

## Ćwiczenie G4: Badanie własności wodorowych ogniw paliwowych (PEM)

Ogniwa paliwowe – budowa i zasada działania

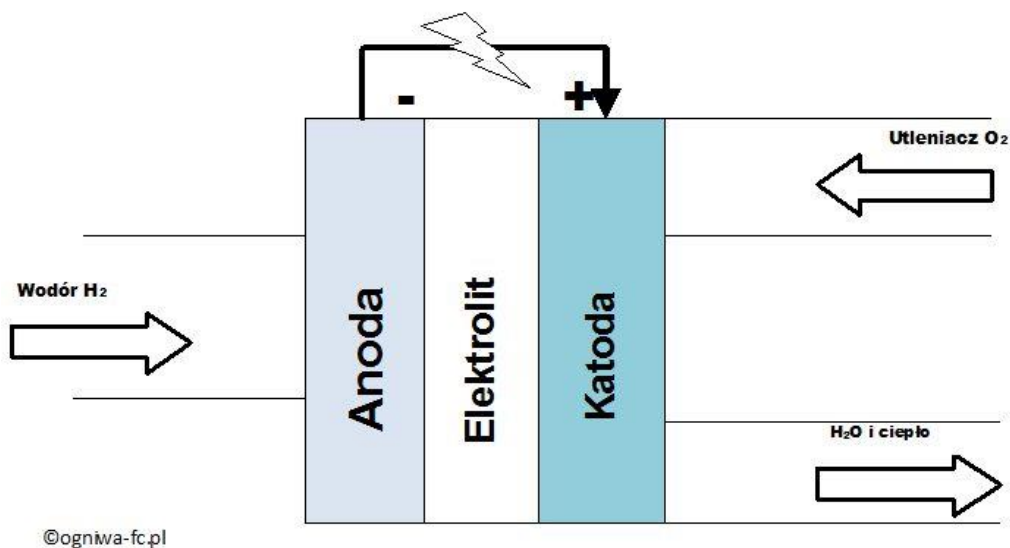
### I. Wstęp

Początki ogniw paliwowych sięgają pierwszych dziesięcioleci XIX w., kiedy to sir Wiliam Grove opracował ich pierwowzór zwany wówczas „gas voltaic battery”, czyli w prostym tłumaczeniu „gazową baterię voltaiczną”. Wbrew pozorom zasadnicza budowa ogniw paliwowych nie uległa drastycznym zmianom, a zasada działania jest wciąż ta sama. Dzięki temu, śledząc historię ogniw paliwowych można już niejako między wierszami wyczytać budowę ogniw, zarówno tych historycznych, jak i współczesnych. Technika wykonania poszczególnych elementów uległa jednak sporym modyfikacjom, zapewniając optymalizację wielu z nich, dzięki czemu dzisiejsze ogniwa cieszą się znów ogromną popularnością i stoją u bram nowej ery energetyki. Celem niniejszego rozdziału jest opisanie budowy współczesnych ogniw paliwowych i wyjaśnienie podstawowych zasad ich działania.

### II. Ogólna budowa i zasada działania ogniwa paliwowego

Na początek warto przytoczyć kilka definicji ogniw paliwowych znalezionych w fachowej literaturze przedmiotu. W polskiej literaturze poświęconej ogniwoom paliwowym możemy znaleźć ich definicję m. in. w książce Jana Surygały pt.: „Wodór jako paliwo”. Zgodnie z nią: „Ogniwo paliwowe zużywa wodór lub paliwo bogate w wodór oraz tlen do wytworzenia elektryczności w procesie elektrochemicznym. Pojedyncze ogniwo zawiera elektrolit i dwie pokryte katalizatorem porowate elektrody: anodę i katodę.” [5] Z uwagi na ogromne zaangażowanie Amerykańskiego Departamentu ds. Energii w rozwój technologii wodorowej, warto sięgnąć po definicję do podręcznika poświęconego ogniwoom paliwowym wydanego właśnie przez ww. departament. Zgodnie z nim: „Ogniwa paliwowe – są to urządzenia elektrochemiczne, które konwertują (przemieniają) chemiczną energię zawartą w paliwie w energię elektryczną bezpośrednio, obiecując generowanie mocy z dużą efektywnością i niską szkodliwością dla środowiska.” [8] Podobne rozumienie pojęcia ogniw paliwowych możemy odczytać z definicji podanej przez Bagotskyego w jego książce pt.: „Fuel Cells. Problems and Solutions” z 2012. Brzmi ona następująco: „Ogniwa paliwowe podobnie jak baterie, stanowią odmianę ogniw galwanicznych, w których dwie lub więcej elektrod (przewodników elektrycznych) jest w kontakcie z elektrolitem (przewodnikiem jonowym). Inną odmianą ogniw galwanicznych są elektrolizery, w których prąd elektryczny jest używany do wytwarzania chemikaliów w procesie odwrotnym do tego, który zachodzi w ogniwach paliwowych, zamieniając elektryczność w energię chemiczną” [1]

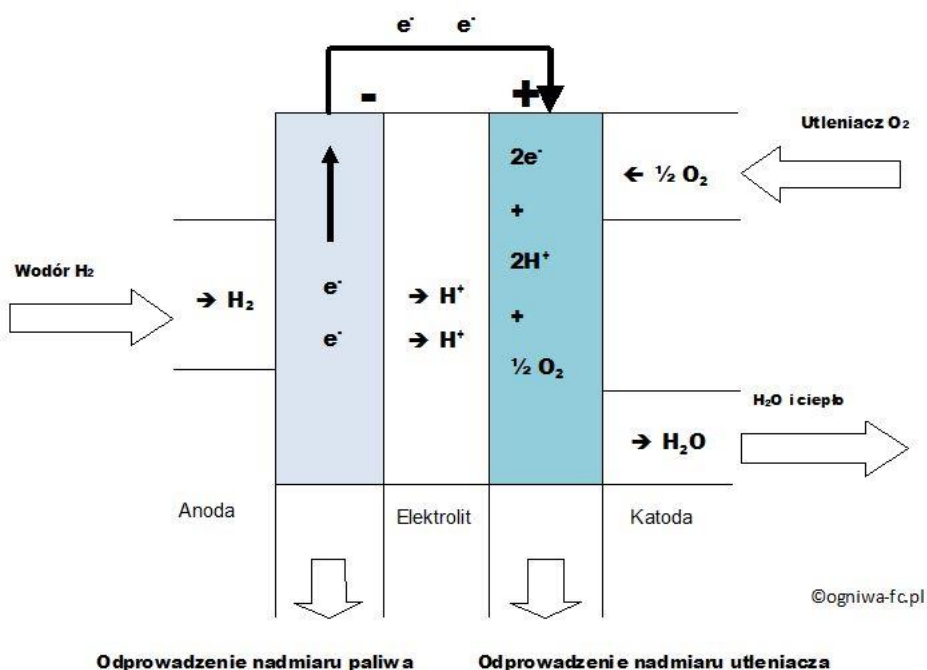
Powyższy przegląd definicji pozwala zorientować się we współczesnym rozumieniu pojęcia „ogniwa paliwowe” i naświetla nieco zasadę działania tych urządzeń.



Rys 1. Schemat ogniwa paliwowego i zasady jego działania

Na rysunku powyżej przedstawiono prosty schemat obrazujący podstawowe elementy składowe ogniwa paliwowego oraz zasadę jego działania. Możemy z niego odczytać, że niezbędnymi elementami ogniwa paliwowego (OP) są dwie elektrody (anoda i katoda) oraz elektrolit. Dodatkowo widzimy, że elektrody połączone są zewnętrznym obiegiem elektrycznym, w którym podczas pracy ogniwa płynie prąd. W dalszej kolejności możemy się domyślić, że ogniwo to musi być wyposażone w wejście i wyjście gazów reakcyjnych (paliwa – najczęściej wodoru oraz utleniacza – najczęściej powietrza, rzadziej czystego tlenu) oraz wyjście dla produktów ogniwa – wody i ciepła.

Zasadę działania ogniwa łatwo zobrazować na przykładzie ogniw typu PEMFC (ang.: Proton Exchange Membrane Fuel Cell – ogniwa paliwowe z membraną protonowymienną), obecnie najpopularniejszych na rynku [\[9\]](#).



Rys. 2 Schemat działania ogniwa paliwowego na przykładzie ogniwa PEMFC.

Zasada działania ogniwa paliwowego jest bardzo prosta. Do ujemnej elektrody (anody) dostarczamy wodór  $H_2$ , który ulega rozkładowi na elektrony  $e^-$  i jony  $H^+$  (będące de facto protonami). Z uwagi na fakt, że wodór występuje w przemyśle w postaci dwuatomowej, to przy jego rozkładzie dostajemy dwa jony  $H^+$  i dwa elektrony  $e^-$  na każdą cząsteczkę (molekułę) wodoru. Dodatnią elektrodę ogniwa – katodę, zasilamy utleniaczem – powietrzem lub czystym tlenem. Dzięki zastosowaniu na obu elektrodach odpowiednich katalizatorów (czyli pierwiastków bądź związków chemicznych mających na celu umożliwienie lub przyspieszenie pożądanych reakcji), rozkład wodoru jak również jego późniejsze łączenie się z tlenem przebiegają sprawnie. Kluczem do sukcesu w uzyskaniu elektryczności z chemicznego paliwa, jest elektrolit zawarty pomiędzy elektrodami, który pozwala na przenikanie jedynie jonów  $H^+$ , czyli protonów, blokując jednocześnie przenikanie elektronów. Elektrony pojawiające się w wyniku katalitycznego rozkładu wodoru  $H_2$  nie mogą przedostać się przez elektrolit, dlatego następuje ich wymuszony ruch w obiegu zewnętrznym, którym docierają do elektrody redukującej – katody. Ten ruch elektronów nazywamy właśnie elektrycznością. W obiegu zewnętrznym umieszczamy obciążenie ogniwa (odbiornik energii elektrycznej np.: silnik elektryczny, żarówka), które zasilamy energią elektryczną generowaną przez ogniwo paliwowe. Po zasileniu obciążenia elektrony przemieszczają się w kierunku katody, gdzie ulegają rekombinacji (ponownemu połączeniu) z jonami wodoru. Na katodzie elektrony z obiegu zewnętrznego, poprzez katalizator, jonizują cząsteczki tlenu, nadając im ujemny ładunek elektryczny. Tak zjonizowane cząsteczki tlenu łączą się z jonami wodoru  $H^+$  - protonami, dając w efekcie wodę  $H_2O$  i ciepło. Reakcje zachodzące w naszym schematycznym ogniwie możemy zapisać następująco:

Anoda:  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  ;

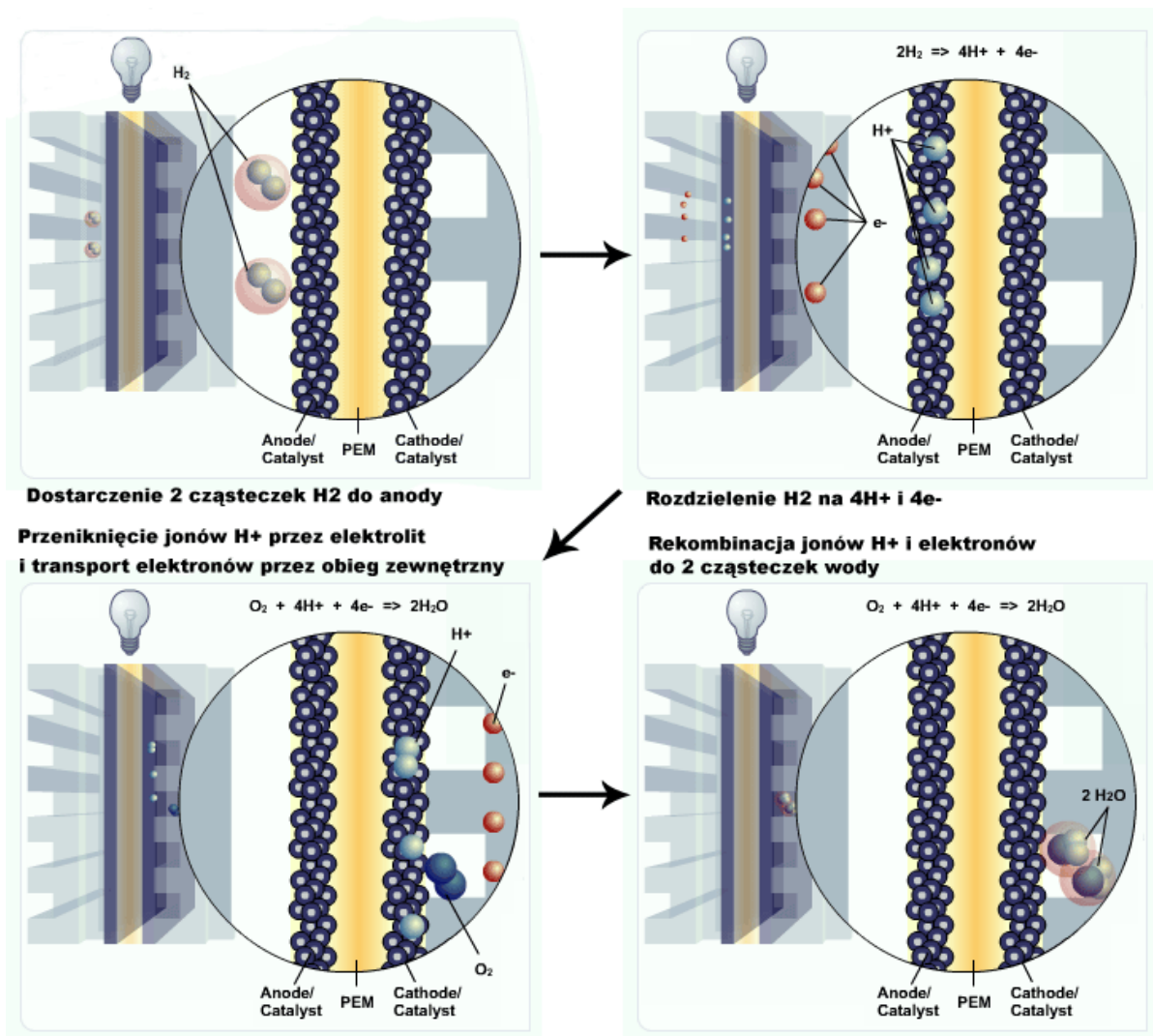
Katoda:  $1/2O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O$ .

Podsumowując możemy powiedzieć, że do ogniwa dostarczamy reagenty – paliwo (najczęściej wodór  $H_2$ ) i utleniacz (najczęściej powietrze), które dzięki jego pracy ulegają przemianom w produkty, którymi są: energia elektryczna, ciepło odpadowe i woda.

Skróconą wersję opisu działania ogniwa możemy przytoczyć z książki Fuel Cell Engines, gdzie napisano, że na anodzie elektrochemiczne utlenianie paliwa produkuje elektrony, które płyną przez płyty bipolarne do obiegu zewnętrznego, kiedy jony migrują przez elektrolit dla zamknięcia obiegu. Elektrony w zewnętrznym obiegu zasilają obciążenie (np. silnik elektryczny, żarówka itp.) i powracają do katody, gdzie są rekombinowane z utleniaczem w katodowej reakcji redukującej. Produktami ogniwa paliwowego są: 1) woda; 2) ciepło odpadowe i 3) energia elektryczna. [\[4\]](#)

Zasadę działania ogniwa zaprezentowano natomiast na poniższym rysunku, gdzie opisano 4 kolejne kroki ogniwa paliwowego, niezbędne do generowania energii elektrycznej. Rysunki przedstawiają przebieg reakcji dla 2 cząsteczek wodoru  $H_2$  i cząsteczki tlenu  $O_2$ . W wyniku pracy ogniwa otrzymujemy elektryczność i wodę. Aby lepiej zrozumieć pracę ogniwa, warto zajrzeć na stronę źródłową poniższego rysunku, gdzie znajdziemy animację pokazującą zasadę pracy ogniwa. Animacja co prawda jest

w języku angielskim, ale jest na tyle czytelna, że nie wymaga tłumaczenia. Aby się w niej poruszać, należy używać zamieszczonego w animacji menu, pozwalającego przechodzić pomiędzy poszczególnymi etapami pracy ogniwa. W animacji tej pokazano przejście od pełnego stosu paliwowego, poprzez pojedynczą komórkę, aż do reakcji zachodzących na poszczególnych elektrodach w samym MEA (ang. Membrane Electrodes Assembly – zestawienie membrany z elektrodami, o którym będzie mowa w dalszej części niniejszego rozdziału), aby znów wrócić do stosu ogniw paliwowych. Animację znajdziemy na stronie: <http://energy.gov/eere/fuelcells/fuel-cell-animation> .



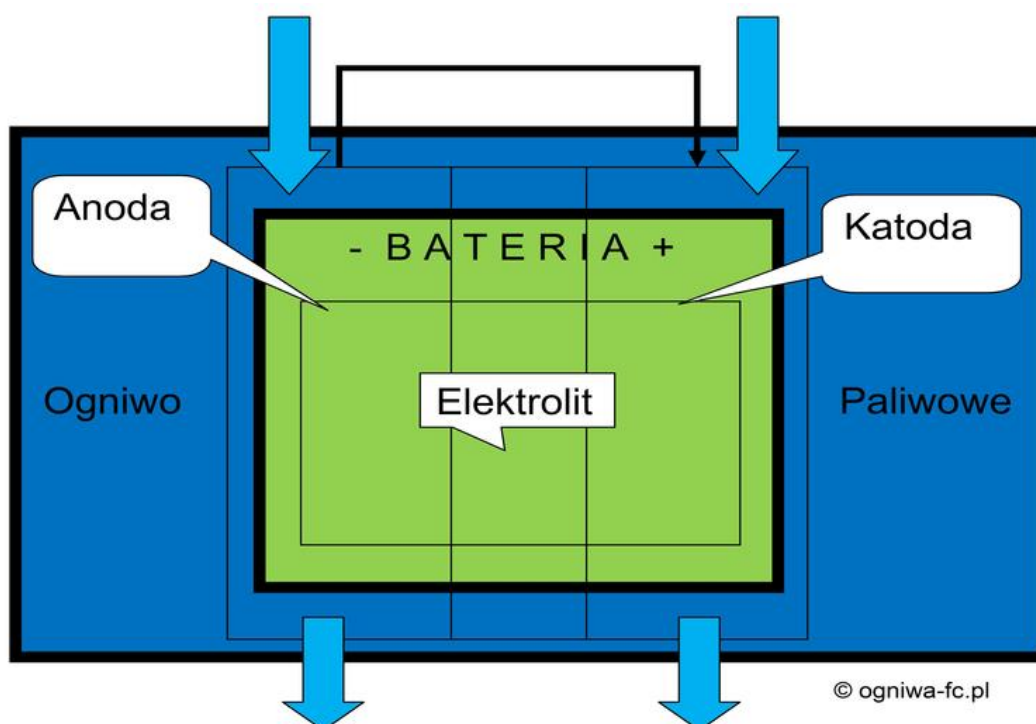
Rys. 3 Etapy działania ogniwa paliwowego. Anode Catalyst/Cathode Catalyst – to odpowiednio katalizowana anoda i katoda; PEM – to membrana protonowymienna, będąca elektrolitem w ogniwach typu PEMFC. [Opracowano na podstawie animacji ogniwa paliwowego udostępnionej przez Amerykański Departament Energii pod adresem: [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcell\\_animation.html](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/fuelcell_animation.html)]

Ogniwa paliwowe mają docelowo być źródłem energii elektrycznej dla bardzo wielu urządzeń, m.in.: urządzeń mobilnych, laptopów, samochodów a nawet całych budynków, fabryk czy osiedli. W tym kontekście warto porównać ich działania ze znanymi dotychczas bateriami i silnikami spalinowymi, które mogą być wyparte przez ogniwa paliwowe w pierwszej kolejności.

Ogniwa paliwowe mają zadziwiająco dużo wspólnego z bateriami. Natomiast zdecydowanie różnią się od silników spalinowych.

### Ogniwa paliwowe a baterie.

W przypadku baterii możemy powiedzieć, że ogniwa paliwowe działają jak szczególnego rodzaju baterie o otwartej strukturze. Baterie bowiem również mają dwie elektrody oddzielone elektrolitem, który przepuszcza jony jednocześnie blokując przepływ elektronów. Różnica polega na tym, że w przypadku baterii cała energia elektryczna możliwa do uzyskania za jej pomocą jest zamknięta niejako w niej samej. Proces gromadzenia energii w baterii nazywany jest procesem ładowania, natomiast proces uwalniania tejże energii nazywamy pracą. Kiedy bateria jest ładowana, energia elektryczna pobierana podczas procesu ładowania z zewnętrznego źródła jest zamieniana na energię chemiczną i gromadzona wewnątrz baterii. I to właśnie zasadniczo różni baterie od ogniw paliwowych. W ogniwach bowiem energię chemiczną w postaci paliwa i utleniacza dostarczamy z zewnątrz w sposób ciągły i jeśli zapewnimy stały dopływ reagentów, to teoretycznie czas pracy ogniwa jest nieograniczony. Jest to warto podkreślić, bowiem w bateriach to ich pojemność określa czas pracy baterii, ponieważ cała energia musi być uprzednio upakowana wewnątrz nich, aby można było z niej później skorzystać. W ogniwach sytuacja jest bardziej komfortowa – wystarczy dostarczyć paliwo i utleniacz, aby móc korzystać z energii elektrycznej.



Rys. 4 Porównanie baterii i ogniw paliwowych

Powyższy rysunek przedstawia budowę baterii i ogniwa paliwowego. Jak widzimy, bateria jest urządzeniem zamkniętym. Chemiczne reagenty nie mają do niej dostępu z zewnątrz, a cała energia chemiczna została w niej zgromadzona dzięki wykorzystaniu źródła energii elektrycznej. Możemy część tej energii transportować wewnątrz baterii i wykorzystać ją w dowolnym czasie i miejscu. Istotne jest w tym miejscu, że musimy dysponować dostępem do źródła energii elektrycznej, aby baterię taką (akumulator) naładować. Po zużyciu energii zawartej wewnątrz baterii, sama bateria staje się bezużyteczna do czasu jej kolejnego naładowania przy użyciu sieci elektrycznej. Zgoła inaczej ma się sprawa z ogniwami paliwowymi. Jak widzimy na rysunku, docierają do nich reagenty, które są źródłem energii chemicznej. Energia ta w ogniwach jest konwertowana na energię elektryczną, którą możemy użyć w dowolnym celu. W przypadku wyczerpania zbiornika paliwa wystarczy podłączyć nowy, aby znów móc się cieszyć elektrycznością generowaną przez ogniwo. Oto najważniejsza różnica pomiędzy ogniwami paliwowymi i bateriami.

### **Ogniwa paliwowe a silniki spalinowe**

W przeciwieństwie do baterii, silniki spalinowe znacznie różnią się od ogniw paliwowych pod względem zasady działania i budowy. Powszechnie znana jest zasada ich działania: spalają mieszanekę paliwową, a powstałą w tym procesie energię (mechaniczną) przenoszą za pomocą tłoków na wał korbowy, który wyprowadza ją poza silnik i umożliwia napędzanie różnych urządzeń. Najważniejszą różnicą pomiędzy ogniwami paliwowymi a silnikami spalinowymi jest forma energii generowanej za ich pomocą: elektryczna w przypadku ogniw i mechaniczna w przypadku silników spalinowych. W obu przypadkach niepożądanym efektem jest energia cieplna powstająca podczas ich pracy, przy czym w przypadku ogniw paliwowych energię tę łatwiej zagospodarować i wykorzystać do podniesienia sprawności.

Ponieważ pośrednie stadia produkujące ciepło i energię mechaniczną, typowe dla konwencjonalnych źródeł energii są w ogniwach pominięte, nie podlegają one limitom termodynamicznym takim jak limit Carnot'a. Również z uwagi na brak płomienia podczas utleniania paliwa w ogniwach paliwowych, nie produkują one zanieczyszczeń smolistych. [\[8\]](#)

Z pozoru ogniwa paliwowe i silniki spalinowe są urządzeniami zupełnie innego typu, których porównywanie może budzić zdziwienie. Jest ono jednak uzasadnione, bowiem urządzenia te są rozpatrywane jako alternatywne w kontekście zasilania chociażby samochodów czy zasilaczy awaryjnych (ogniwa paliwowe zamiast tradycyjnych generatorów opartych na silnikach spalinowych)

### **Bibliografia:**

- 1) Vladimir Bagotsky: Fuel Cells Problems and Solutions, John Wiley and Sons, 2012;
- 2) Gregor Hoogers: Fuel Cell Technology Handbook, CRC Press, 2003;

- 3) James Larminie, Andrews Dicks: Fuel Cell Systems Explained, John Wiley and Sons, 2003;
- 4) Matthew M. Mench: Fuel Cell Engines, John Wiley and Sons, 2008;
- 5) Jan Surygała: Wodór jako paliwo, Wydawnictwo WNT, 2007;
- 6) Collin Spiegel: Designing and Building Fuel Cells, The McGraw-Hill Companies, 2007;
- 7) Sharon Thomas, Marcia Zalbowitz: Fuel Cell – Green Power, Los Alamos National Laboratory, 2000;
- 8) Fuel Cell Handbook – Edycja 7., EG&G Technical Services Inc. na zlecenie Departamentu Energetyki USA, Wydawnictwo pod patronatem Departamentu Energetyki USA, 2004 – dostępne pod adresem: <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>

Mariusz Kuliński

e-mail: [m.kulinski@ogniwa-fc.pl](mailto:m.kulinski@ogniwa-fc.pl)

ogniwa-fc.pl