

MATERIAŁY W BUDOWIE OGNIW PALIWOWYCH

OGNIWO PALIWOWE

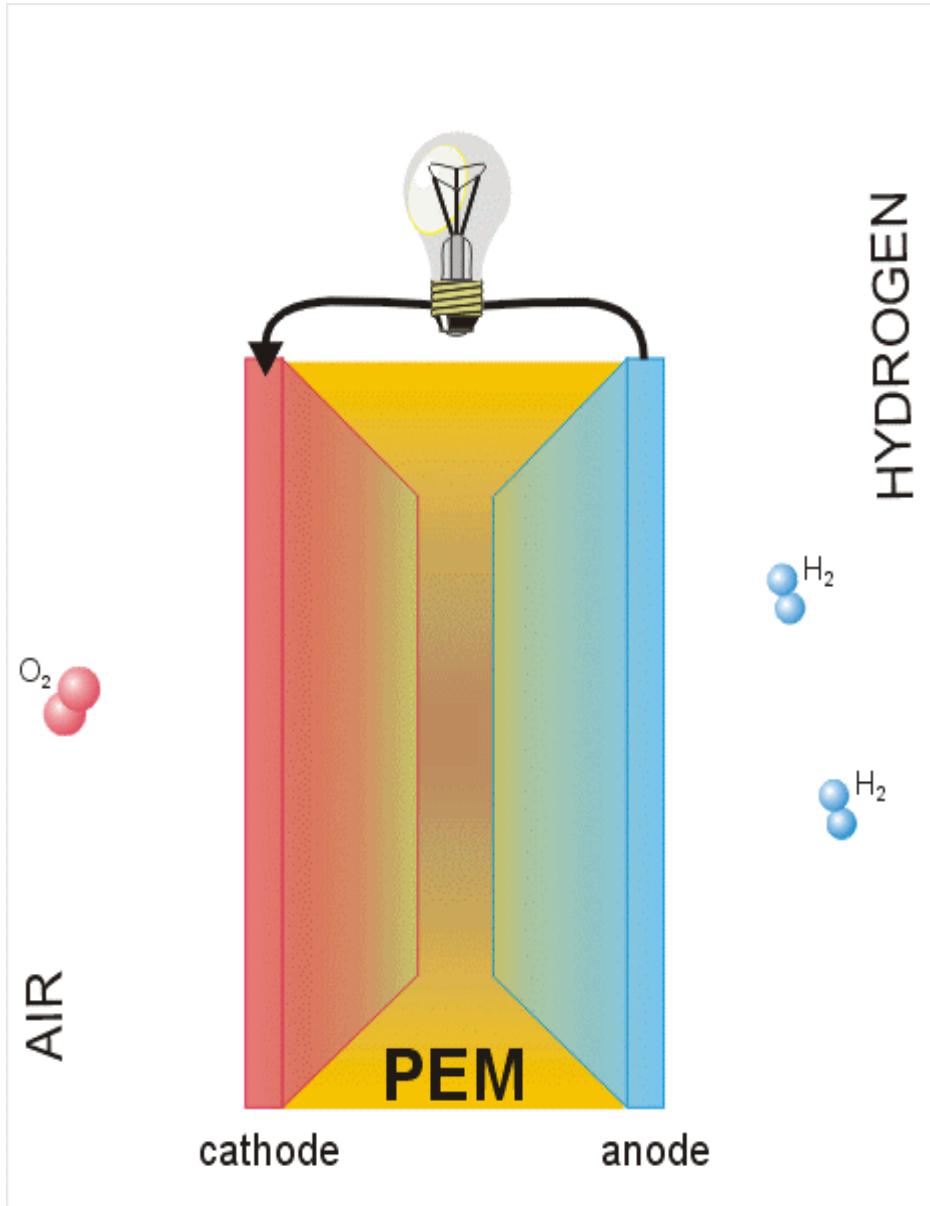
Ogniwo paliwowe jest urządzeniem służącym do bezpośredniej konwersji energii chemicznej zawartej w paliwie w energię elektryczną za pośrednictwem procesu elektrochemicznego.

Wydajność ogniwa paliwowego **nie jest ograniczona cyklem Carnota** jak w przypadku silników cieplnych, a wielkość zanieczyszczeń jest znacznie niższa w zestawieniu z turbinami gazowymi i parowymi co jest istotne z punktu widzenia problematyki ochrony środowiska naturalnego.

HISTORIA OGNIW PALIWOWYCH

- Zasadę działania ogniw wodorowych odkrył w 1838 r szwajcarski chemik Christian F. Schönbein.
- Na tej podstawie w roku 1839 fizyk brytyjski William R. Grove stworzył pierwsze działające ogniwo paliwowe wytwarzające prąd elektryczny.
- Ogniwo takie nie ma części ruchomych, działa bezszumowo, a jego jedyną substancją odpadową jest woda.
- Ogniwa paliwowe przez ponad wiek były zaledwie ciekawostką laboratoryjną.
- Dopiero w latach sześćdziesiątych ubiegłego wieku lekkie i zwarte (choć drogie) ich odmiany NASA zaczęła instalować w statkach kosmicznych do wytwarzania wody i zasilania ich w energię elektryczną.

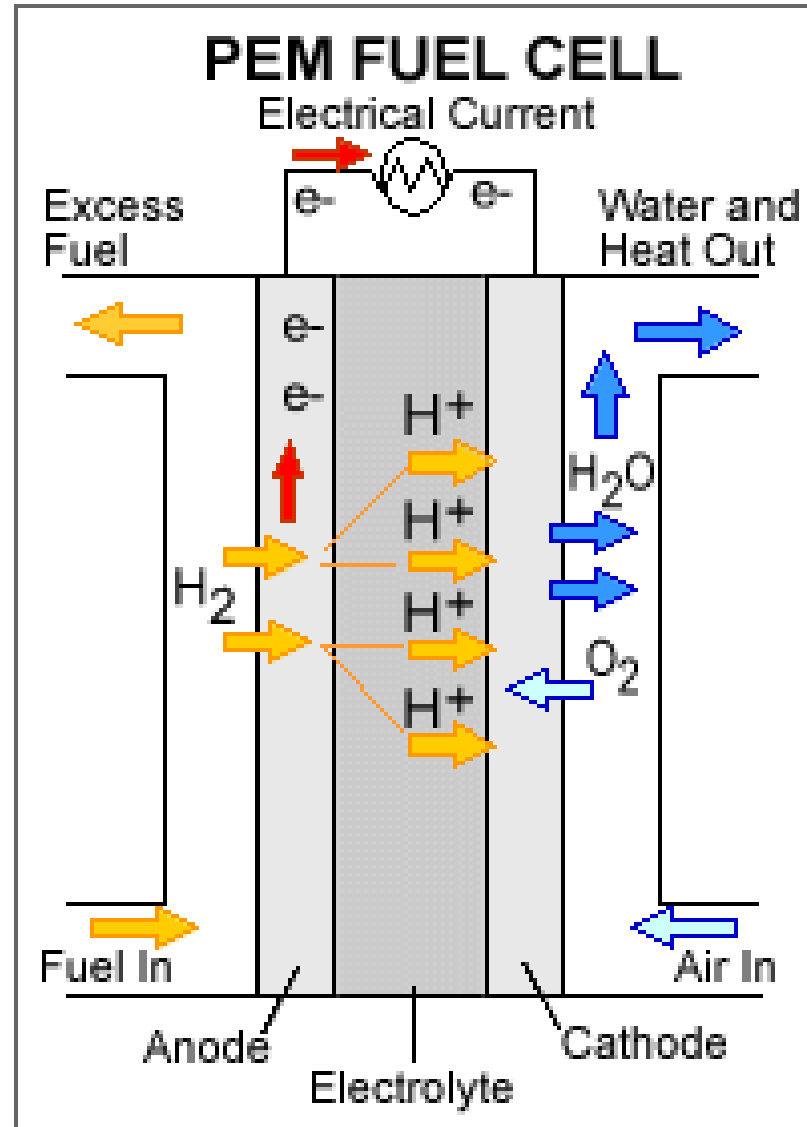
ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA PALIWOWEGO



KLASYFIKACJA OGNIW PALIWOWYCH

- **Ogniwa niskotemperaturowe (75-80) °C** - znajdujące zastosowanie jako przenośne źródła energii (telefony komórkowe, przenośne komputery itp.) Do tej klasy ogniw należą : *Solid Polymer Elektrolyte Fuel Cell* w skrócie (PEMFC), *Direct Metanol Fuel Cell* (DMFC) i ogniwa *Alkaline Fuel Cell* w skrócie (AFC).
- **Ogniwa średnotemperaturowe (210 °C)** - zwane również ogniwami pierwszej generacji mającymi zastosowanie w elektrowniach osiągających moc do 11 MW. Do tej klasy należy *Phosphoric Acid Fuel Cell* (PAFC).
- **Ogniwa drugiej generacji (do 650 °C)**. Prototypy tego ogniwa osiągają moc do 100 kW. Prace nad tego typu ogniwami są aktualnie w fazie silnego rozwoju. Przedstawicielem drugiej generacji ogniw jest ogniwo *Molten Carbonate Fuel Cell* (MCFC).
- **Ogniwa trzeciej generacji (650 – 1000) °C** - *Solid Oxide Fuel Cell* (SOFC) wzbudzające najwięcej zainteresowania ze względu na swoją wydajność i wszechstronność zastosowań. Ze względu na wysoką temperaturę pracy dochodzącą do 1000 °C planuje się łączenie tego typu ogniw w obiegi z turbinami gazowymi lub parowymi. Wydajność pojedynczego ogniwa sięga 60%, a w obiegu z turbiną gazową (układ ciśnieniowy) nawet do 85%.

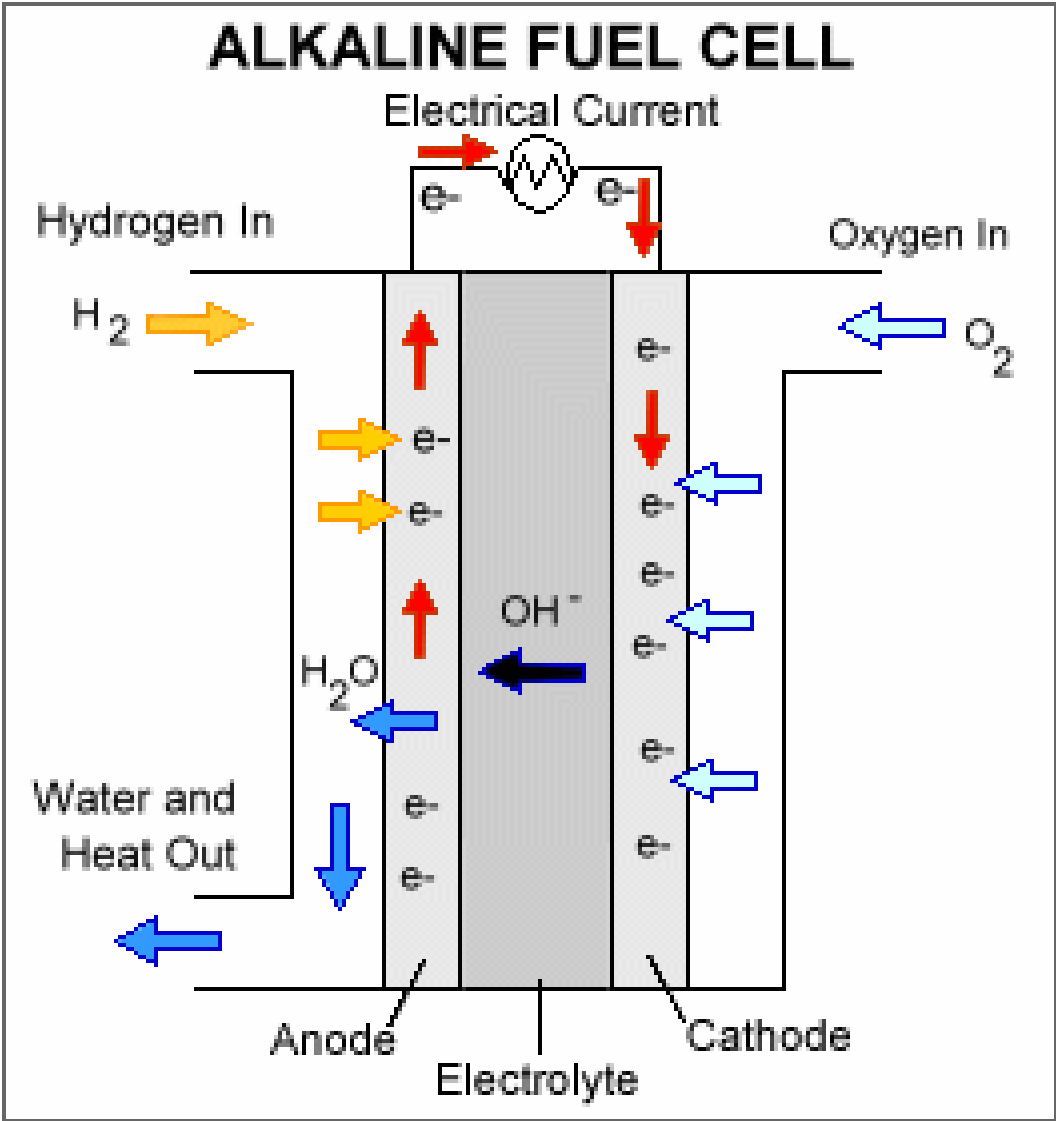
ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA PALIWOWEGO PEMFC



OGNIWO PALIWOWE PEMFC - cd

- Zasilanie: czysty wodór.
- Anoda i katoda: z platyny (Pt) lub rutenu (Ru).
- Membrana wykonana z polimeru np. politetrafluoroetylen (PTFE).
- Temperatura pracy: 75 °C.
- Sprawność w produkcji energii elektrycznej do 65% i mała ilość wydzielanego ciepła.
- Krótki czas rozruchu.
- Zastosowanie: do napędu pojazdów, stacjonarnych i przenośnych generatorów energii.

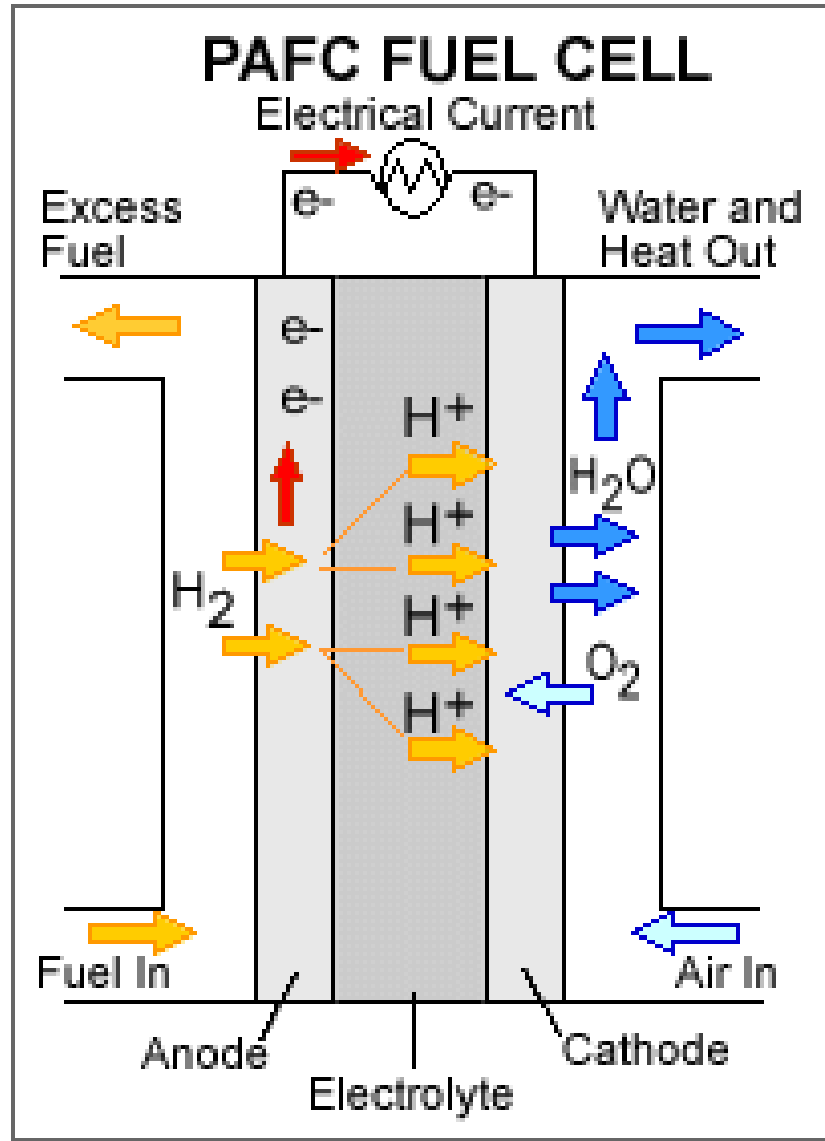
ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA PALIWOWEGO AFC



OGNIWO PALIWOWE AFC - cd

- Pierwsze ogniwo używane w kosmonautyce.
- Anoda i katoda: Au, Pt, Ag, Ni, tlenki metali lub spinele.
- Elektrolit: roztwór KOH.
- Reakcja zachodzi w temp. 100-250 °C.
- Temperatura reakcji zależy od stężenia roztworu KOH.
- Wyższa temp. - wyższa sprawność ogniwa.
- Wymagają paliwa o dużej czystości: wodór lub metanol.
- Zastosowanie : na promie kosmicznym Apollo.

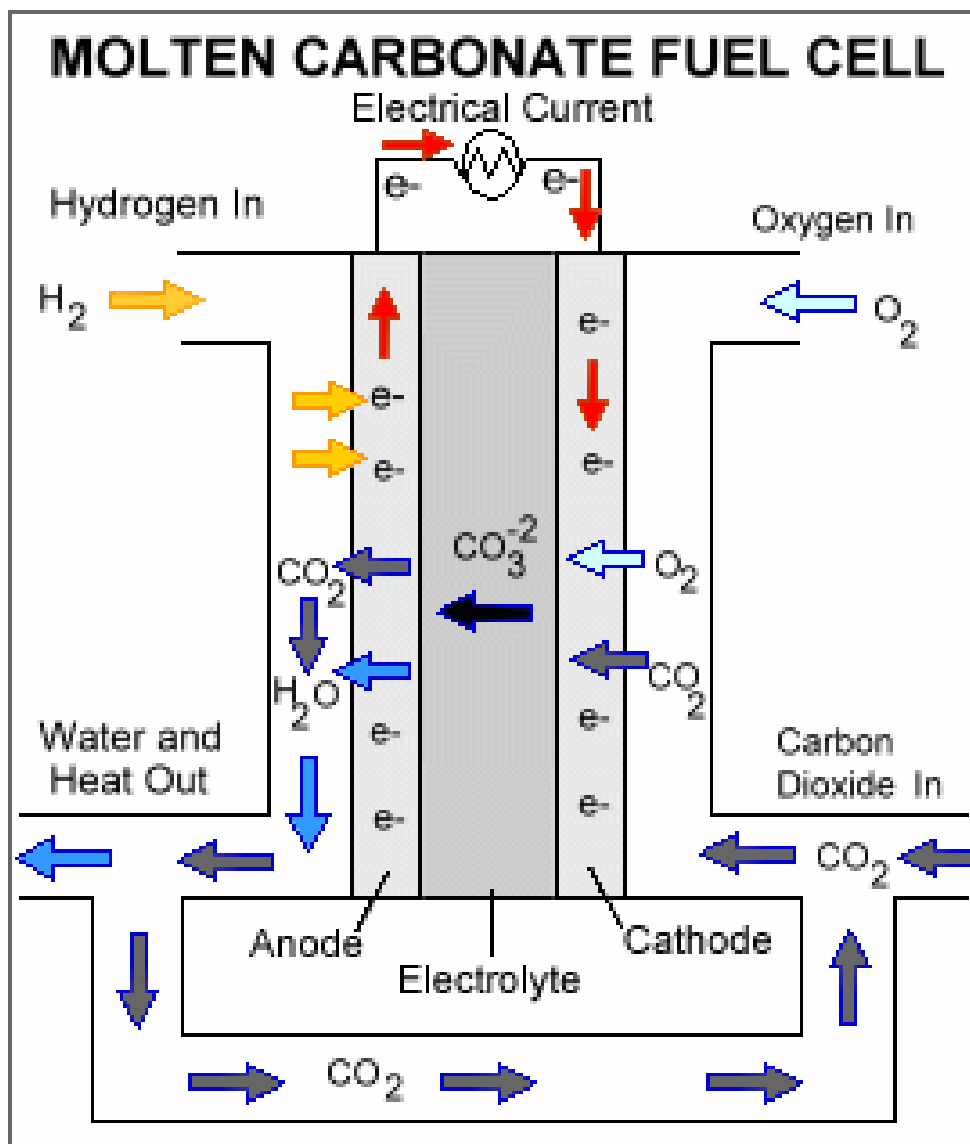
ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA PALIWOWEGO PAFC



OGNIWO PALIWOWE PAFC - cd

- Anoda: Pt+Ru na podłożu węglowym.
- Katoda: Pt na podłożu węglowym.
- Elektrolit: kwas fosforowy (H_3PO_4) w osłonie z węglika krzemu i PTFE.
- Reakcja zachodzi w temp. 210 °C.
- Sprawność ok. 40 %, para wodna może być przetwarzana na ciepło.
- Zaleta: wysoka tolerancja na tlenki węgla co pozwala na stosowanie wielu paliw (ważne jest odsiarczanie paliwa).
- Zastosowanie: do budowy systemów kogeneracji energii elektrycznej i ciepła.

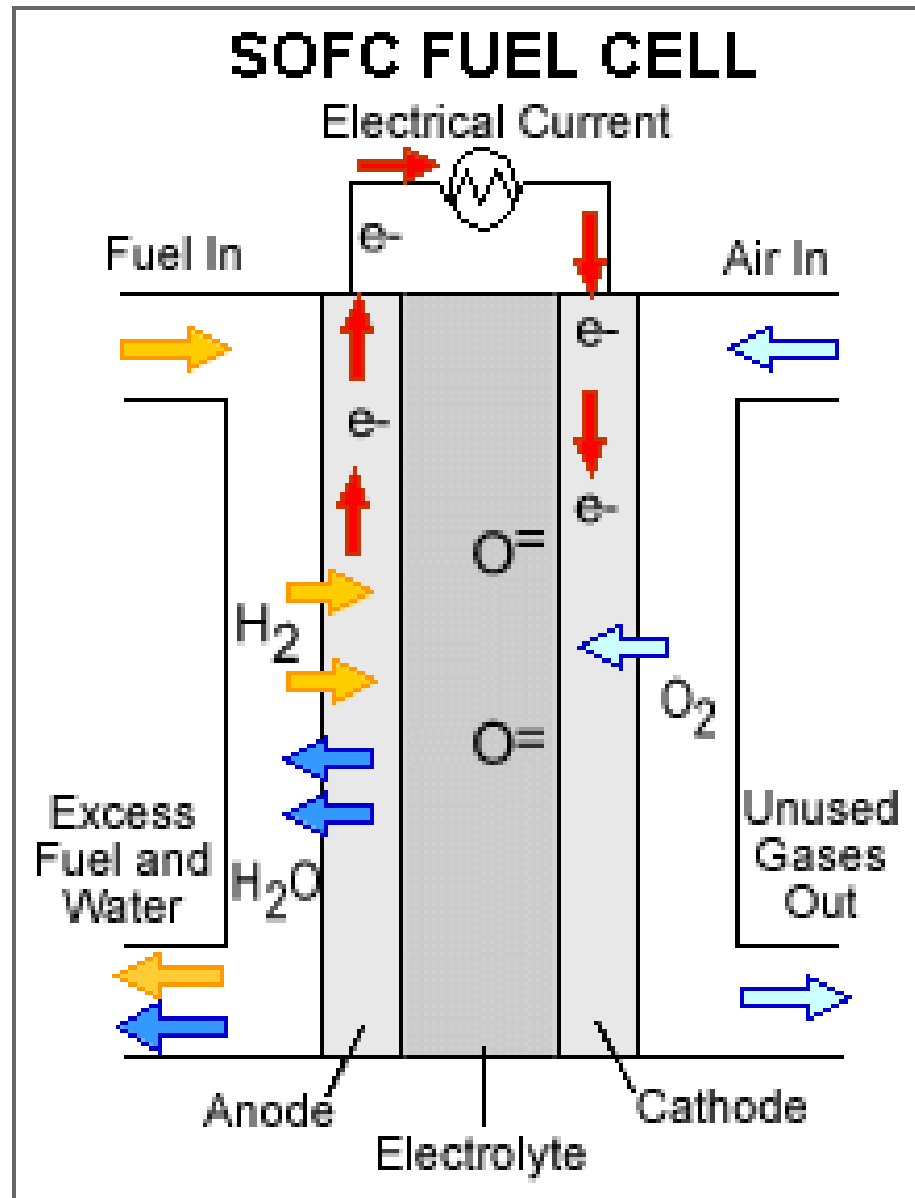
ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA PALIWOWEGO MCFC



OGNIWO PALIWOWE MCFC – cd

- Anoda: stopy Ni-Al lub Ni-Cr.
- Katoda: NiO lub Li_2O .
- Elektrolit: stopiony węglan litu i potasu ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$) lub litu i sodu ($\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$) w osnowie ceramicznej na bazie aluminium (LiAl_2O_3).
- Temperatura reakcji w ogniwie: **650 °C**.
- Stosowane paliwa: wodór, gaz LPG, biogaz, metanol, benzyna, propan.
- Zastosowanie: w elektrowniach małej i średniej mocy.

ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA PALIWOWEGO SOFC



ZASADA DZIAŁANIA OGNIWA SOFC - cd

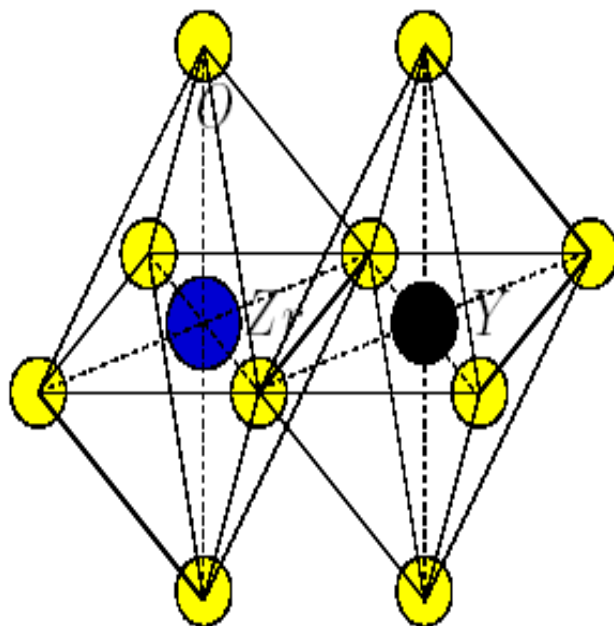
- Na katodzie tlen zawarty w powietrzu ulega dysocjacji. W wyniku tego procesu powstają jony O^{2-} . Jony tlenu przemieszczają się pod wpływem zewnętrznego gradientu ciśnienia tlenu w kierunku anody i reagują z paliwem na granicy elektrolit/anoda. Pomiedzy anodą i katodą powstaje różnica potencjałów.
- Dla pojedynczego ogniwa otrzymuje się napięcie rzędu 1.1–1.2V, w przypadku dołączonego odbiornika napięcie spada do poziomu ok. 0.6–0.9V, natomiast gęstość prądu wynosi ok. 0.8 A/cm². Pozostała część energii chemicznej jest dostępna w postaci ciepła, które może być wykorzystane w dołączonej turbinie parowej/gazowej.
- Gotową do wykorzystania moc uzyskuje się łącząc ogniwa równolegle w stosy, w ten sposób otrzymuje się potrzebne napięcie i gęstość prądu.

OGNIWO PALIWOWE SOFC – cd

- Anoda: spiek Ni/YSZ, o zawartości 30 % Ni.
- Katoda: związek $(A, Ln)MO_{3-\delta}$, gdzie: A = Ca, Sr lub Ba. M = Co, Mn, Ga, Fe, Bi.
- Membrana: $(ZrO_2 + Y_2O_3)$ – bardzo dobry przewodnik jonów tlenu w wysokich temp.
- Temperatura reakcji w ogniwie: 650-1000 °C.
- Stosowane paliwa: węglowodory gazowe.
- Niewrażliwe na zanieczyszczenia paliwa tlenkami węgla i siarką.
- Sprawność kogeneracji energii elektrycznej i ciepła – 85 %.
- Zastosowanie: w stacjonarnych generatorach energii elektrycznej i ciepła.

OGNIWO PALIWOWE SOFC – cd

Materiał anody



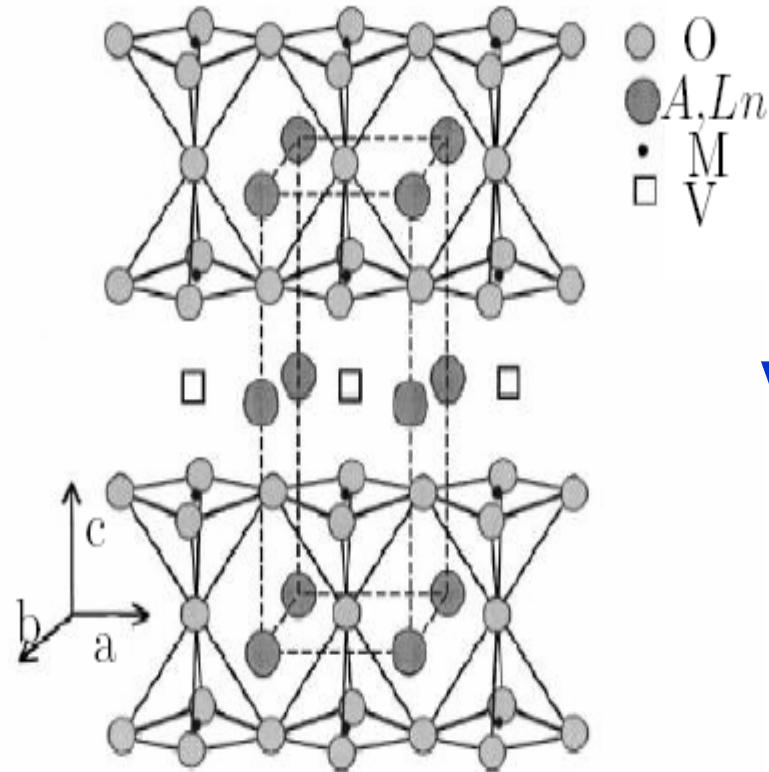
Struktura związku YSZ

OGNIWO PALIWOWE SOFC – cd

Material katody

A = Ca, Sr lub Ba

M = Co, Mn, Ga,
Fe, Bi

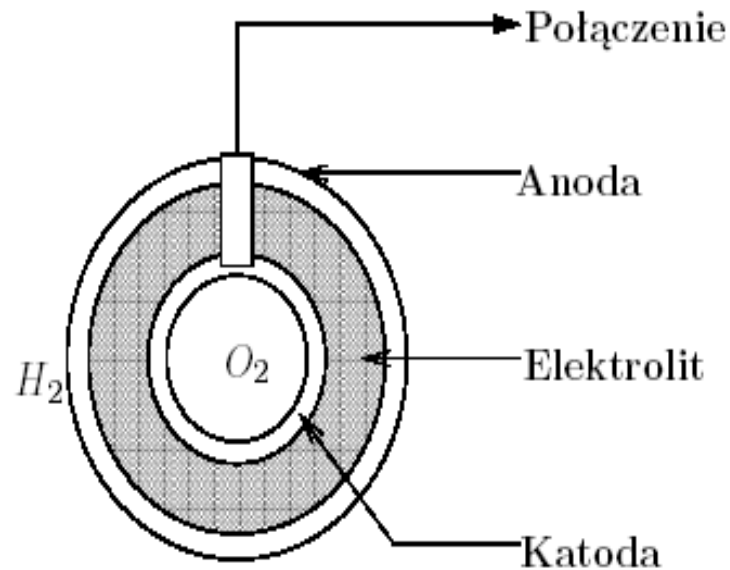


V - wakans

Struktura związku $(A, Ln)MO_{3-\delta}$

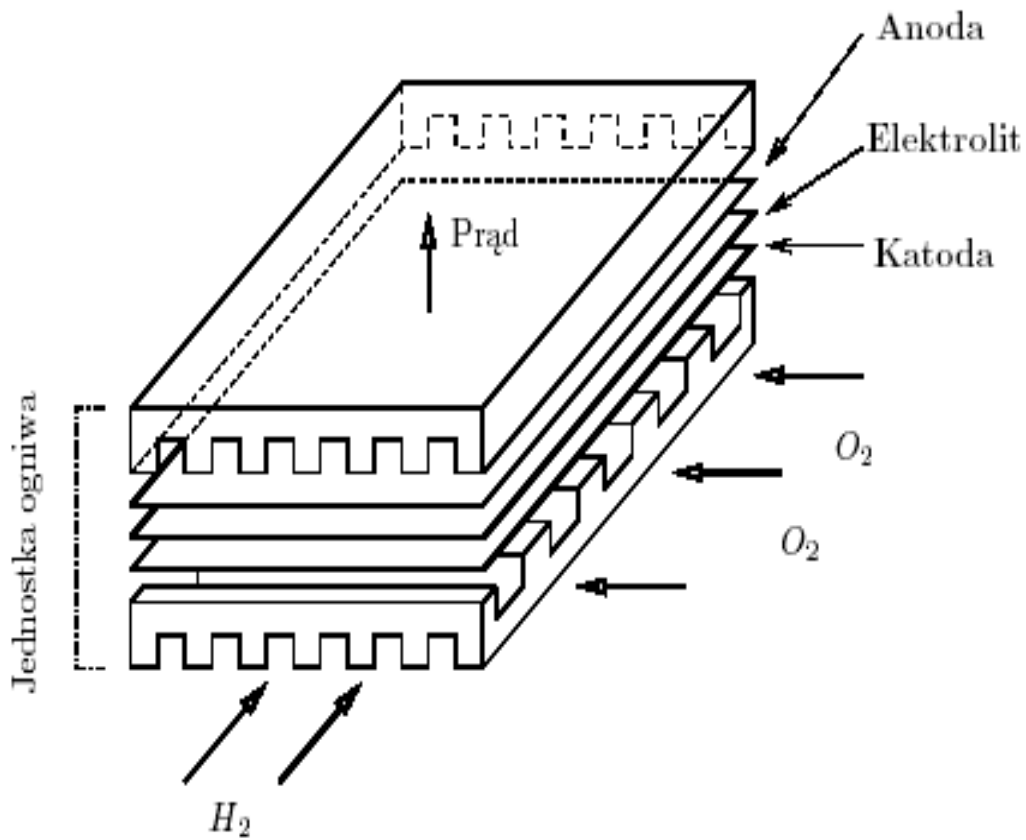
RODZAJE OGNIW PALIWOWYCH SOFC

Schemat ogniwa rurowego

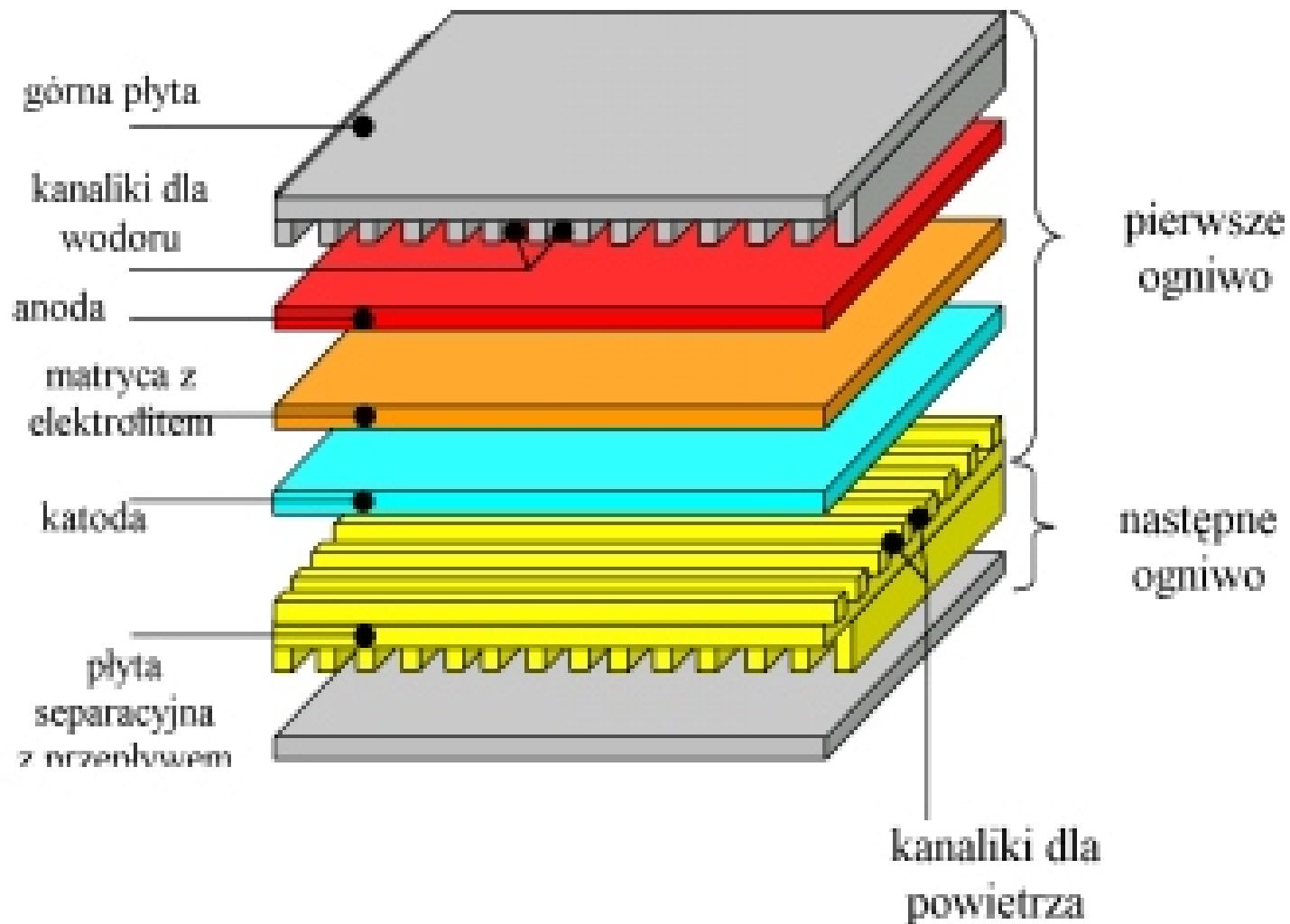


RODZAJE OGNIW PALIWOWYCH SOFC

Schemat ogniwa płytowego



SCHEMAT OGNIWA PŁYTOWEGO SOFC



OGNIWO PALIWOWE SOFC - podsumowanie

Obecnie najszerzej badane są ogniwa o topografii płaszczyzny. Ogniwa tego typu są obecnie najtańszymi w produkcji i potencjalnie najbardziej nadają się do zastosowań komercyjnych.

W trakcie procesu produkcji materiał anodowy i katodowy jest wytwarzany w postaci płytek otrzymanych w procesie syntezy wysokotemperaturowej, a następnie układa się z nich warstwy anoda – elektrolit – katoda i spieka wspólnie otrzymując połączoną strukturę.

Kanały przepływu paliwa i powietrza formuje się w materiałach anody i katody na etapie ich syntezy.

Płytowe ogniwa pozwalają na uzyskanie gęstości mocy na poziomie $\approx 3\text{MW}/\text{m}^3$.

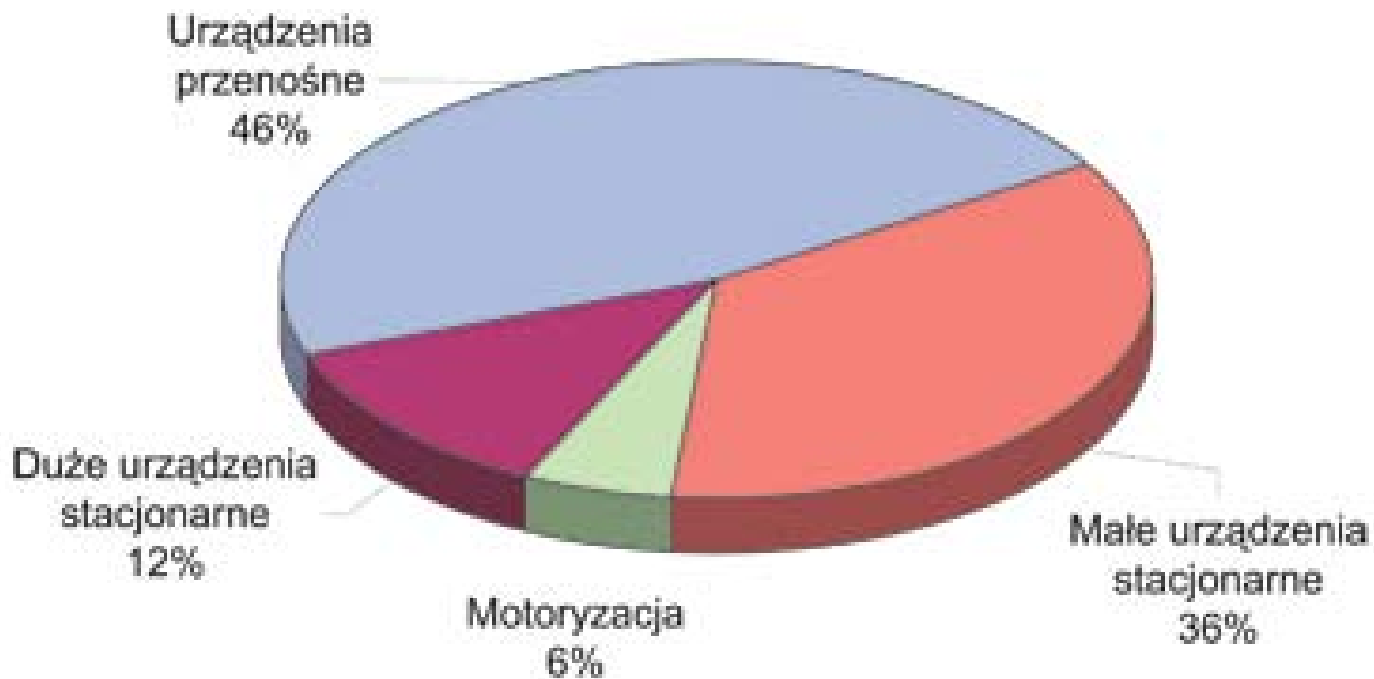
Mniejsze koszty produkcji, prosta kontrola jakości i większa gęstość mocy pozwala przypuszczać, że płytowa konstrukcja ogniwa paliwowego będzie dominować w przyszłych instalacjach komercyjnych.

Aktualnie wysiłki skierowane są na pozyskanie odpowiednich materiałów pozwalających na łączenie ogniw SOFC o konstrukcji płytowej w stosy o większej mocy oraz obniżenie temperatury pracy ogniwa.

ZESTAWIENIE CECH OGNIW PALIWOWYCH

Zestawienie cech ogniw paliwowych					
Typ ogniwa	Elektrolit	Temperatura pracy [stopnie Celsjusza]	Sprawność (generacja energii elektrycznej / kogeneracja)	Zastosowania	Paliwo
PEM (Proton Exchange Membrane)	Polimer w stanie stałym	75	35- 60 %	- urządzenia UPS - baterie przenośne - elektrownie małej mocy i generatory energii i ciepła - przemysł motoryzacyjny, zastosowania mobilne	Wodór
AFC (Alkaline Fuel Cell)	Roztwór KOH	Poniżej 80	50 - 70 %	- militarne - kosmonautyka	Wodór Metanol
DMFC (Direct Metanol Fuel Cell)	Polimer w stanie stałym	75	35 - 40 %	- urządzenia przenośne - baterie	Roztwór metanolu i wody
PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)	Kwas fosforowy	210	35 - 50 %	- generatory stacjonarne	Wodór
MCFC (Molten Carbonate Fuel Cell)	Stopiony węgiel Li/K	650	40 - 50 %	- Duże elektrownie i generatory - urządzenia CHP (Combined Heat & Power)	Wodór, metanol, metan, biogaz, gaz LPG i inne Gazy hydrokarbonowe
SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)	Ceramika tlenkowa	650 - 1000	45 - 60 % / 85%	- Duże elektrownie i generatory - urządzenia CHP (Combined Heat & Power)	Reforming wewnętrzny Wodór, metanol, metan, biogaz, gaz LPG i inne Gazy hydrokarbonowe Reforming wewnętrzny

ZASTOSOWANIE OGNIW PALIWOWYCH



PERSPEKTYWY ZASTOSOWANIA

- Wykorzystanie do zasilania telefonów komórkowych, komputerów przenośnych, domów i mieszkań oraz elektrycznych silników samochodowych.
- Specjaliści oceniają, że zastąpienie tradycyjnych metod wytwarzania energii elektrycznej z węgla przez ogniwa paliwowe powinno zmniejszyć emisję dwutlenku węgla o 40% - 60%, zaś emisję tlenków azotu o 50% - 90%.

ZASILANIE TELEFONU KOMÓRKOWEGO (Toshiba)



ZASILANIE KOMPUTERA

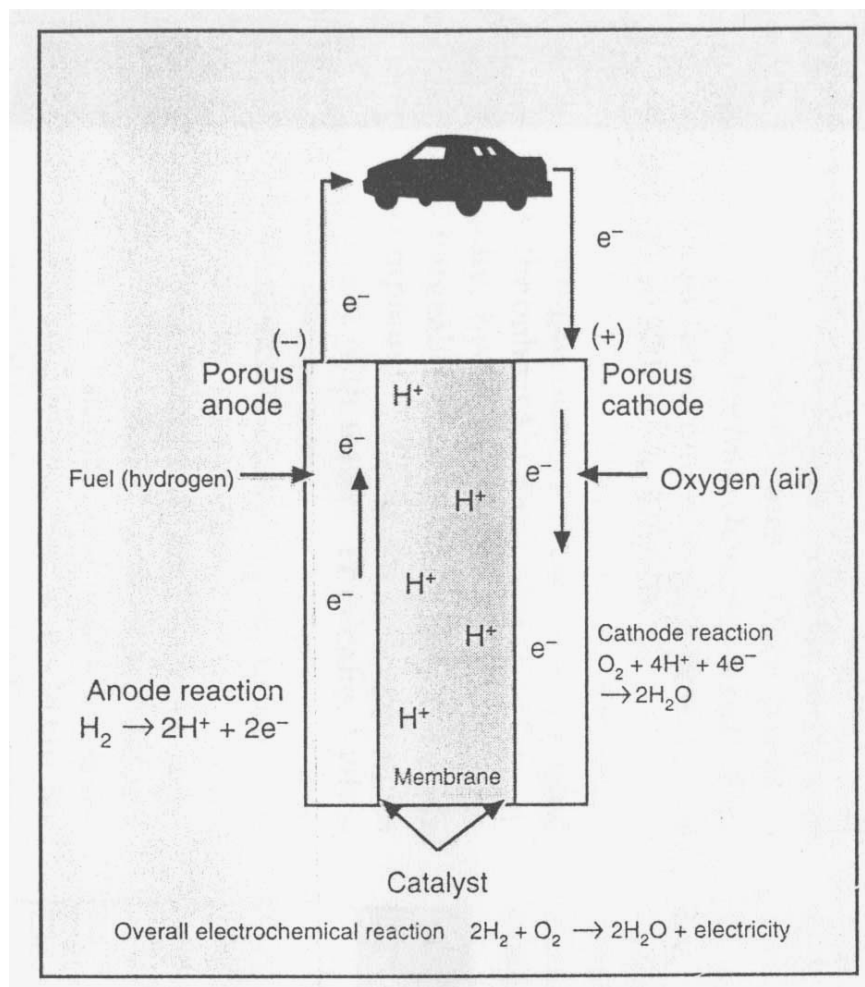
zastosowanie ogniwa DMFC



SAMOCÓD HONDA FCX **zasilany ogniwem paliwowym**



ZASTOSOWANIE OGNIWA PEMFC



SAMOCHÓD HONDA FCX **zasilany ogniwem paliwowym** **(podwozie)**



SAMOCHÓD HONDA FCX **zasilany ogniwem paliwowym** **(napęd koła)**



ZASTOSOWANIE OGNIWA SOFC



**Moduł DF300
o mocy 250 kW**



Elektrownia o mocy 1 MW