju paliwa, nie tylko wodór.

Szczególnie interesujące są ogniwa paliwowe ACFN z katalizatorem wodoru metali i tlenku, bez metali szlachetnych, z możliwością magazynowania energii. Ten rodzaj ogniwa wydaje się niezwykle interesujący z uwagi na możliwość pracy w niskich temperaturach oraz możliwości uruchomienia niezwłocznie takiego ogniwa paliwowego bez konieczności jego podgrzewania.

Jedną istotną cechą ogniw paliwowych - największą sprawność w warunkach niewielkich obciążeń stwarza najbardziej korzystną sytuację zastosowania ogniw paliwowych w pojazdach samochodowych. Silniki spalinowe mają bowiem w zakresie małych obciążeń sprawność najmniejszą. Ta cecha ogniw paliwowych sprawia, że stają się one bezkonkurencyjne jako źródła napędów samochodów, szczególnie w jeździe miejskiej. Inne zalety ogniw, to niska, zerowa emisja składników toksycznych oraz niska emisja hałasu.

Prognozy Natural Resources Defense Council USA wykazują, że po roku 2040 będą wyłącznie produkowane samochody z ogniwami paliwowymi, a po roku 2050 będą całkowicie wyeliminowane silniki spalinowe w pojazdach samochodowych.

Literatura

- [1] Ahmed S., Krumpelt M., Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 291-301, 2001.
- [2] Bingue J. P., Saveliev A. V., Kennedy L. A., Optimization of hydrogen production by filtration combustion of methane by oxygen enrichment and depletion. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 29, pp.1365-1370, 2004.
- [3] Chiappini E., Cipollone R., Pellegrino E., An Environmental Friendly Vehicle for Individual Mobility. *FISITA Congress Paris F98P083*, 1998.
- [4] Drayton M. K., Saveliev A. V., Kennedy L. A., Fridman A. A., Li Y., Syngas production using superadiabatic combustion of ultra-rich methane-air mixtures. *Proc. Comb. Inst.*, vol. 27, pp. 1361-1367, 1998.
- [5] Dahl J., et al., Rapid Solar-thermal Dissociation of Natural Gas in an Aerosol Flow Reactor. *Proceedings of the 2002 U.S.DOE Hydrogen Program Review, NREL/CP-610-32405*, pp. 1-10, 2002.
- [6] Ersoz A., Olgun H., Ozdogan S., Gungor C., Akgun F., Tirls M., Autothermal reforming as a hydrocarbon fuel processing option for PEM fuel cell. *Journal of Power Sources*, vol. 118(1-2), pp. 384-392, 2003.
- [7] Funk J.E., Thermochemical hydrogen production, past and present. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 26, pp. 185-190, 2001.
- [8] Franck M., Panik M., Noreikat K. E., Fuel Cell Vehicles, Nebus, Nekar I, Nekar II, Nekar III. *FISITA Congress Paris, F98T/P236*, 1998.

- [9] Gordon S., McBride B. J., Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Technical Report Part I, Analysis, NASA RP-1311, 1994.
- [10] Hagan M., Northrop W., Bowers B., Rumsey J., and Prabhu S., Automotive fuel processing for PEM fuel cells. In Fuel Cell Technology for Vehicles, volume PT-84 of SAE International Progress in Technology Series, pp. 103-110, 2000.
- [11] Iwashita T., Machida J., Kusaka J., Daisho Y., Reformation Characteristics of Various Fuels in a Fuel Cell System. Proceedings of the Annual Meeting of the Japan Society of Mechanical Engineers, Vol. II, K-1902, pp. 437-438, 2001.
- [12] Jankowski A., Ślęzak M., Sęczyk J., Ogniwa paliwowe jako najbardziej efektywne systemy przetwarzania energii i perspektywy ich aplikacji. IV Międzynarodowa Konferencja Explo-Diesel & Gas Turbine'05 Gdańsk Międzyzdroje Kopenhaga 2005.
- [13] Jankowski A., Ślęzak M., Praktyczne zastosowania niektórych nowych rozwiązań ogniw paliwowych w motoryzacji. XV Seminarium Naukowe PTNM Łódź - Konopnica 2005.
- [14] Kee R. J., Zhu H., Goodwin D.G., Solid-oxide fuel cells with hydrocarbon fuels. Proceedings of the Combustion Institute, vol. 30, pp. 2379-2404, 2005.
- [15] Kirwan J. E., Quader A. E., Grieve M. J., Fast Start-up On-board Gasoline Reformer for Near Zero Emissions in Spark-Ignition Engines. SAE Technical Paper Series, No. 2002-01-1011, pp. 1-14, 2002.
- [16] Meyer A., Schroll C., Lesieur R., Development and evaluation of mult-fuel cell power plant for transportation applications. In Fuel Cell Technology for Vehicles, vol. PT-84 of SAE International Progress in Technology Series, pp. 111-119, 2000.
- [17] Montemayor A. F., Fuel Cells – A Developing Transportation Technology. Technology Today. Fall 2001, pp. 2-5, 2001.
- [18] Pedersen-Mjaanes H., Chan L., Mastorakos E., Hydrogen production from rich combustion in porous media. International Journal of Hydrogen Energy, 2005.
- [19] Shelef M., Kukkonen C. A., Prospects of Hydrogen – Fueled Vehicles. Progress in Energy and Combustion Sciences. Vol. 20, pp. 139-148, 1994.
- [20] Weinberg F.J., Bartleet T.G., Carleton F.B., Rimbotti P., Partial oxidation of fuel-rich mixtures in a spouted bed combustor. Combustion and Flame, vol. 72, pp. 235-239, 1988.
- [21] Wurster R., Altmann M., et al., Bavarian PEM Cell Bus Project. 13th World Hydrogen Energy Conference, Beijing, June 11-15, pp. 1-7, 2000.

