

Tadeusz J. CHMIELNIAK

Instytut Maszyn i Urządzeń Energetycznych
Politechnika Śląska, Gliwice
44-101 Gliwice, ul. Konarskiego 18
tel.: 32 237-11-15, fax: 32 237-26-80
e-mail: chmielniak@rie5.ise.polsl.gliwice.pl

OGNIWA PALIWOWE W UKŁADACH ENERGETYCZNYCH MAŁEJ MOCY

FUEL CELLS IN SMALL-SCALE ENERGY SYSTEMS

Streszczenie. W pracy przedstawiono zagadnienia związane ze stosowaniem ogniw paliwowych w układach energetycznych małej mocy. Omówiono poziom rozwoju technologii z uwzględnieniem podziału na różne typy ogniw. Przedstawiono podstawowe zależności fizyko-chemiczne zachodzące w ogniwach oraz wynikające z nich charakterystyki energetyczne tych urządzeń. Pokazano również różne schematy układów energetycznych małej mocy zbudowanych z wykorzystaniem ogniw paliwowych. Wyciągnięto wnioski co do przyszłości tej technologii w energetyce.

Summary. The matter related to using fuel cells in small-scale energy systems is presented in the paper. The state of the art in the field of technology development is shown with taking into account different types of fuel cells. The most important physical and chemical relationships that occur inside a fuel cell are presented as well as the resulting energy characteristics of the devices. Different schemes of small-scale energy systems constructed with using fuel cells are presented and finally the conclusions related to the future prospects of the technology are being drawn.

1. Wprowadzenie

Intensywny rozwój ogniw obserwujemy po 1960 r. W polu widzenia podejmowanych prac naukowych i rozwojowych były zarówno aplikacje w transporcie, w energetyce i innych dziedzinach przepływu (informatyka, telekomunikacja i inne). Współcześnie wszystkie obszary zastosowań są dalej aktualne. W energetyce rozpatruje się zastosowanie ogniw paliwowych w jednostkach małych i średnich mocy, w tym także jako rozproszone źródła ciepła i energii elektrycznej.

W ogniwach paliwowych zachodzi bezpośrednia konwersja energii chemicznej paliwa w energię elektryczną. Ten typ konwersji jest istotną zaletą ogniw bowiem efektywność zamiany jednej formy energii w drugą nie podlega ograniczeniu wynikającym z teorii silników cieplnych. Istnieje więc potencjalna możliwość uzyskiwania sprawności przekraczających efektywność konwersji ciepła w energię mechaniczną przy obecnie opanowanych temperaturach doprowadzenia ciepła do obiegu, w którym pracuje silnik cieplny (turbina gazowa, parowa).

W artykule opisano różne rodzaje ogniw i podstawowe ich charakterystyki. Przedstawiono kierunki ich zastosowań w instalacjach energetycznych.

2. Rodzaje ogniw paliwowych

Istnieje wiele kryteriów podziału ogniw paliwowych. Podział podstawowy to ogniwa bezpośredniego wykorzystania danego paliwa i pośredniego wykorzystania jego konwersji (reformingu). Typowym reprezentantem pierwszej grupy jest ogniwo zasilane wodorem i tlenem. Ogniwo do którego doprowadzamy metan lub biogaz oraz utleniacz będzie należeć do drugiego rodzaju ogniw.

Ważnym kryterium podziału jest temperatura pracy ogniwa. Wyróżniamy ogniwa niskotemperaturowe (25-100°C), średiotemperaturowe (100-500°C), wysokotemperaturowe (500-1000°C) i szczególnie wysokotemperaturowe powyżej 1000°C. Technologicznym kryterium podziału jest rodzaj elektrolitu, tabela 1.

Tabela 1

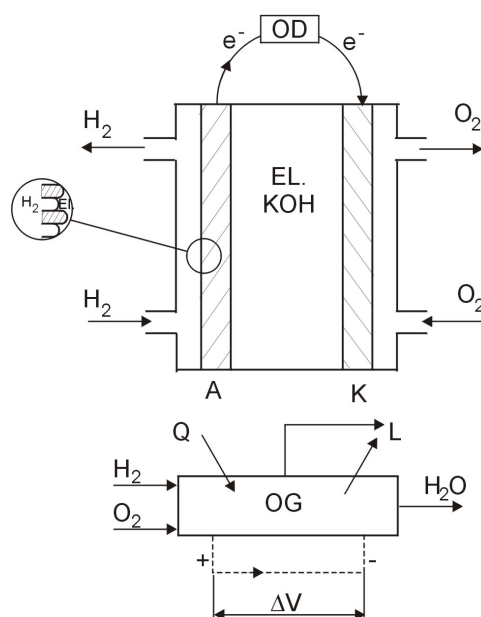
Rodzaje ogniw paliwowych

Rodzaj ogniwa	Elektrolit	Temp. pracy	Zakres możliwych zastosowań
Ogniwa alkaliczne (AFC – Alkaline Fuel Cell)	Roztwór KOH (35-50%)	60-90°C	Transport, Astronautyka
Ogniwa polimerowe (PEFC – Polymer Electrolyte Fuel Cell)	Membrana polimerowa (np. polimer sulfano-fluoro-węglowy)	50-80°C	Transport Astronautyka Energetyka
Ogniwa z kwasem fosforowym jako elektrolitem (PAFC – Phosphoric Acid Fuel Cell)	Kwas fosforowy o dużym stężeniu	160-220°C	Energetyczne źródła rozproszone
Ogniwa węglanowe (MCFC – Molten Carbonate Fuel Cell)	Stopiona mieszanina węglanów litu i sodu ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) lub litu i potasu ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$)	620-650°C	Energetyka
Ogniwa tlenkowo-ceramiczne (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell)	Dwutlenek cyrkonu stabilizowany itrem ($\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$)	800-1000°C	Energetyka

3. Charakterystyki energetyczne ogniw

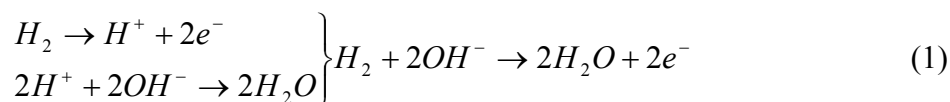
3.1. Istota działania ogniwa paliwowego. Bilans energetyczny

Autonomiczne ogniwo składa się z dwóch elektrod (anody i katody) oraz elektrolitu. Wobec różnych rodzajów elektrolitów inne są procesy elektrochemiczne na elektrodach. Ogólną ideę działania ogniwa zilustrowano biorąc pod uwagę wodorowo-tlenowe ogniwo alkaliczne, rys. 1.



Rys.1. Schemat ogniwa i jego zastępczy model energetyczny

Gazowy wodór zasila anodę (Elektrody są porowatymi strukturami budowanymi z proszku węglowego połączonego odpowiednim lepiszczem lub proszków metalicznych, w obu rozwiązaniach połączonych z odpowiednimi katalizatorami, np. platynowym, palladowym, niklowym. Ważnymi charakterystykami elektrod są powierzchnia czynna mierzona w m^2/g oraz przewodność podawana zazwyczaj w $\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Wodór dyfunduje przez anodę sięgając strefy reakcyjnej, w której w obecności katalizatora jest adsorbowany, rozpuszczalny w elektrolicie oraz podlega dysocjacji i reakcji z grupą wodorotlenową OH^-



Powstała w reakcji (1) woda (H_2O) rozcieńcza elektrolit (KOH). Jon OH^- wykorzystywany w reakcji (1) jest generowany w procesie katodowym (2 elektrony przechodzą z anody przez obwód zewnętrzny)



Jeśli reakcję odnieść nie do jednego mola H_2 , a jednego mola O_2 , to w procesie generowanych będzie 4 elektrony. Po zsumowaniu reakcji anody i katody uzyskujemy łączną reakcję dla ogniwa



W praktyce reakcje zachodzące zarówno na anodzie jak i katodzie są bardziej złożone [1].

Równanie pierwszej zasady termodynamiki zapisane dla schematu energetycznego ogniwa pokazanego na rys. 1 ma postać (wszystkie wielkości odniesione do mola, w – wylot, d – dolot) dla procesu izobarycznego

$$\Delta H = H_w - H_d = \Delta U + p\Delta V' = Q - L + p\Delta V' \quad (4)$$

gdzie:

U – energia wewnętrzna, J/mol, V' – objętość, $\frac{m^3}{mol}$, Q – ciepło absorbowane w układzie, L – praca generowana przez ogniwo, H – entalpia, J/mol.

Praca ogniwa L jest w ogólnym wypadku równa pracy elektrycznej L_{el} i pracy ekspansji

$$L' = p\Delta V'$$

Wykorzystując to w równaniu (4), napiszemy

$$\Delta H = Q - L_{el} \quad (5)$$

Zakładając dalej, że procesy zachodzące w ogniwie są odwracalne, czyli że $Q = T\Delta S$ oraz

$$L_{el} = A_{ne}(V_{od,K} - V_{od,A}) = nF(V_{od,K} - V_{od,A}) \quad (6)$$

gdzie:

n - liczba elektronów generowanych w pojedynczej reakcji (dla reakcji (1) i (2) $n = 2$) A - liczba Avogadro'y, F - liczba Faraday'a

$$F = A \cdot e = 96487 \frac{C}{mol}$$

V - potencjał odpowiednio katody i anody, indeks „od” oznacza proces odwracalny (bez oporu wewnętrznego ogniwa i strat na elektrodach), uzyskamy

$$\Delta H - T\Delta S = -nF(V_{od,K} - V_{od,A}) = -nFE$$

lub

$$-\Delta G = nFE \quad (7)$$

Do (7) wprowadzono oznaczenia:

$G = H - TS$ - funkcja Gibbsa (entalpia swobodna)

$E = V_{od,K} - V_{od,A}$ - różnica potencjałów między katodą i anodą, siła elektromotoryczna ogniwa.

Swobodna entalpia Gibbsa dla procesu w którym bierze udział k składników jest w ogólności funkcją

$$G = f(T, p, n_i, n_k, n_j) \quad (8)$$

przy czym n_i, n_k, n_j – są liczbami moli odpowiednio i -tego, k i j -tego składników mieszaniny. Można ją zapisać dla i -tego składnika w postaci [2].

$$G_i = G_{0i}(T) + (MR)T \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (9)$$

Funkcja G_{0i} jest równa

$$G_{0i}(T) = H_i - TS_i = H_{fi}(p_0, T_0) + \int_{T_0}^T (MC_p)_i dT - T \left[S_i(T_0, p_0) + \int_{T_0}^T (MC_p)_i \frac{dT}{T} \right] \quad (10)$$

gdzie:

H_{fi} – entalpia tworzenia, $S(T_0, p_0)$ - entropia określana dla parametrów odniesienia T_0, p_0 .

Wartości $S(T_0, p_0)$, H_{fi} a także G_0 są stabilizowane, najczęściej przy $T_0 = 15^\circ C$, $p_0 = 1$ atm (lub 1 bar). Ich wartości dla wybranych związków podano w tabelicy 2.

Tabela 2

Wartości ΔH_f , ΔG_0 , E_0 i N (liczba elektronów) dla wybranych reakcji przy $T = 298\text{K}$, $p = 10^5\text{ Pa}$

Paliwa	Reakcja sumaryczna	N	$-\Delta H_f$ kJ/mol	$-\Delta G_0$, kJ/mol	E_0 , V	$1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$
Wodór	$H_2 + 0.5O_2 \rightarrow H_2O_{(c)}$	2	286.0	237.3	1.229	0.830
	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$	2	335.5	262.5	1.259	0.783
	$H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$	2	242.0	205.7	1.006	0.850
Metan	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(c)}$	8	980.8	818.4	1.060	0.919
Propan	$C_3H_8 + 5O_2 \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O_{(c)}$	20	2221.1	2109.9	1.093	0.950
Decane	$C_{10}H_{32} + 15.5O_2 \rightarrow 10CO_2 + 11H_2O_{(c)}$	66	6832.9	6590.5	1.102	0.965
Tlenek węgla	$CO + 1.5O_2 \rightarrow CO_2$	2	283.1	257.2	1.066	0.909
Węgiel pierwiastkowy	$C + 0.5O_2 \rightarrow CO$	2	110.6	137.3	0.712	1.242
	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	4	393.7	394.6	1.020	1.002
Metanol	$CH_3OH + 1.5O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(c)}$	6	726.6	702.5	1.214	0.967
Formaldehyd (e)	$CH_2O_g + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O_{(c)}$	4	561.3	522.0	1.350	0.930
Amoniak	$NH_3 + 0.75O_2 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2O$	3	382.8	338.2	1.170	0.884
Hydrazyna	$N_2H_4 + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O_{(c)}$	4	622.4	602.4	1.560	0.968

Różnica ΔG w zależności (7) jest brana dla produktów i substratów reakcji zachodzącej w ogniwie. Ogólnie dla reakcji



$$\Delta G = cG_C + dG_D - aG_A - bG_B \quad (12)$$

Po wykorzystaniu (9)

$$\Delta G = \Delta G_0 + (MR)T \ln \frac{\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b} \quad (13)$$

gdzie $\bar{P} = \frac{P}{p_0}$

Znając ΔG z (7) można wyliczyć wartość potencjału E dla danego ogniwa

$$E = \frac{-\Delta G_0}{nF} - \frac{(MR)T}{nF} \ln \frac{\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b} \quad (14)$$

Jeśli substraty i produkty sprowadzić do stanu standardowego (T_0, p_0), to z (14)

$$E = E_0 = -\frac{\Delta G_0}{nF} \quad (15)$$

Tę wartość potencjału nazywamy odwracalnym standardowym potencjałem ogniwa. Jest on maksymalnym z możliwych do osiągnięcia potencjałem przy odwracalnym przebiegu procesów w ogniwie. Jego wartość dla różnych możliwych paliw przedstawiono w tabeli 2 [1]. E_0 może być rozpatrywane jako potencjał biegu luzem ogniwa idealnego.

Praca maksymalna ogniwa, zgodnie z (6) jest równa

$$L_{el,max} = nFE_0 = -\Delta G_0 \quad (16)$$

3.2. Zależność potencjału ogniwa od ciśnienia i temperatury

Zależność E od ciśnienia uwidacznia wprost związek (14). Pierwszy wyraz prawej strony jest funkcją tylko temperatury, drugi człon decyduje o intensywności wpływu ciśnienia na E . Jeśli iloczyn $\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b$ dla substratów jest większy od $\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d$ dla produktów reakcji zachodzącej w ogniwie, to przy stałej temperaturze wzrost ciśnienia spowoduje wzrost E . Tak będzie zawsze dla ogniw wodorowo-tlenowych. Z (14) obliczamy, że praca ogniwa w temperaturze standardowej i ciśnieniu 20 bar spowoduje dla ogniwa o reakcji (3) przyrost E o ΔE (H_2O w stanie ciekłym) = 58 mV. Wpływ temperatury można określić znajdując

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,n} &= \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{(MR)T}{nF} \left[\ln K_p - \ln \frac{\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b} \right] \right\} = \\ &= \frac{(MR)}{nF} \ln K_p + \frac{(MR)T}{nF} \frac{\partial}{\partial T} \ln K_p - \frac{(MR)}{nF} \ln \frac{\bar{P}_C^c \bar{P}_D^d}{\bar{P}_A^a \bar{P}_B^b} = \frac{(MR)T}{nF} \frac{\partial}{\partial T} \ln K_p + \frac{E}{T} \end{aligned} \quad (17)$$

Zgodnie z równaniem Van Hoffa [3]

$$\frac{\partial}{\partial T} \ln K_p = \frac{\Delta H}{(MR)T^2}$$

i w konsekwencji

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{E}{T} + \frac{\Delta H}{nFT} \quad (18)$$

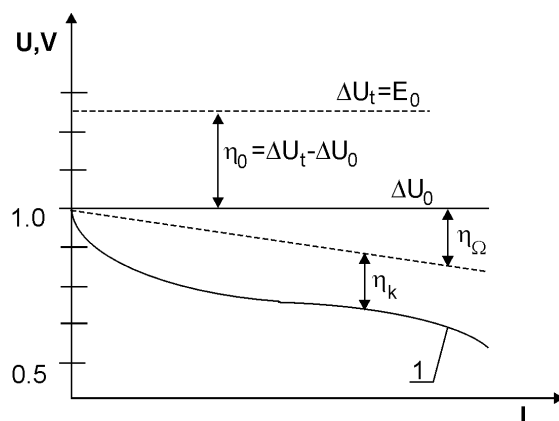
Związek (18) po wykorzystaniu definicji ΔG można także zapisać w postaci

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{p,n} = \frac{\Delta S}{nF} \quad (19)$$

Na podstawie (18) i (19) widzimy, że intensywność zmiany E z temperaturą można wyznaczyć teoretycznie znając w procesie ogniwowym zmianę ΔH lub ΔS . Dla większości stosowanych paliw wzrost temperatury prowadzi do obniżenia E .

3.3. Straty potencjału w rzeczywistym ogniwie

Maksymalna wartość $E = E_0$ jest teoretyczną wartością (przy odwracalnych procesach elektrochemicznych w ogniwie) dla nieobciążonego ogniwa. Nieodwracalność procesów oraz obciążenie ogniwa przez jego podłączenie do układu z odbiornikiem jest źródłem strat potencjału. Ich istotę wyjaśnimy posługując się napięciowo-prądową charakterystyką ogniwa (jest to zależność napięcia od prądu lub napięcia od gęstości prądu podawanej zazwyczaj w mA/cm²).



Rys. 2. Straty napięcia w rzeczywistym ogniwie (schematycznie). 1 – charakterystyka ogniw rzeczywistego

Wyróżniamy trzy rodzaje strat: straty „biegu luzem”, straty oporu oraz elektrokinetyczne, rys. 2. Łączne straty (dla określenia strat przyjęto powszechnie stosowany w teorii ogniw symbol η)

$$\eta_c = \eta_0 + \eta_\Omega + \eta_k \quad (20)$$

W rzeczywistym nieobciążonym ogniwie różnica napięcia między elektrodami jest mniejsza niż wartość teoretyczna E_0 . Różnica

$$\eta_0 = E_0 - \Delta U_0 \quad (21)$$

jest spowodowana przez zanieczyszczenie paliwa, złą jakość elektrod, a także możliwością występowania reakcji przeciwnych do biegu reakcji głównej. Dla typowych ogniw wodorowo-tlenowych $\eta_0 = 0.15 - 0.25V$. Wartość η_0 nie zależy od natężenia prądu.

Źródłem drugiej straty jest opór przewodzenia w elementach ogniw (elektrody, elektrolit) ogólnie (R_{el} – opór w przewodnikach elektronów)

$$\eta_\Omega = (R_{el} + R_{jonów}) \cdot I$$

Ponieważ stała czasowa charakterystyczna do czasu przepływu elektronów jest około 100 razy większa od stałej dla transportu jonów, o wartości η_Ω decyduje głównie rodzaj elektrolitu i grubość jego warstwy. Strata η_Ω jest liniową funkcją natężenia prądu (rys. 2).

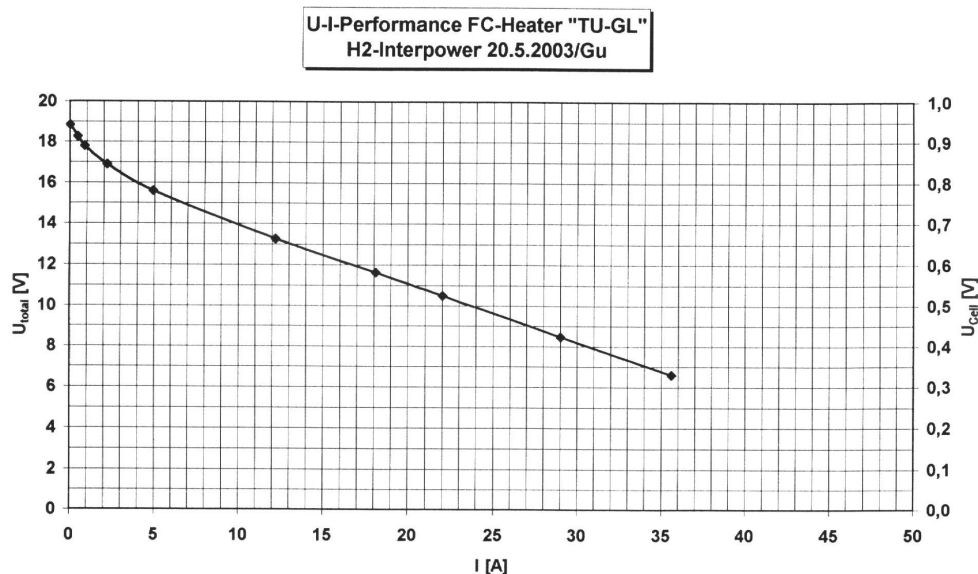
Grupa strat $\eta_R(I)$ zawiera wiele składowych (nie wszystkie z nich zostały do końca dokładnie wyjaśnione), w tym: straty o charakterze dyfuzyjnym, straty związane z przepływem ładunku przez warstwę na granicy elektrody i elektrolitu (transfer – overvoltage), straty spowodowane różnymi stałymi czasowymi przebiegu reakcji cząstkowych na anodzie i katodzie.

Dla różnych rodzajów ogniw udział poszczególnych rodzajów strat w ogólnym ich bilansie jest zróżnicowany.

Znając wartość strat obliczamy rzeczywistą pracę generowaną w ogniwie

$$L = nF \left(E_0 - \sum_{\alpha} \eta_{\alpha} \right) \quad (22)$$

oraz rzeczywistą charakterystykę napięciowo-prądową.



Rys.3. Charakterystyka ogniwa paliwowego o mocy 200 W

W modelowaniu konkretnych ogniw wykorzystuje się różne zależności dla określenia η [3,4,5]. Rys.3 ilustruje rzeczywistą charakterystykę ogniwa z membraną jonowymienną o mocy 200 W zainstalowanego w Instytucie Maszyn i Urządzeń Energetycznych.

3.4. Sprawność ogniwa paliwowego

Definiuje się różne sprawności ogniwa paliwowego. Dla odwracalnych procesów elektrochemicznych w ogniwie generowana jest praca maksymalna (dla warunków standardowych)

$$L_{el,max} = -\Delta G_0 \quad (23)$$

Wtedy miarą efektywności ogniwa jest sprawność energetyczna (dla warunków standardowych)

$$\eta_{ogt} = \frac{-\Delta G_0}{-\Delta H_0} = \frac{\Delta H_0 - T_0 \Delta S_0}{\Delta H_0} = 1 - \frac{T_0 \Delta S_0}{\Delta H_0} \quad (24)$$

Wartość tej sprawności dla różnych możliwych reakcji przedstawiono w tabeli 2. Dla reakcji w których $\Delta S_0 < 0$: $\eta_{ogt} < 1$.

Jeśli reakcje zachodzące w ogniwie prowadzą do wzrostu entropii produktów względem substratów, to wobec $\Delta H_0 < 0$: $\eta_{ogt} > 1$.

Dla pracy ogniwa w odmiennych warunkach od standardowych

$$\eta_{ogt} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (25)$$

Przy $\Delta S < 0$ wzrost temperatury będzie skutkował obniżeniem η_{ogt} .

Sprawność energetyczną odniesioną do rzeczywistych warunków pracy definiujemy ilorazem

$$\eta_{og} = \frac{L}{\Delta H} = \frac{-nF\left(E_0 - \sum_{\alpha} \eta_{\alpha}\right)}{\Delta H} \quad (26)$$

W ocenie ogniów wprowadza się także inne miary efektywności [1].
Sprawność elektrochemiczną

$$\eta_{ech} = \frac{-nFE}{\Delta G_0} = \frac{E}{E_0} \quad (27)$$

Sprawność prądową (Faraday'a)

$$\eta_F = \frac{I}{I_t} \quad (28)$$

gdzie:

I - prąd w obwodzie zewnętrznym,

I_t - jego wartość teoretyczna.

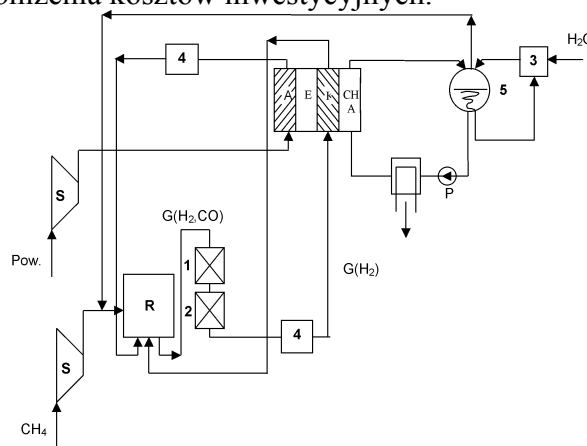
Wielkość (25) ocenia pracę samego ogniwa lub modułu składającego się z wielu ogniów. Będzie ona większa niż sprawność instalacji ogniwa, która dodatkowo musi uwzględnić straty w procesie przygotowania paliwa, chłodzenia i efektywności innych węzłów pomocniczych.

4. Ogniwa paliwowe w instalacjach energetycznych

Współczesny stan rozwoju technologicznego ogniów paliwowych wskazuje na szybkie zastosowanie do generacji energii elektrycznej i ciepła głównie ogniów: PAFC, PEMFC, MCFC i SOFC.

4.1. Ogniwa PAFC

Najdojrzalsze konstrukcyjnie ogniwa fosforowe (PAFC) mają stosunkowo niski potencjał wzrostu sprawności i obniżenia kosztów inwestycyjnych.

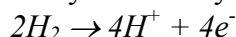


Rys. 4. Ogólny schemat technologiczny instalacji demonstracyjnej z ogniwem fosforowym o mocy 11 MW (Tokyo Electric POWER CO). A – anoda, E – elektrolit, K – katoda, CH – chłodzenie ogniwa, G – gaz, P – pompa, R – reaktor reformingu, 1,2 – wysokotemperaturowy i niskotemperaturowy proces CO – shift, 3 – stacja uzdatniania wody, 4 – chłodnice, 5 – separator pary

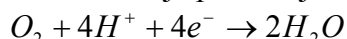
Na rys.4 pokazano ogólny schemat instalacji demonstracyjnej ze stosem ogniw PAFC o mocy netto 11 MW. Powstała ona z wykorzystaniem doświadczeń zebranych z eksploatacji przez Tokyo Electric Power CO w latach 1980-85 instalacji o mocy 4,5 MW. Instalacja o mocy 11 MW uzyskała moc znamionową w czerwcu 1991 r. Jego sprawność generacji energii elektrycznej jest równa 41,8 % (sprawność zdefiniowano w stosunku do ciepła spalania utylizowanego gazu ziemnego). Ciepło użyteczne stanowiło 32,2 % ciepła spalania. Zmierzona emisja $\text{NO}_x = 3$ ppm. Stopień konwersji metanu zmieniał się w przedziale $0,8 \div 0,83$ (wartość 0,83 odpowiada obciążeniu nominalnemu). Stopień konwersji CO był zmienny z obciążeniem i wynosi około 0,975. Wiele innych firm także bada i rozwija technologie PAFC (głównie w Japonii i USA). Nie należy jednak oczekiwać osiągnięcia w najbliższym czasie zachęcających do szerszych zastosowań kosztów inwestycyjnych.

4.2. Ogniwa polimerowe

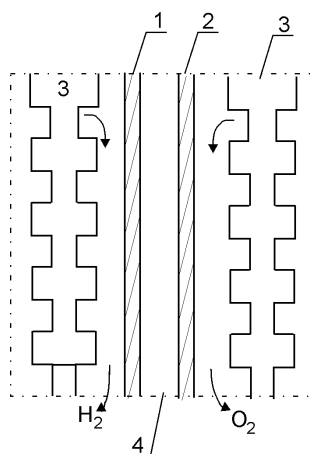
Współcześnie wzrasta zainteresowanie ogniwami polimerowymi. Perspektywy rozwoju nie dotyczą tylko transportu ale także energetyki, dla której reprezentują duży potencjał jako rozproszone źródła energii elektrycznej i ciepła. Schemat konstrukcji segmentu stosu paliwowego składającego się z bipolarnych ogniw polimerowych przedstawiono rys. 5 (na podstawie [1]). Ogniwo składa się z grafitowych płyt bipolarnych o odpowiedniej przewodności umożliwiającej przepływ prąd z jednego ogniwa do następnego. Wyposaża się je w kanały doprowadzające paliwo i utleniacz. Reakcje zachodzące na elektrodach są analogiczne jak dla ogniwa fosforowego. Na anodzie w obecności katalizatora zachodzi dysocjacja wodoru. Powstają cztery protony i elektrony



Jony wodorowe transportowane przez membranę jonowymienną docierają do katody gdzie w obecności katalizatora zachodzi reakcja produkcji wody



Porowate elektrody węglowe są katalizowane. Bardzo efektywnym katalizatorem jest dla obu reakcji platyna. Podstawowym problemem technologicznym jest zmniejszenie zużycia tego drogiego metalu. Zazwyczaj na cząsteczki węgla nanosi się cząsteczki platyny o średnicy 2-5 nm. Jonowymienna membrana może być zbudowana z różnych polimerów, które muszą jednak charakteryzować się odpowiednimi własnościami transportowymi dla protonów i wody. Często stosowane są polimery fluorowo-węglowe do których podłączona jest sulfonowa grupa kwasowa.



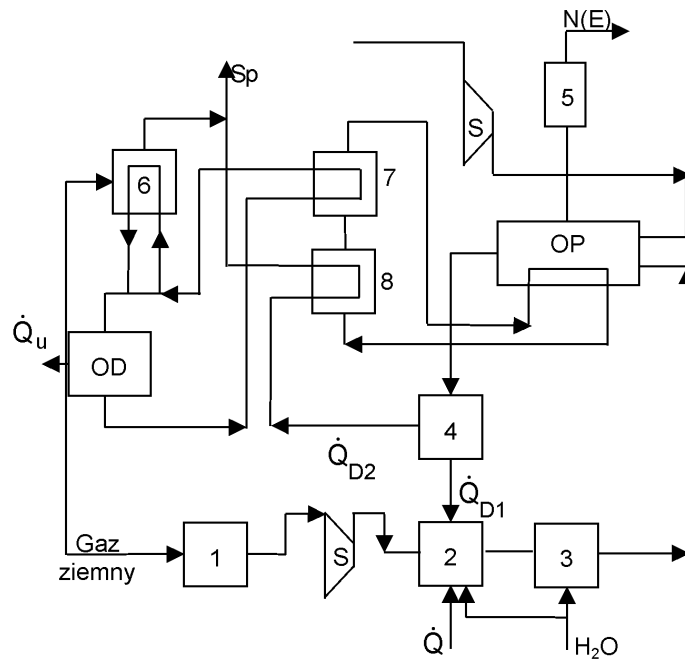
Rys. 5. Bipolarne ogniwo membranowe. 1 – anoda, 2 – katoda, 3 – płyta bipolarna, 4 – membrana protonowymienna

Membrana ma grubość mieszczącą się najczęściej w przedziale 50-176 μm . Opis własności innych materiałów polimerowych można znaleźć w literaturze specjalistycznej [1], [6].

Ogniwa polimerowe pracują w temperaturze poniżej 100°C. Stąd powstająca w wyniku reakcji woda jest w stanie ciekłym. Podstawowy wpływ na charakterystykę ogniwa mają mechanizmy transportu wody w elementach ogniwa i sposób jej odprowadzenia. Należy dbać o odpowiednie jej stężenie w membranie celem uzyskania dobrych własności przewodzenia jonów. Zazwyczaj woda jest usuwana z ogniwa po stronie katody.

Charakterystyki napięciowo-prądowe ogniw polimerowych istotnie zależą od temperatury i ciśnienia pracy oraz rodzaju utleniacza, a także rodzaju membrany i stopnia nasycenia katalizatorem. Ogólnie rzecz biorąc wzrost temperatury zwiększa napięcie ogniwa przy danej gęstości prądu, podobnie oddziaływać będzie ciśnienie na katodzie. Zastosowanie czystego tlenu jako utleniacza pozwala uzyskać liniowy przebieg charakterystyki w dużym zakresie zmienności gęstości prądu. Zawartość w paliwie CO powoduje istotną degradację własności ogniwa.

Na rysunku 6 zilustrowano schemat układu skojarzonej produkcji ciepła i energii elektrycznej z PEMFC. W układzie produkcji ciepła wspomaga kocioł gazowy (6). Niektóre firmy prognozują sprzedaż w 2010 sto tysięcy podobnych modułów. Przy tej wielkości sprzedaży należy oczekiwać ceny 1500 euro/kW_{el}.



Rys. 6. Skojarzona produkcja ciepła i energii elektrycznej w układzie z PEMFC.
 1 – odsiarczanie, 2 – reaktor reformingu, 3 – CO – shift, 4 – dopalanie (katalityczne),
 5 – przemiennik, 6 – wspomagający kocioł gazowy, 7,8 – wymienniki ciepła, OP – ogniwo
 paliwowe, Sp – spaliny, OD – odbiornik ciepła, N – moc, \dot{Q} - strumienie ciepła,
 S – sprężarka.

4.3. Ogniw węglanowe (MCFC)

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

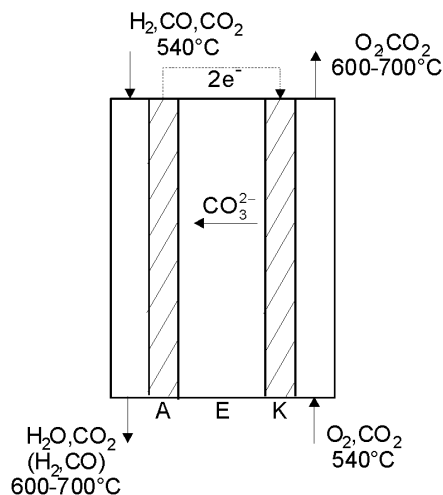
Elektrolitami jest mieszanina Li_2CO_3 z K_2CO_3 lub Na_2CO_3 (w obecnym stadium rozwoju stosuje się składy: 62 Li_2CO_3 – 38 K_2CO_3 , 50 Li_2CO_3 – 50 Na_2CO_3 , 50 Li_2CO_3 – 38 K_2CO_3 , liczby dotyczą udziałów molowych wyrażonych w procentach). Matryca elektrolitu jest kompozycją γ - LiAlO_2 (ziarna drobne $< 0.1 \mu\text{m}$ – 55%), α - Al_2O_3 (ziarna grube $\sim 100 \mu\text{m}$ – 30%), włókien α - Al_2O_3 ($\phi = 5 \mu\text{m}$ – 15%) [1].

Anodę tworzy nikiel z dodatkiem chromu (10 %) o porowatości 50 – 70 %. Wymiar por jest rzędu 3 – 6 μm i jest mniejszy od por w katodzie i większy od por w elektrolicie. Osnową jest tworzywo ceramiczne. Grubość anody wynosi 0.5 – 0.8 mm.

Katoda wykonana jest z niklu, który po kilku godzinach eksploatacji utlenia się do NiO. Porowatość katody po utlenieniu osiąga wartość z przedziału 60 – 65 %, wymiar por 7-15 μm . Grubość katody waha się w granicach 0.5 – 0.75 mm.

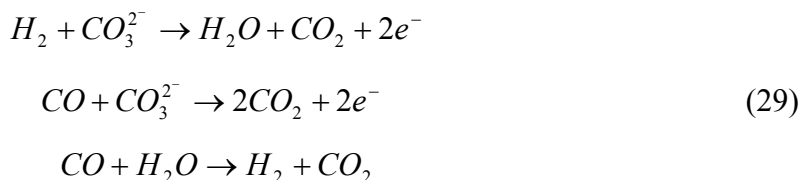
Na efektywność ogniw znaczący wpływ ma zjawisko rozpuszczalności NiO w elektrolicie. Badania nad optymalnym składem elektrolitu są prowadzone w dalszym ciągu.

Układ podstawowych reakcji w ogniwie jest następujący, rys.7.

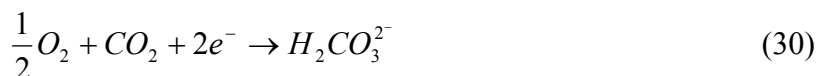


Rys.7. Ogólny schemat ogniw węglanowego

Anoda:

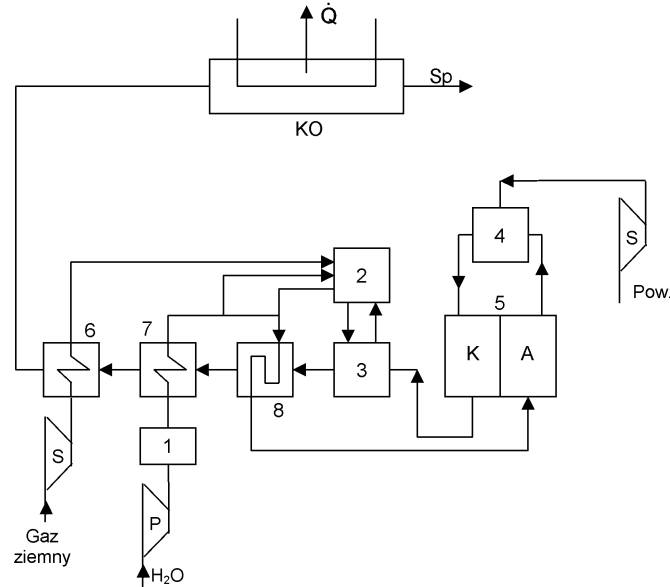


Katoda:



Druga z reakcji (29) przebiega mało intensywnie. Trzecia nie jest reakcją elektrochemiczną. W temperaturze pracy ogniw opisuje konwersję CO w H_2 .

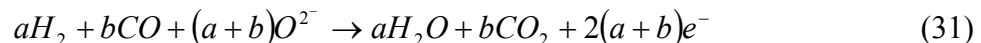
W wielu krajach (głównie w USA i Japonii) prowadzi się intensywne badania nad opanowaniem technologii MCFC dużych mocy. Doświadczenia są zbierane z instalacji doświadczalnych i demonstracyjnych o różnej wartości mocy (50 kW – 2 MW). Opracowano także projekty elektrowni o mocy 100 MW. Jako paliwo rozpatruje się głównie gaz ziemny oraz węglowy gaz syntezowy. Przykład instalacji z CFC ilustruje rys.8



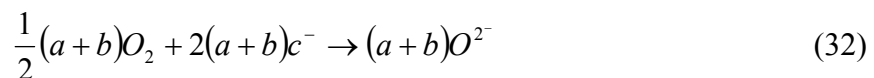
Rys. 8. Układ z MCFC (na podstawie instalacji demonstracyjnej w Santa Clara). 1 – instalacja przygotowania wody, 2 – odsiarczanie, 3 – reaktor reformingu, 4 – dopalanie katalityczne, 5 – ogniwo, 6-8 – wymienniki ciepła, Pow – powietrze.

4.4. Ogniwa tlenkowo-ceramiczne

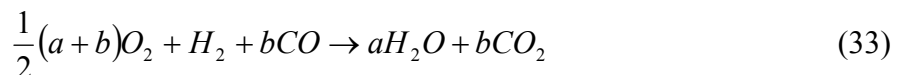
Ogniwa tlenkowo-ceramiczne są ogniwami wysokotemperaturowymi. Temperatura pracy: $t = 1000^{\circ}\text{C}$. Układ reakcji można w ogólnym wypadku przedstawić następująco [1]:
anoda:



katoda:



reakcja netto:

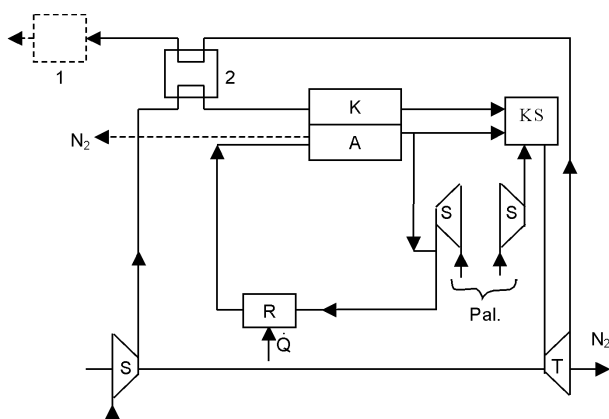


Elektrolitem jest tlenek cyrkonu (ZrO_2) z domieszką Y_2O_3 (8-10 mol%). Zamiast tlenku itru rozpatruje się także zastosowanie dwutlenku cezu (CeO_2) oraz Gd_2O_3 (Gd – gadolin). Anodę tworzy porowata struktura $NiZrO_2$ (porowatość 20 – 40 %), katoda zbudowana jest z tlenków $La_{1-X}Sr_XMO_3$ (M jest manganem lub kobaltem). Porowatość jest tego samego rzędu co w anodzie, X przyjmuje wartości z przedziału 0.1 – 0.15. Wpływ ciśnienia wynika z równania Nernsta. To samo równanie wskazuje na obniżenie teoretycznego potencjału z temperaturą. W ogniwach rzeczywistych, ze względu na spadek strat oporu omowego (zwłaszcza w przedziale $800 - 1000^{\circ}\text{C}$) ze wzrostem temperatury rośnie napięcie. Wzrost

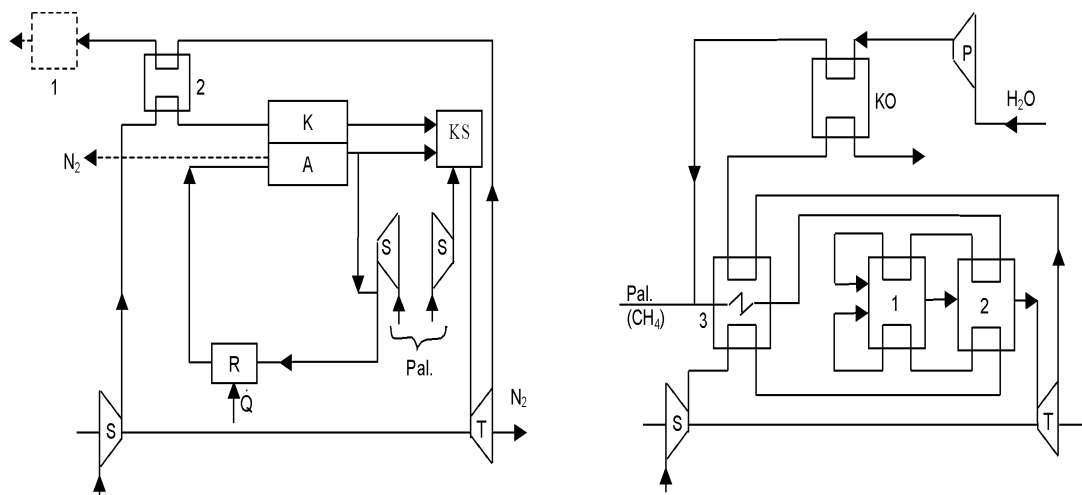
temperatury powyżej 1000°C nie prowadzi do istotniejszych zmian tego oporu, w związku z tym za temperaturę pracy przyjmuje się obecnie 1000°C.

Z wielu możliwych rozwiązań technologicznych największego postępu dokonano w rozwoju ogniw rurowych (Westinghouse – Siemens), a także w konstrukcji ogniw monolitycznych (np. Allied-Signal). Ogniwo rurowe, z którym wiąże się duże nadzieje, jest rurą trójwarstwową. Warstwa zewnętrzna jest omywana paliwem anodą, warstwa środkowa – elektrolitem, zaś warstwa wewnętrzna katodą. Utleniacz przepływa wewnątrz rury. Rozwiązanie rurowe ułatwia rozwiązanie problemu szczelności i minimalizacji przecieków.

Schematy 9 i 10 odpowiadają układom z ogniwami ceramicznymi (SOFC). Pierwszy z nich pokazuje prosty hybrydowy układ ogniwa z turbiną gazową małej mocy. Układ analizowano w [7] dla temperatury czynnika przez turbinę gazową 1150°C, przy temperaturze pracy ogniwa 1000°C i jego mocy równej 23,6 KW. Łączna moc instalacji 30 KW, sprawność energetyczna 66,5 %.



Rys. 9. Prosty układ z SOFC sprzęgnięty z zespołem turbiny gazowej. K – katoda, A – anoda, KS – komora spalania (dopalania), R – reaktor reformingu, Pal – paliwo, T – turbina gazowa, 1 – kocioł odzyskowy, 2 – regenerator, pozostałe oznaczenia jak na rys.6



Rys. 10. Ogniwo SOFC z wewnętrzną regeneracją sprzęgnięte z zespołem turbiny gazowej. 1 – ogniwo paliwowe, 2 – dopalanie, 3 – wymiennik ciepła, P – pompa, KO – kocioł odzyskowy, pozostałe oznaczenia jak na rys. 9

Rysunek 10 ilustruje układ turbiny gazowej z SOFC przy zastosowaniu wewnętrznej regeneracji [8]. Przy temperaturze przed turbiną 1100°C, stosunku mocy ogniwa do mocy

turbiny 0,79/0,21 z obliczeń otrzymano sprawność zbliżoną do 70%. Dyskusję potencjału energetycznego podobnych hybrydowych układów przedstawiono także w [9].

5. Uwagi końcowe

Ogniwa paliwowe niewątpliwie stanowią poważny potencjał technologiczny dla efektywnej (w sensie energetycznym, ekologicznym i w przyszłości ekonomicznym) produkcji ciepła i energii elektrycznej. Budowane obecnie instalacje demonstracyjne wykorzystują głównie ogniwa tlenkowo-ceramiczne i węglanowe o mocy 100-250 kW

Należy więc oczekiwać w pierwszej kolejności upowszechniania instalacji rozproszonych o tym poziomie mocy. W przyszłości nie można wykluczyć budowy źródeł o znacznie większej mocy. Po ostatniej awarii energetycznej w Stanach Zjednoczonych nastąpi zapewne przyspieszenie prac nad energetycznym wykorzystaniem ogniwi.

Badania naukowe i przemysłowe koncentrują się obecnie na:

- doskonaleniu konstrukcji i technologii ogniwi (nowe konstrukcje i rodzaje elektrod, nowe rozwiązania dla elektrolitów, poszukiwanie nowych katalizatorów, itd.)
- poprawie sprawności procesów elektrochemicznych
- doskonaleniu procesów przygotowania paliwa
- możliwości zastosowania biomasy i paliw odpadowych (procesy zgazowania biomasy, odpadów, procesy oczyszczania gazów syntezowych)
- zwiększenie trwałości i żywotności ogniwi
- budowa ogniwi rewersyjnych (przygotowanie instalacji akumulacyjnych i współpraca z energetyką źródeł odnawialnych).

Literatura

- [1] Kordesch K., Simander G.: Fuel Cell and Their Applications, VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1996.
- [2] Bejan A. Advanced Engineering Thermodynamics, A Wiley – Interscience Publication, New York, 1988.
- [3] Achenbach E.: Three – dimensional and Time – dependent Simulation of a Planar Solid Oxide Fuel Cell Stack. J.of Power Sources, 49, 1994,333-348.
- [4] Amphlett J.C. i inni: Parametric Modelling of the Performance of a 5-kW Proton – Exchange Membrane Fuel Cell Stack. J.of Power Sources, 49, 1994, 349-356.
- [5] Massardo A.F., Lubelli F.: Internal Reforming Solid Oxide Fuel Cell – Gas Turbine Combined Cycles (IRSOFC-GT): Part A – Cell Model and Cycle Thermodynamic Analysis. J.of Eng.for Gas Turbines and Power, Vol 122, January 2000, 27-35.
- [6] Appleby A.J.: Fuel Cell Electrolytes: Evaluation, Properties and Future Prospects. J.of Power Sources, 49, 1994, 15-34.
- [7] Shinji Kimijima, Nobuhide Kasagi: Performance evaluation of Gas Turbine – Fuel Cell Hybrid Micro Generation Systems. ASME Paper GT-2002-30111, 2002.
- [8] Kousuke Nishida i inni: Performance Evaluation of Multi – Stage SOFC and Gas Turbine Combined Systems. ASME Paper GT-2002-30109, 2002.
- [9] Bohn D.E., N.Pöppe: State of Art and Potential of Micro Gas Turbines in Combination with High – temperature Fuel Cells. VGB Power Tech 3/2002.

