

Marek Graff

## Wodór jako paliwo – zalety i wady

Wodór jest pierwiastkiem powszechnie występującym w przyrodzie, choć przede wszystkim w stanie związanym (woda, węglowodory – gaz ziemny, ropa naftowa, itp.). Wodór jako paliwo wydaje się być prawie idealny – praktycznie nie są emitowane zanieczyszczenia (w tym mikropyły), czy gazy cieplarniane. W artykule opisane zostały zalety paliwa wodorowe oraz warunki jego przechowywania i wykorzystania, zwłaszcza w aspekcie jego zastosowania w transporcie.

**Słowa kluczowe:** transport, wodór, paliwa.

### Wstęp

Paliwo wodorowe jest określane jako bezemisyjne, tj. podczas spalania praktycznie jedynym produktem jest woda ew. para wodna (także powstają m.in. tlenki azotu w śladowych ilościach). Ponieważ zastosowanie ww. paliwa jest technicznie skomplikowane i kosztowne, przez długi czas praktycznie jedynym obszarem, gdzie stosowano paliwo wodorowe, była napęd rakietowy – montowano zbiorniki ciekłego wodoru i tlenu w rakiecie lub statku kosmicznym. Obecnie coraz powszechniejsze jest stosowanie wodoru do napędu samochodów, autobusów, czy pojazdów kolejowych (zespołów trakcyjnych), ponieważ umożliwia wyeliminowanie emisji dwutlenku węgla, oraz produktów niecałkowitego spalania (w tym szkodliwych mikropyłów PM<sub>2,5</sub> i PM<sub>0,1</sub>). Porównanie poszczególnych rodzajów paliwa – węgla, benzyny, gazu ziemnego i wodoru przedstawiono w tab.1. Należy dodać, iż paliwo wodorowe, choć bardzo czyste, wymaga znacznie wyższej kultury technicznej oraz bardziej rygorystycznych zasad bezpieczeństwa.

### Wodór we Wszechświecie

Wodór jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem we Wszechświecie, stanowiąc ok. 75% materii, a na Ziemi – trzecim, występując powszechnie jako składnik wody i węglowodórów. Izotopami trwałymi są prot (<sup>1</sup>H) i deuter (<sup>2</sup>H lub D), których jądro składa się odpowiednio z 1 protonu oraz 1 protonu i 1 neutronu, a izotopem nietrwałym jest tryt (<sup>3</sup>H lub T; 1 proton i 2 neutronu w jądrze) o okresie półtrwania,  $t_{1/2} = 12,33$  lat. Odkrywcą wodoru jest angielski chemik i fizyk, Henry Cavendish (1756 r.). Deuter występuje naturalnie na Ziemi np. w wodzie (100 tys. dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O zawiera 1 dm<sup>3</sup> D<sub>2</sub>O), tryt występuje w minimalnych ilo-

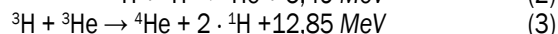
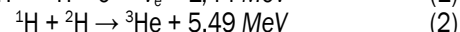
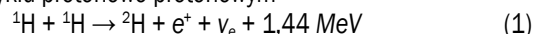
ściach w atmosferze Ziemi. Opisane izotopy wodoru tworzą tlenki: H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O i T<sub>2</sub>O, odpowiednio określane jako zwykła, ciężka i superciężka woda. Choć z fizykochemicznego punktu widzenia różnice pomiędzy H<sub>2</sub>O i D<sub>2</sub>O są niewielkie, to odmienna energia powstających wiązań wodorowych jest kluczowa dla żywych organizmów. Jest to jest konsekwencją efektu izotopowego, a w przypadku wymiany H→D w przyrodzie zostało sklasyfikowane jako efekt Ubbelohdego. Przeprowadzone doświadczenia na myszach, szczurach i psach wykazały, że stężenie D<sub>2</sub>O równe 25% skutkuje bezpłodnością (niekiedy nieodwracalną) z powodu zahamowania rozwoju gamet i zygot [40]. Przy stężeniu D<sub>2</sub>O na poziomie 90% obserwuje się gwałtowne zgony: ryb, kijanek, płazińców i muszek owocowych, a szczury przy stężeniu D<sub>2</sub>O równym 50% giną po tygodniu z powodu zahamowania, ew. zmniejszenia szybkości podziałów komórkowych czy szeroko reakcji biochemicznych, przebiegających w zdecydowanej większości w środowisku wodnym. Podobne efekty są obserwowane dla T<sub>2</sub>O, choć dodatkowo należy uwzględnić fakt znacznej promieniotwórczości trytu (rozpad beta<sup>-</sup>).

Wielkimi skupiskami wodoru są m.in. Słońce i Jowisz, czy Saturn<sup>1</sup>:

- ❖ ok. 74% masy Słońca stanowi wodór, 24% – hel, a cięższe pierwiastki, w tym m.in. O, C, Ne i Fe – 1,69% [3].
- ❖ atmosfera Jowisza składa się z ok. 88–92% wodoru i 8–12% helu, a wewnątrz 71% wodoru, 24% helu i 5% innych pierwiastków.

Jedną z konsekwencji obecności wodoru w jądrze Jowisza – przy ciśnieniu 3000–4500 GPa i temperaturze 36 000 K [16], jest postać metaliczna wodoru, co powoduje obecność silnego pola magnetycznego wokół planety. Różnicą pomiędzy Jowiszem i Saturnem, poza średnicą, jest odmienna budowa jądra planety, dla Jowisza – zbudowanego z metalicznego wodoru, dla Saturna – ze skalistego.

Natomiast ogromna energia, jaka jest wytwarzana przez Słońce, pochodzi z reakcji jądrowych, w których z wodoru jest produkowany hel, w tzw. cyklu protonowo-protonowym

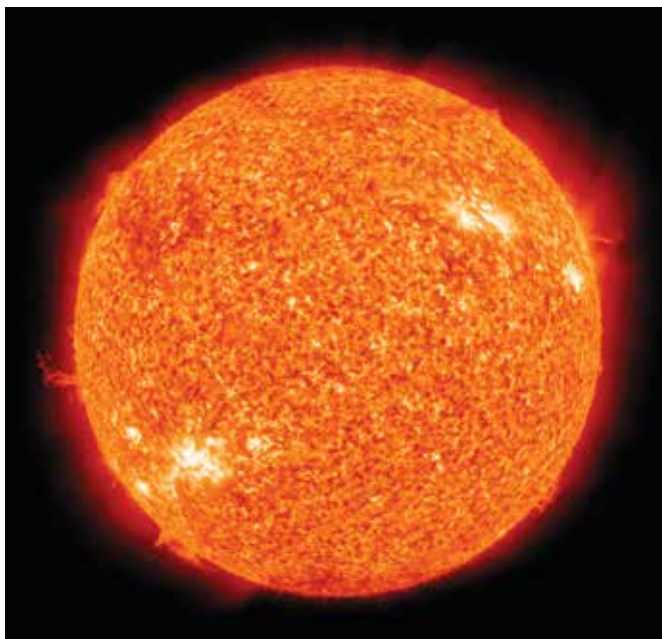


$e^+$  – pozyton,  $\nu_e$  – neutrino elektronowe.

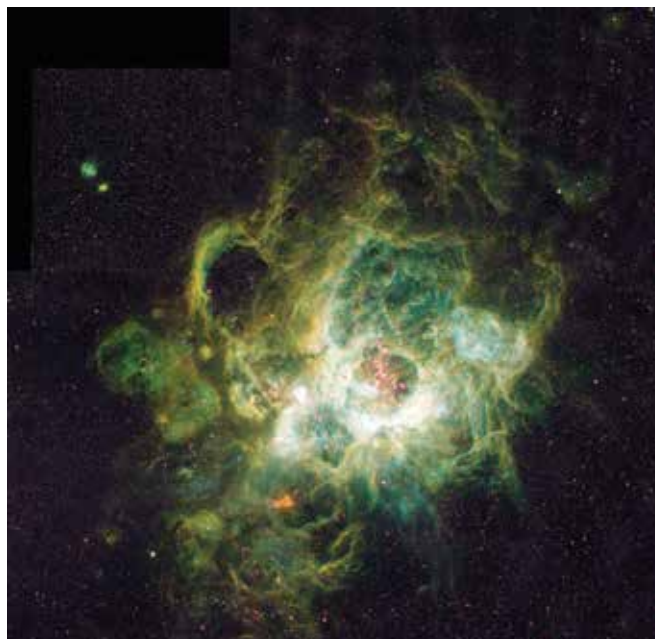
**Tab. 1.** Porównanie poszczególnych paliw kopalnych oraz wodoru

Nośnik energii	Wzór chemiczny (umowny*)	Stan skupienia nośnika energii	Stopień złożoności stosowania nośnika energii	Reakcja spalania	Opis reakcji	obecność CO <sub>2</sub> w gazach spalinowych
węgiel kamienny	C*	stały	niski	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	oprócz CO <sub>2</sub> powstają szkodliwe związki (mikropyły), prowadzące do smogu	+
benzyna	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> *	ciekły	niski	$\text{C}_8\text{H}_{12} + 8 \text{O}_2 \rightarrow 5 \text{CO}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	do całkowitego spalania (do CO <sub>2</sub> i H <sub>2</sub> O) konieczne jest stosowanie kosztownych katalizatorów platynowych	+
gaz ziemny (metan)	CH <sub>4</sub>	gazowy**	średni	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	spalanie gazu eliminuje powstawanie mikropyłów, oraz zmniejsza emisję CO <sub>2</sub> o ok. połowę w porównaniu z węglem przy generowaniu tej samej ilości energii	+
wodór	H <sub>2</sub>	gazowy**	duży	$2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	paliwo bezemisyjne (nie powstaje CO <sub>2</sub> )	-

\*\* konieczne są zbiorniki ciśnieniowe / kriogeniczne lub sieci przesyłowe



Słońce, czyli gigantyczny reaktor termojądowy, przetwarzający wodór w hel (19.08.2010 r.) fot. the Atmospheric Imaging Assembly (AIA 304) of NASA's Solar Dynamics Observatory



Ogromna mgławica NGC 604 zbudowana z obłoku wodorowo-pyłowego położona w pobliżu galaktyki spiralnej M33, oddalonej o 2,7 mln lat świetlnych w konstelacji Trójkąta, sfotografowana przez Teleskop Hubble'a (17.01.1995 r.) fot. NASA / H. Yang University of Illinois ODNursery of New Stars



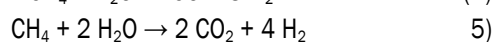
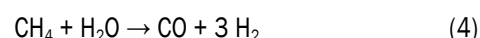
Jowisz, czyli planeta gazowa zbudowana głównie z wodoru sfotografowana przez Teleskop Hubble'a (Hubble's Wide Field Camera 3, WFC3) (21.04.2014 r.) fot. NASA, ESA / A. Simon (Goddard Space Flight Center)

Energia generowana przez Słońce pochodzi z przekształcania masy, zgodnie ze wzorem Einsteina  $E = mc^2$ , przy czym energia wytwarzana w cyklu reakcji 1-3 jest częściowo zamieniana na energię wiązania nukleonów w jądrze, a częściowo wydzielana np. w postaci ciepła czy energii promieniowania gamma. Obrazowo, na Słońcu w czasie 1 sekundy 0,62 mln t wodoru jest przekształcane w hel.

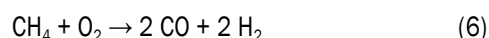
### Otrzymywanie wodoru

Choć wodór nie występuje w stanie wolnym w przyrodzie, to jest pierwiastkiem powszechnie występującym: w wodzie, gazie

ziemnym (metanie) czy ropie naftowej. Dotychczas wodór był wytwarzany przez zgazowanie węgla kamiennego (metoda najpopularniejsza czy najtańsza – powstaje w podobny sposób ok. ~95% wodoru):



ewentualnie przez częściowe utlenianie metanu



Ujemną stroną reakcji (4)-(6) jest emisja  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}$  jest docelowo spalany do  $\text{CO}_2$ ), który jest gazem cieplarnianym egzogennym w naturalnym cyklu węgla, a tym samym przyczynia się do zmian klimatu. Reakcja zgazowania węgla zachodzi w zakresie temperatur 700–1100 °C, z wydajnością 60–75% [38].

Stosowana jest również elektroliza wody



Wydajność elektrolizy wody wynosi około 70–80% [29, 57], a celem jest osiągnięcie wydajności do 82–86% do 2030 r. przy użyciu elektrolizerów z membraną wymiany protonów (PEM) [35]. Stosowane są także inne metody, np. zgazowanie biomasy, termochemia słoneczna, czy ogniwa słoneczne. Wodór ma zastosowanie m.in. w rafineriach, gdzie jest używany w krakingu katalitycznym, czyli przetwarzaniu węglowodorów o dłuższych łańcuchach węglowych na krótsze, ew. bardziej rozgałęzione, czy w zakładach chemicznych do wytwarzania amoniaku (czyli jako surowiec do produkcji nawozów sztucznych). Chociaż wytwarzane są duże ilości wodoru, jest on głównie zużywany w miejscu produkcji, bez przesyłania czy magazynowania w większych ilościach. Wodór stosowany jest także do spawania metali dzięki uzyskiwanej wysokiej temperaturze ok. 3000 °C (palnik wodorowo-tlenowy), co pozwala na obróbkę takich metali jak np. wolfram.

Wodór znajduje się w pierwszej grupie i pierwszym okresie w układzie okresowym pierwiastków. Występuje w postaci cząsteczek dwuatomowych, a w warunkach normalnych jest bezbarwnym gazem, bez smaku i zapachu, o gęstości ok. 14 razy mniejszej od powietrza. Spalanie wodoru (odwrotność reakcji (7)) generuje znaczne ilości energii, co może być przeprowadzane np. w silniki raketowym (wytwarzana jest siła ciągu), ew. ogniwie paliwowym, gdzie energia powstająca podczas reakcji jest zamieniana na energię elektryczną. Zważywszy na stosunkowo wysoką wydajność ogniw, opisana metoda jest już stosowana komercyjnie. Jednocześnie dodanie 20% wodoru do gazu ziemnego (optymalny udział, który nie wpływa negatywnie na gazociąg i urządzenia gazowe) może zmniejszyć emisję CO<sub>2</sub> spowodowaną ogrzewaniem i gotowaniem.

W zależności od sposobu otrzymywania wodoru, stosuje się umowny opis:

- ❖ wodór zielony – otrzymany w wyniku elektrolizy wody, z wykorzystaniem elektryczności z OZE (odnawialne źródła energii): elektrowni wiatrowych, paneli fotowoltaicznych;
- ❖ wodór niebieski – z metanu (gazu ziemnego);
- ❖ wodór fioletowy – z elektryczności wytworzonej w elektrowniach atomowych;
- ❖ wodór szary – z ropy naftowej;
- ❖ wodór czarny – z węgla kamiennego.

Najbardziej optymalna metodą jest pozyskiwanie wodoru zielonego, tj. bez emisji CO<sub>2</sub>. Obecnie największym na świecie zakładem wytwarzającym paliwo wodorowe [60] jest Fukushima Hydrogen Energy Research Field (FH2R) w Japonii, jednostka produkująca wodór o wydajności 10 MW, zainaugurowana w marcu 2020 r. w miejscowości Namie w prefekturze Fukushima [50]. Teren zajmuje 180 tys. m<sup>2</sup>, z których większość zajmowana jest przez panel słoneczny, choć generowana energia jest również wykorzystywana do przeprowadzania elektrolizy wody w celu wytworzenia wodoru.

## Silniki raketowe, czyli pierwsze próby stosowania paliwa wodorowego

Ciekły wodór (LH2 lub LH<sub>2</sub>) występuje poniżej punktu krytycznego 33 K, a pod ciśnieniem atmosferycznym – poniżej temperatury wrzenia równej 20,268 K (-252,882 °C). Proces skraplania wodoru jest wykonywany w sprężarce przypominającej silnik odrzutowy zarówno pod względem wyglądu, jak i zasady działania.

Istnieją 2 izomery spinowe wodoru, a ciekły wodór składa się z 99,79% parawodoru (spiny przeciwne) i 0,21% ortowodoru (spiny



Ciekły wodór, laboratorium NASA KSC (23.11.2018 r.) fot. NASA



Silnik raketowy Space Shuttle Main Engine podczas testów w John C. Stennis Space Center, Hancock County, Mississippi, USA (30.08.2007 r.) fot. NASA

zgodne) [28]. Szczegółowo, parawodór, w którym 2 spiny jądrowe są antyrównoległe ( $\uparrow\downarrow$ ), jest bardziej stabilny niż ortowodór, w którym oba spiny są równoległe ( $\uparrow\uparrow$ ). W temperaturze pokojowej gazowy wodór występuje przeważnie w postaci izomeru orto ze względu na możliwość pobrania energii z otoczenia, ale mieszanina wzbogacona w orto jest metastabilna tylko po skropleniu w niskiej temperaturze, oraz powoli ulega reakcji egzotermicznej, przekształcając się w izomer para, a wydzielana energia powoduje wrzenie części ciekłego wodoru [30]. Aby zapobiec utracie cieczy podczas długotrwałego przechowywania, dokonuje się przekształcenia izomeru orto w izomer para, przeważnie z użyciu katalizatora, np. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, węgla aktywnego, platynowanego azbestu, metali ziem rzadkich, związków uranu, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lub niektórych związków niklu.

Silniki, w których wykorzystuje się ciekły wodór, to silniki raketowe, bardzo wydajne, stosowane przez podmioty cywilne NASA oraz wojskowe – US Air Force, które dysponują zbiornikami na wodór o pojemności sumarycznej 3,8 mln l. Proces spalania wodoru w silniku raketowym polega na początkowym schłodzeniu dyszy i innych elementów układu napędowego, po czym wodór zostaje zmieszany z utleniaczem – zwykle ciekłym tlenem, a produktem spalania jest woda (para wodna) oraz śladowe ilości O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oraz niespalonego H<sub>2</sub>. Poza uzyskiwaniem maksymalnej wydajności, zmniejsza to erozję komory spalania i dysz silnika.

Gęstość ciekłego wodoru wynosi tylko 70,99 g/l (przy 20 K), a gęstość względna to zaledwie 0,07 g/l. Chociaż energia właściwa jest ponad dwukrotnie większa niż w przypadku innych paliw, zapewnia to niezwykle niską wolumetryczną gęstość energii. Ciekły wodór ma również znacznie wyższą energię właściwą niż benzyna, gaz ziemny czy olej napędowy. Ciekły wodór przechowywany w nawet w termoizolowanych zbiornikach będzie się stopniowo ulatniał (zwykle w tempie 1% dziennie). Punkt potrójny wodoru znajduje się w temperaturze T = 13,81 K i ciśnieniu p = 7,042 kPa [6].

## Cechy paliwa wodorowego

Wodór może być wykorzystywany w sposób zbliżony do gazu ziemnego – w ogniwach paliwowych może być stosowany do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła, używany w turbinie gazowej w cyklu kombinowanym do wytwarzania większych ilości elektryczności lub spalany w celu otrzymania ciepła. W opisanych procesach powstaje wyłącznie woda / para wodna jako produkt spalania, zatem paliwo wodorowe jest przyjazne dla środowiska. Dodatkowo, wykorzystanie ogniwa paliwowego do zasilania silnika elektrycznego jest 2-3 razy bardziej wydajne niż użycie silnika spalinowego.

Energia cieplna w płomieniu wodoru pochodzi od emisji promieniowania od wytworzonych cząsteczek wody, które powstają ze wzbudzonych atomów wodoru i tlenu, po czym przechodzą do stanu podstawowego, co powoduje uwolnienie energii w postaci promieniowania cieplnego. Temperatura spalania wodoru w powietrzu wynosi około 2000 °C (to samo co dla metanu). Wodór ma trzykrotnie większą gęstość energii na masę niż metan lub benzyna. Jedną z ujemnych stron paliwa wodorowego jest duża zdolność penetrowania metali wynikająca z niewielkich rozmiarów cząsteczki, co powoduje, iż przesyłanie wodoru jest możliwe z wykorzystaniem gazociągów polietylenowych (polietylen PE100) przy stratach podczas przesyłania na poziomie 0,001%, ew. wykonanych z określonych stopów stali.

Problem ze stosowaniem paliwa wodorowego w pojazdach wynika z faktu, że magazynowanie wodoru jest skomplikowane technicznie. Obecnie przyjmuje się, iż jako magazyny paliwa wodorowego mogą być używane:

- ❖ zbiorniki wysokociśnieniowe lub kriogeniczne, których stosowanie może być niebezpieczne z powodu możliwości wybuchu lub wycieku;
- ❖ związki chemiczne pochłaniające wodór, optymalnie w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym (lub warunkach zbliżonych) oraz uwalniających wodór w podwyższonej temperaturze np. 200-300 °C, ale nie 600-700 °C (zbyt wysokie koszty). Przykładem metalu, który ma bardzo wysoki wskaźnik pochłaniania wodoru, jest pallad (1:850 w stosunku objętościowym), ale z powodu wysokiej ceny (ok. 2 razy wyższej od złota) nie nadaje się do komercyjnego zastosowania<sup>2</sup>. Paliwo wodorowe ma także wady wynikające z:
- ❖ niskiej energii zapłonu i wysokiej energii spalania wodoru;
- ❖ tendencji do wycieku ze zbiorników, zatem zasady bezpieczeństwa oraz kultura techniczna muszą być znacznie wyższe niż dla metanu czy paliw ciekłych;
- ❖ niskiej temperatury wrzenia wodoru 20,268 K (-252,882 °C), co powoduje, iż uzyskanie tak niskich temperatur wymaga znacznej energii; dla porównania, ciekły metan (LNG) wrze w temperaturze 111,65 K (-161,50 °C).

## Magazynowanie wodoru

Przykładami magazynowania paliwa wodorowego, ew. stosowania w rozwiązaniach komercyjnych, są:

- ❖ wodór sprężony jest przechowywany w zbiornikach o ciśnieniu 350 barów i 700 barów oraz stosowany jako paliwo w pojazdach opartych na technologii kompozytu węglowego typu IV [14], opracowanych przez Hondę czy Nissana;
- ❖ samochody BMW Hydrogen 7 wyposażone w zbiorniki ciekłego wodoru;
- ❖ zbiorniki do przechowywania ciekłego wodoru (LH2) w porcie Kobe w Japonii [55], przy stratach 12,79% lub 4,26 kWh/kg [54] z 33,3 kWh/kg.

Wodór przechowywany w zbiornikach ciśnieniowych z jednej strony zapewnia uzyskanie stosunkowo dużej gęstości przechowywania, choć niższej niż inne potencjalne paliwa; np. wodór w stanie nadkrytycznym w temperaturze 30 °C i ciśnieniu 500 barów ma tylko gęstość 15,0 mol/l, podczas gdy metanol nasycony eterem dimetylowym (CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, w warunkach normalnych – gazem) w temperaturze 30 °C i ciśnieniu 7 barów ma gęstość 42,1 mol H<sub>2</sub>/l (bez nasycaenia eterem dimetylowym – 49,5 mol H<sub>2</sub>/l).

Wydaje się iż inną metodą, bardziej bezpieczną i wydajniejszą, jest magazynowanie nie fizyczne, ale chemiczne, np. użycie węglowodorów, zwłaszcza zawierających pierścienie zarówno nienasycone, jak i aromatyczne (procesy katalitycznego uwodornienia / odwodornienia), wodorki boru czy metali. Ze względu na konieczność uzyskania % wagowych na poziomie 9%, potencjalne związki chemiczne są ograniczone do związków Li, B i Al. Przyszłościowe wydają się także nanomateriały, z powodu wyeliminowania dwóch głównych barier klasycznych substancji, czyli szybkość adsorpcji i temperatury uwalniania (desorpcji) wodoru. Najbardziej obiecującym podejściem chemicznym jest elektrochemiczne magazynowanie wodoru, ponieważ uwalnianie wodoru można kontrolować za pomocą zastosowanej energii elektrycznej.

Jednym ze sposobów może być domieszkowanie katalizatora osadzonego na nanomateriałach, np. LiBH<sub>4</sub> domieszkowanego nanocząstkami niklu. Wykazano, iż rosnąca ilość nanokatalizatora obniża temperaturę desorpcji o około 20 °C i zwiększa utratę masy materiału o 2-3%. Stwierdzono, że optymalna zawartość nanocząstek Ni wynosi 3% molowych, dla których temperatura mieściła się w ustalonych granicach (około 100 °C), a ubytek masy po desorpcji był znacznie większy niż w przypadku braku domieszkowania. Jedną z bardziej istotnych cech nanomateriałów jest bardzo rozwinięta powierzchnia, znacznie większa niż klasycznych substancji.

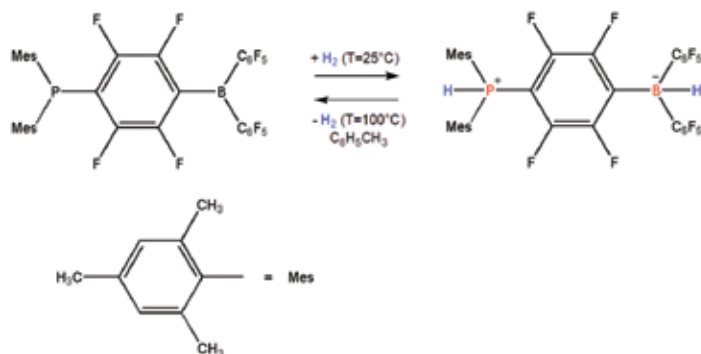
Przyjmuje się, iż konkretna substancja może mieć zastosowanie komercyjne jako potencjalny magazyn wodoru, gdy temperatura oscyluje w granicach około 100 °C dla desorpcji i <700 barów dla adsorpcji (20–60 kJ/mol H<sub>2</sub>). Jeśli powyższe warunki nie są spełnione, wówczas nakłady na energię są na tyle wysokie, iż uzyskane oszczędności są bliskie zeru. Zjawisko desorpcji wodoru jest opisane przez zmodyfikowane równanie van't Hoff'a ((8), na poziomie nanoskali)

$$\ln(p_{H_2}) = \frac{\Delta H(r)}{RT} + \frac{3V_m\gamma}{rRT} + \frac{\Delta S(r)}{R} \quad (8)$$

$p_{H_2}$  – ciśnienie cząstkowe wodoru,  $\Delta H$  – entalpia procesu sorpcji ( $\Delta H < 0$ ),  $\Delta S$  – zmiana entropii,  $R$  – stała gazowa,  $T$  – temperatura [K],  $V_m$  – objętość molowa metalu,  $r$  – promień nanocząstki,  $\gamma$  – swobodna energia powierzchniowa cząstki.

Istotnym wnioskiem wynikającym z równania (8) jest fakt, iż zmniejszenie promienia cząstek prowadzi do obniżenia temperatury desorpcji dla danego ciśnienia cząstkowego.

Obecnie znane są takie wodorki metali, jak MgH<sub>2</sub>, NaAlH<sub>4</sub>, LiAlH<sub>4</sub>, LiH, LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>, TiFeH<sub>2</sub>, czy H<sub>3</sub>NBH<sub>3</sub> oraz PdH<sub>2</sub>. Są to ciecze lub ciała stałe, z możliwością przekształcenia w granulki, co ułatwia transport oraz znacznie ogranicza pylenie. Choć ich gęstość energii jest niższa niż typowego paliwa węglowodorowego, jednak ów wskaźnik przyjmuje akceptowalny poziom [33]. W przypadku zastosowania komercyjnego wprawdzie możliwe jest stosowanie wodorków litowców czy berylowców, jednak jest to utrudnione



Rys. 1. Adsorpcja 1 cząsteczki  $H_2$  przez fosfinoboran

z powodu ich znacznej reaktywności: np.  $NaH$  może zapalić się w kontakcie z powietrzem, a normą jest reagowanie z wodą (np.  $CaH_2$ ). Zatem przy zastosowaniu wodorków istotne jest także zapewnienie wysokiego bezpieczeństwa (muszą to być związki raczej mało reaktywne), poza wysoką gęstością magazynowania wodoru. Domieszkowanie wodorków także nie zawsze jest celowe, ponieważ sam proces domieszkowania może być skomplikowany, np. dla  $AlH_3$ , co czyni całość mało atrakcyjnym. Interesujący wydaje się np.  $MgH_2$ , który już ma zastosowanie komercyjne, ew.  $(C_6H_5)_3PBH_3$ , pochłaniający 1 cząsteczkę  $H_2$  (adsorpcja / desorpcja, rys. 1).

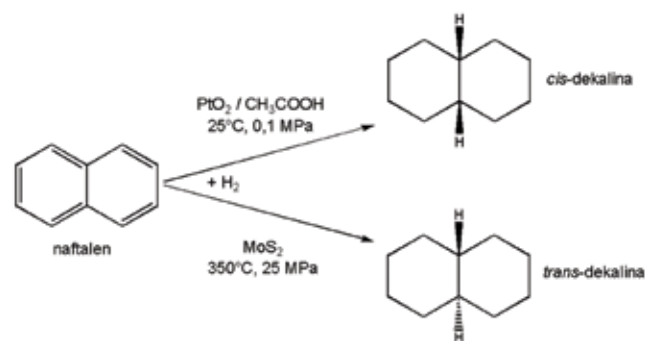
Przykłady chemicznych i fizycznych magazynów wodoru z możliwością zastosowania komercyjnego:

1. Perspektywnymi substancjami są nienasycone związki organiczne, określane jako LOHC (ang. *Liquid Organic Hydrogen Carriers*) [42]. Są to substancje stosunkowo bezpieczne w użyciu (nie zachodzi niebezpieczeństwo zapalenia się w powietrzu), oferujące relatywnie wysokie wskaźniki zawartości wodoru (około 6% wag.), przy czym procesy uwodornienia, jak i odwodornienia LOHC wymagają katalizatorów. Wykazano, iż obecność heteroatomów, takimi jak N, O, ułatwia procesy uwodornienia i odwodornienia. Obecnie znane jest kilka rodzajów LOHC:

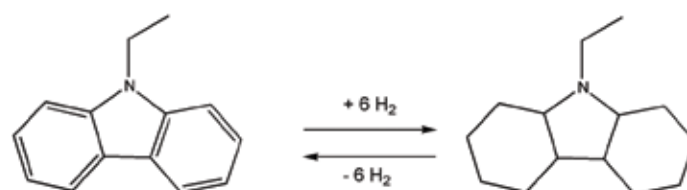
- cykloalkany (związki karbocykliczne), np. N-etylokarbazol (NEC) [59], dibenzyltoluen, przy czym forma ciekła podobnych związków występuje w zakresie temperatur  $-40^\circ C$  –  $400^\circ C$ , a osiągnięta gęstość magazynowania wodoru – 6,2% wag.
- inne substancje z podobnymi właściwościami to cykloheksan, metylocykloheksan i dekalina (rys. 2). Ponieważ odwodornienie cykloalkanów jest procesem endotermicznym ( $63$ – $69$  kJ/mol  $H_2$ ), zatem konieczne są wydajne katalizatory (Ni, Pt, Mo) w celu obniżenia temperatury reakcji oraz zapewnienia potencjalnego komercyjnego zastosowania.

2. Jako magazyn wodoru może służyć kwas mrówkowy ( $HCOOH$ , 4,4% wag.  $H_2$ ) [23]: w obecności katalizatora rutenowego rozkłada się na  $CO_2$  i  $H_2$  (dwutlenek węgla powinien być wykorzystany w celu wytworzenia ponownie kwasu mrówkowego). 85%  $HCOOH$  jest niepalny, a temperatura zapłonu jest równa  $69^\circ C$ .

3. Związki heterocykliczne, np. dodekahydro-N-etylokarbazol (12H-NEC), przy 5,8% wag.  $H_2$ , w obecności katalizatora Rh-Pt. Przy ciśnieniu 7 MPa i temperaturach  $130$ – $150^\circ C$  osiągnięta jest selektywność uwodornienia 97% [24] (rys. 3). Minusem związków heterocyklicznych jest ich wysoka toksyczność (niektóre mają własności karcynogenne), czy problemy technologiczne w przeprowadzaniu podobnych reakcji.

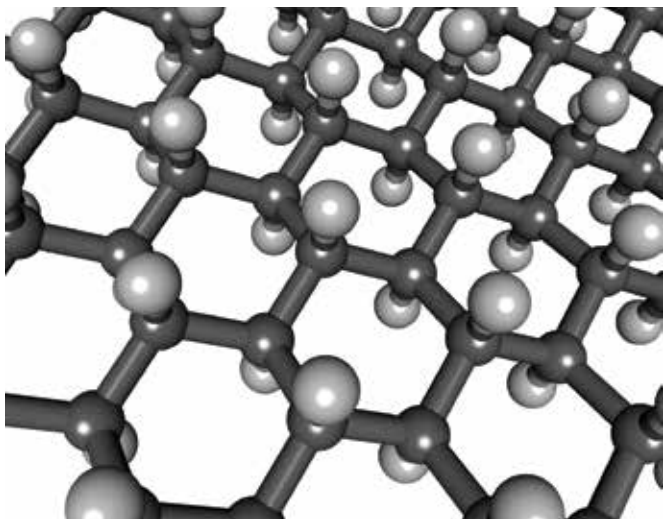


Rys. 2. Proces uwodornienia naftalenu, w zależności od warunków reakcji, prowadzący do dwóch różnych izomerów geometrycznych dekaliny

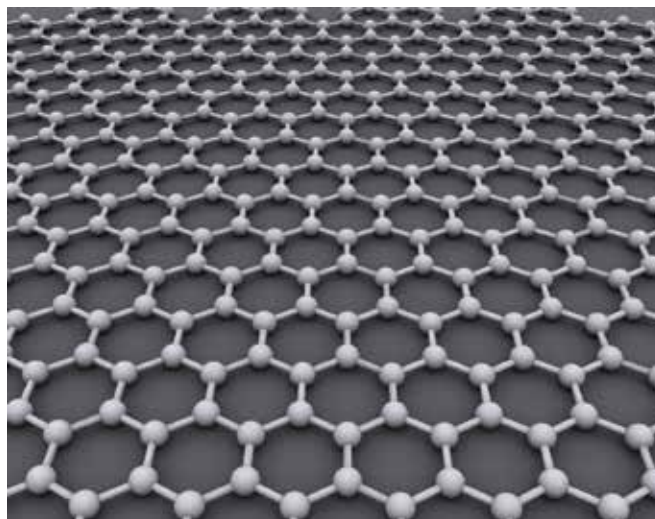


Rys. 3. Reakcja uwodornienia N-etylokarbazolu

4. Imidazolowe cieczki jonowe, takie jak sól alkil(aryl)-3-metyloimidazolowa N-bis(trifluorometanosulfonylo)imidazolu, zdolne do adsorpcji 6-12 atomów wodoru w obecności zwykłych katalizatorów nanocząstkowych Pd / C lub Ir, pod ciśnieniem atmosferycznym, z wydajnością  $< 30$  g  $H_2$ /l [58].
5. Węglowodany (cukry) – proces uwalniania wodoru zachodzi w bioreformatorze w obecności mieszaniny enzymów jako syntetyczna biotransformacja. Ponieważ większość węglowodanów to ciała stałe, zatem do ich przechowywania nie są konieczne zbiorniki ciśnieniowe czy kriogeniczne. Są także nietoksyczne, oraz stanowią największy odnawialny biozasób na świecie.
6. Amoniak ( $NH_3$ ) uwalnia  $H_2$  w odpowiednim reaktorze podczas reformingu katalitycznego. Jest to gaz (temperatura wrzenia  $-33,34^\circ C$ ) bardzo dobrze rozpuszczalny w wodzie (powstaje woda amoniakalna, pH  $> 7$ ), który może być również przechowywany jako ciecz w temperaturze pokojowej. Produkty spalania amoniaku to woda oraz azot (nie występuje  $CO_2$ ). Amoniak jest drugim najczęściej produkowanym związkiem chemicznym na świecie (po kwasie siarkowym), będącym substratem w dalszych reakcjach (przy spalaniu katalitycznym powstaje NO), do produkcji kwasu azotowego czy nawozów azotowych. Zatem obecnie jest szeroko rozbudowana infrastruktura do produkcji, czy transportu amoniaku. Dodatkowo,  $NH_3$  nadaje się do stosowania jako paliwo pod ciśnieniem w lekko zmodyfikowanych silnikach benzynowych samochodów. Gęstość energii spalania jest równa 18,6 MJ/kg w warunkach normalnych. Minusem jest znaczna toksyczność amoniaku, drażniący zapach, a woda amoniakalna jest żrąca. Oddzielanie wodoru od amoniaku jest wykonywane z użyciem membran.
7. Wodorki pierwiastków takich jak  $SH_4$  i, czy  $GeH_4$ , ew.  $N_2H_4$ , jednak są to substancje niestabilne (łatwopalne), ew. toksyczne.
8. Złożone borowodorki lub glinowodorki i sole amonowe, przy czym wodorki mają górną teoretyczną wydajność wodoru  $< 8,5\%$  wag., np. aminy-borany, amoniowe wodorki boru,



Struktura grafanu, czyli częściowo uwodornionego grafenu (18.11.2010 r.) fot. Edgar181 (talk) / Wikimedia Commons



Struktura grafenu, czyli alotropowej odmiany węgla (26.08.2010 r.) fot. Alexander AIUS – CC BY-SA 3.0

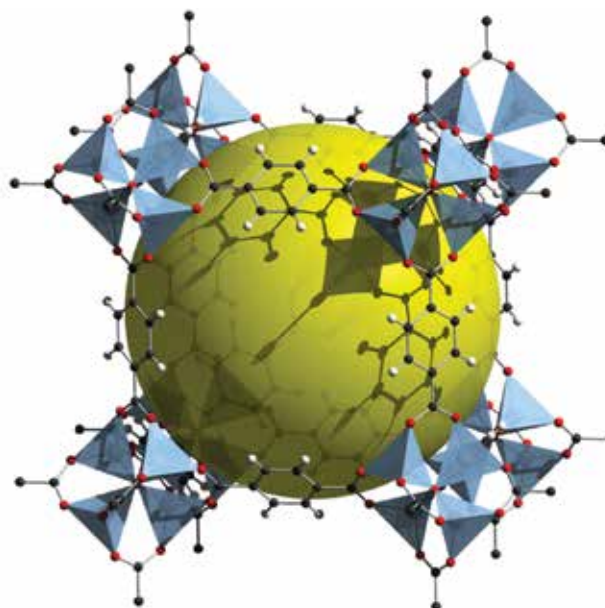
kompleksy hydrazyno-boranowe i oktahydrotriborany amonu lub tetrahydroborany, np.  $H_3BNH_3$ ,  $H_2B(NH_3)_2BH_4$ . Zapłon ww. związków powoduje powstanie azotku boru (BN) i wodoru.

9. Węgiel – porowaty lub warstwowy: węgiel aktywowany jest wysoce porowatym amorficznym materiałem o dużej powierzchni. W przypadku uzyskania średnicy porów do około 7 Å [56], możliwe jest znaczne zwiększenie zdolności adsorpcji wodoru. Ponieważ węgiel jest pierwiastkiem szeroko dostępnym (np. materia organiczna), zatem węgiel aktywowany można wytwarzać z materiałów odpadowych. Przyszłościowy wydaje się także grafen, przy czym adsorpcja wodoru jest procesem chemicznym (powstaje grafan). Desorpcja wodoru następuje w temperaturze do 450 °C. Perspektywiczne jest także wykorzystanie węgla nanostrukturalnego, tj. nanorurek i kulek węglowych, jednak problem jest zawartość wodoru w granicach 3,0-7,0% wag. w temperaturze 77 K, przy czym amerykański Departament Energii (DOE) zaleca, aby wartość ww. wskaźnika była > 6% w temperaturze 298 K. Natomiast po domieszkowaniu nanorurek węglowych (CNT)  $MgH_2$  osiągnięto wskaźnik 6%, jednak problemem jest wysoka temperatura desorpcji wodoru. Przypuszczalnie mechanizm polega na tworzeniu szybkich kanałów dyfuzyjnych przez CNT w sieci  $MgH_2$ . Zbliżony problem występuje w fulerenach  $C_{60}$  – wysoka temperatura desorpcji (600 °C), przy czym zawartość wagowa wodoru jest równa 7,7%, co zakłada powstawanie teoretycznego  $C_{60}H_{60}$ .

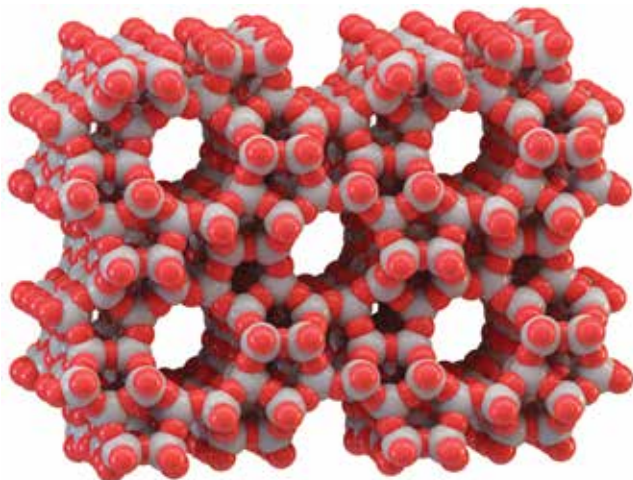
10. MOF, czyli metal-organic frameworks, czyli syntetyczne porowate materiały, zdolne do magazynowania wodoru i energii na poziomie molekularnym. MOF to wysoko krystaliczne hybrydowe struktury nieorganiczno-organiczne, które zawierają klastry metali lub jony (ang. *secondary building units*, SBU) jako węzły, a ligandy organiczne pełnią rolę łączników. Gdy cząsteczki gościa (rozpuszczalnika) zajmujące pory zostaną usunięte podczas wymiany samego rozpuszczalnika i ogrzewania w próżni, porowatą strukturę MOF można uzyskać bez destabilizacji głównej struktury, a cząsteczki wodoru zostaną zaadsorbowane fizycznie na powierzchni porów. W porównaniu z tradycyjnymi zeolitami i porowatymi materiałami węglowymi, MOF mają bardzo dużą liczbę porów i rozbudowaną powierzchnię, które pozwalają na adsorpcję większej ilości

wodoru w danej objętości. Zatem zainteresowania badawcze dotyczące magazynowania wodoru w MOF rosną od 2003 r., gdy wprowadzono pierwsze magazynowanie wodoru oparte na MOF. Ponieważ istnieją nieskończone geometryczne i chemiczne odmiany MOF oparte na różnych kombinacjach SBU i linkerów, zatem wiele zespołów badawczych testuje, jaka kombinacja jonów metali i linkerów zapewni maksymalną adsorpcję wodoru. Przykładami są:

- dla MOF-74 w 77 K uzyskuje się 7,5% wag.;
  - dla MOF NOTT-112 w 77 K i 77 barów uzyskuje się 10% wag.;
  - dla NU-1501-Al opartego na metalowych trójnuklearych klastrach uzyskuje się 14,0% wag., 46,2 g/l [67].
11. Cryo-compressed storage, czyli przechowywanie skompresowanego wodoru w warunkach kriogenicznych jest jedyną technologią, która spełnia wymagania DOE z 2015 r. w za-



Komórka elementarna MOF-5: żółte sfery oznaczają objętość porów; poszczególne pierwiastki to: tlen – czerwony, węgiel – czarny, wodór – biały; czworościany reprezentują koordynację BDC ze znajdującym się w centrum atomem cynku (13.05.2010 r.) fot. T. Boehle



Struktura mikroporów w zeolicie glinokrzemianowym ZSM-5 z wysoką zawartością krzemu i niską glinu (23.06.2015 r.) fot. T. Splettstoesser

kresie wydajności objętościowej i grawimetrycznej [53]. Jest to zjawisko zapewniające możliwość obniżenia kosztów w porównaniu ze znanymi już technologiami: koszt paliwa wodowego do napędu samochodów w powyższej technologii jest równy 0,12 USD, a benzyny do samochodów 0,05-0,07 USD. W powyższej technologii wodór jest przechowywany w temperaturze ok. 20 K w celu osiągnięcia wysokiej gęstości energii. Ponieważ wzrost temperatury, tj. pobranie energii z otoczenia oznacza wzrost ciśnienia (< 350 barów w porównaniu do kilku barów w przypadku przechowywania ciekłego wodoru), zatem w celu utrzymania ciśnienia granicznego, konieczne jest tzw. odpowietrzanie, choć zapotrzebowanie na paliwo podczas jazdy samochodem jest na tyle duże, iż ciśnienie w zbiorniku wodoru nie przekracza wartości granicznej, zatem odpowietrzanie nie jest potrzebne. Przykładem zastosowania praktycznego czy komercyjnego podobnego rozwiązania jest samochód Toyota Prius o zasięgu 1050 km. Badania są prowadzone także przez BMW Group od 2010 r.

12. Zjawisko powstawania klatratów wodoru w wodzie jest znane od 2002 r.: podobne struktury powstają pod bardzo wysokim ciśnieniem, także w temperaturze pokojowej, poprzez dodanie substancji stabilizujących np. THF [18]. Uzyskiwana jest gęstość wodoru około 5% wag. i 40 kg/m<sup>3</sup>.
13. Glass capillary arrays, czyli przechowywanie wodoru w elastycznych szklanych rurkach kapilarnych oraz metodę kriokompresowania wodoru, która spełnia wymagania DOE [64-66].
14. Szklane mikrosfery, przy czym adsorpcja czy desorpcja nie wymaga wysokich temperatur czy ciśnień [63].

Klasyczne zbiorniki na wodór to:

- zbiorniki ciśnieniowe (wodór sprężony);
- zbiorniki kriogeniczne (wodór skroplony): mieszanina wodoru ciekłego i stałego w punkcie potrójnym lub tylko ciekłego;
- podziemne magazyny wodoru: magazynowanie wodoru w kawernach, kopalniach soli i wyeksploatowanych złożach ropy i gazu. Wydajność metody (adsorpcja, desorpcja) oscyluje w granicach ok. 40%. Podobna metoda może być wykorzystywana do magazynowania wodoru z użyciem energii elektrycznej uzyskanej z OZE – energii wiatrowej i słonecznej. Dla porównania, dla metody pumped-hydro

(PHES), uzyskuje się 75-80%, a koszt jest nieco wyższy niż dla PHES, jeśli wymagany jest jedynie ograniczony czas przechowywania [34]. Gromadzenie wodoru w podobny sposób jest praktykowane w Niemczech i USA, przy czym w RFN konieczne będzie powstanie kolejnych 15 kawern po 0,5 mln m<sup>3</sup> do 2025 r. i około 60 kawern do 2050 r. (1/3 kawern obecnie eksploatowanych).

## Gospodarka wodorowa

Termin „gospodarka wodorowa” po raz pierwszy pojawił się podczas wykładu Johna Bockris’a w General Motors (GM) Technical Center w 1970 r. [32], a sama koncepcja pochodzi od J. B. S. Haldane [27]. Celem było zastąpienie dotychczas stosowanych paliw opartych na węglowodorach, których stosowanie było związane z emisją CO<sub>2</sub>, CO, czy niespalonych węglowodorów. Wzrost zainteresowania paliwem wodorowym nastąpił w 2000 r., a szczególnie po 2010 r., gdy utworzono Hydrogen Council w 2017 r. Wkrótce czołowi producenci samochodów opracowali pojazdy napędzane wodorem, np. Toyota czy producenci chińscy. Rynek wodoru jest szacowany na 70 mln t rocznie, czyli więcej niż dostawy paliw klasycznych do Niemiec, największej gospodarki w UE i 5. na świecie [49].

Należy dodać, iż wodór jest stosowany od dawna w przemyśle – do produkcji amoniaku w procesie Habera, i podczas przerobu ropy naftowej, ew. przez przemysł chemiczny. Amoniak wydaje się bezpiecznym sposobem transportu wodoru, a konwersja ponownie w wodór może być wykonana z wykorzystaniem technologii membranowej. W przemyśle rafineryjnym wodór jest zużywany przede wszystkim w procesie hydrokrakingu, co pozwala na zwiększenie głębokości przerobu ropy naftowej, a także korzystanie ze złóż ropy naftowej takich jak piaski ropoosne i łupki bitumiczne, gdzie dominują cięższe frakcje węglowodorów (obrazowo, więcej jest frakcji dających po destylacji asfalt niż benzynę). Jednak w takich przypadkach wodór jest produkowany i zużywany na miejscu, w większości przypadków bez budowania infrastruktury przesyłowej.

W 2019 r. praktycznie cała produkcja wodoru została zrealizowana z udziałem paliw kopalnych, co oznaczało emisję 830 mln t CO<sub>2</sub>. Ocenia się, iż najbardziej wydajną metodą jest otrzymywanie wodoru z gazu ziemnego (metanu, CH<sub>4</sub>) i generuje największą ilość energii cieplnej. Szacuje się, iż koszt wytworzenia wodoru na miejscu, bez przesyłania, oscyluje w granicach 0,70 USD/kg, a wliczając przesyłanie – 2,20-3,08 USD/kg.

Obecnie są znane metody wytwarzania wodoru, takie jak:

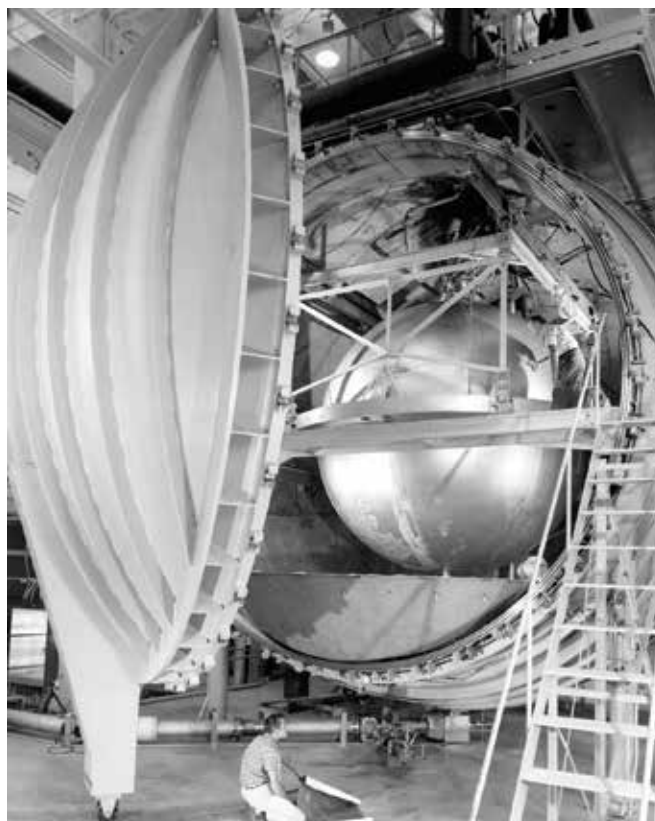
1. Wytwarzanie biologiczne – z wykorzystaniem organizmów żywych w procesie fermentacji ciemnej (bez udziału światła), ew. podczas fotofermentacji (z udziałem światła), np. bakterii *Rhodobacter sphaeroides* SH2C, przekształcających niskie kwasy tłuszczowe w wodór. Można także stosować elektrohdrogenę w mikrobiologicznych ogniach paliwowych z użyciem odpadów organicznych, przy zakresie napięcia 0,2-0,8 V. Stosowane jest także wytwarzanie wodoru przez algi pod warunkiem nieobecności siarki (wówczas zamiast O<sub>2</sub> produkowany jest H<sub>2</sub>) [25]. Niektórzy badacze opracowali metody produkcji wodoru z odpadów przy produkcji soku winogronowego Welch w North East w Pensylwanii (USA), gdzie wodór biologiczny może być wytwarzany przez bakterie z węglowodorów [45]. Używa się także drobnoustrojów produkujących wodór z trzciny cukrowej, trawy linowej, ryżu, pomidorów, łubinu i alg.
2. Elektroliza wysokociśnieniowa, czyli elektroliza H<sub>2</sub>O poprzez rozkład na tlen (O<sub>2</sub>) i wodór (H<sub>2</sub>) za pomocą prądu elektrycz-

nego, przy czym generowany wodór jest sprężany do ciśnienia 120-200 bar w procesie zwanym sprężaniem chemicznym, co pozwala na wyeliminowanie zewnętrznej sprężarki wodoru [5]. Szacuje się, iż średnie zużycie energii na wewnętrzne sprężanie wynosi około 3%. Przykładem jest zakład wytwarzający wodór w Kokkola w Finlandii (1,4 mln t rocznie) w środowisku alkalicznym [31].

3. Elektroliza wysokotemperaturowa (ang. *high-temperature electrolysis*, HTE), czyli wytwarzanie wodoru w procesie elektrolizy w podwyższonej temperaturze. Ponieważ część energii w HTE jest dostarczana w postaci ciepła, mniej energii musi być zamienione dwukrotnie (z ciepła na elektryczność, a następnie na postać chemiczną), zatem potencjalnie zapotrzebowanie na energię elektryczną jest mniejsze w przeliczeniu na 1 kg wyprodukowanego wodoru.
4. Wykorzystanie energii cieplnej pochodzącej z chłodzenia reaktora atomowego, chłodzonego gazem o wysokiej temperaturze (950–1000 °C), czyli rozkład wody na pierwiastki (metoda termochemiczna). Wg General Atomics, wodór wytwarzany w wysokotemperaturowym reaktorze chłodzonym gazem (HTGR) kosztowałby 1,53 USD/kg, dla porównania wodór uzyskany w wyniku zagazowania węgla kosztuje 1,4 USD/kg, z metanu – 2,7 USD/kg. Zapotrzebowanie na energię jest równe 108 MJ na 1 kg wytworzonego wodoru. Minusem jest zanieczyszczenie wodoru uzyskanego w podobny sposób, co uniemożliwia stosowanie w ogniwach paliwowych.
5. Fotoelektrochemiczne rozszczepianie wody, czyli wykorzystanie energii elektrycznej wytwarzanej przez systemy fotowoltaiczne, np. wielozłączowy wysokowydajny system fotoelektrochemiczny zaprezentowany przez zespół W. Ayersa z Energy Conversion Devices w 1983 r. Badacze użyli niedrogiego, cienkwarstwowego, wielozłączowego filmu z amorficznego krzemu zanurzonego bezpośrednio w wodzie. Wodór wydzieliał się na przedniej, amorficznej powierzchni krzemu, gdzie umieszczono katalizatory, podczas gdy tlen wydzieliał się na tylnym metalowym podłożu. Membrana typu nafion nad komórką wielozłączową pełniła rolę klucza elektrochemicznego (ścieżkę do transportu jonów). W powyższym rozwiązaniu zastosowano również szereg innych materiałów półprzewodnikowych wielozłączowych do bezpośredniego rozszczepiania wody, oprócz amorficznego krzemu i mieszanin krzemu germanu. Obecnie zagadnieniem, które jest intensywnie badane, to możliwość zawieszenia fotokatalizatorów bezpośrednio w wodzie zamiast stosowania systemu fotowoltaicznego i elektrolitycznego, ponieważ wówczas reakcja przebiega tylko w jednym etapie, co może poprawić wydajność [8,9].
6. Metoda fotoelektrokatalityczna, czyli stosowanie złotej elektrody pokrytej warstwami nanocząstek fosforu indy (InP) oraz kompleksu Fe-S, który zanurzony w wodzie, pod wpływem światła i narzuconego napięcia wytwarzał wodór o wydajności 60% [44]. Pojawiły się także doniesienia o fotokatalizatorach opartych na NbN jako substancji pochłaniającej światło słoneczne (do 57%), co wspomaga rozkład wody [51].
7. Wykorzystanie skoncentrowanej energii słonecznej w obecności katalizatorów, czyli zastąpienie energii cieplnej koniecznej do rozłożenia wody na pierwiastki (800–1200 °C). Przykładem jest prototypowe urządzenie Hydrosol II o mocy 100 kW, funkcjonujące jako Platforma Solar de Almería w Hiszpani od 2008 r., przy czym możliwe jest proste zwiększenie mocy urządzenia do rzędu MW.

8. Wytwarzanie termochemiczne, czyli rozkład wody na wodór i tlen w obecności katalizatorów:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2 - \text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ , S-I; Cu-Cl czy hybrydowy siarkowy są obecnie w fazie badań [10]. W opisanych reakcjach nie jest wykorzystywana energia elektryczna. Metoda, choć obiecująca, jest dość kosztowna i obecnie bez znaczenia praktycznego. Termochemiczne wytwarzanie wodoru z węgla lub gazu ziemnego nie jest rozpatrywane, ponieważ bezpośrednia ścieżka chemiczna jest bardziej wydajna (reakcje 4-6).

Do magazynowania wodoru można częściowo wykorzystać sieć gazu ziemnego (poza wspomnianymi już podziemnymi magazynami gazu). Wcześniej ww. sieć gazowa służyła do rozpro-



Zbiornik na wodór o średnicy ok. 4,5 m w ośrodku badawczym K-Site Test Chamber, Plum Brook Station, Lewis Research Center / Glenn Research Center (13.09.1967 r.) fot. NASA



Zbiornik na wodór w prototypowym samochodzie Honda FCX zbudowanym w oparciu o platformę konstrukcyjną V Flow F.C. (23.05.2010 r.) fot. Morio / Wikimedia Commons



dzania gazu miejskiego otrzymywanego z suchej destylacji węgla kamiennego (ogrzewanie do temperatury 900–1200 °C, bez dostępu powietrza), gdzie uzyskiwano m.in. gaz koksowniczy, składający się głównie z wodoru (ok. 55%), metanu (23–27%) i tlenku węgla (9–10%). Transport energii przez sieć gazową odbywa się ze znacznie mniejszymi stratami (< 0,1%) niż w sieci energetycznej (8%). Wykorzystanie istniejącej sieci gazowej do dostarczania wodoru było testowane przez NaturalHy. Interesującym pomysłem jest przesyłanie energii gazociągami zamiast w postaci prądu elektrycznego – potencjalne moce, jakie mogą być przesłane to 30 kW w porównaniu z 3 kW.

Infrastruktura wodorowa, podobnie jak infrastruktura gazu ziemnego, składa się z gazociągów przesyłowych oraz stacji paliw, służących do tankowania pojazdów: zbiorników na ciekły lub sprężony wodór (cysterny, przyczepy samochodowe, itp.), ew. wytwarzających wodór na miejscu. Z powodu właściwości wodoru np. skłonności do przenikania przez ścianki metali, czy zwiększania kruchości metali, wynikających z niewielkiego rozmiaru cząsteczki H<sub>2</sub>, konieczne jest przystosowanie istniejącej infrastruktury gazowej do przesyłania wodoru, np. przez wyłożenie wewnętrznych ścianek, ew. ich przebudowa (w przypadku stosowania wodorowej sieci przesyłowej wysokiego ciśnienia). Choć podobna infrastruktura jest kosztowna w budowie i eksploatacji, to jednak jest najtańszym sposobem transportu wodoru. Podobne gazociągi są eksploatowane m.in. w USA i Niemczech (w USA – ok. 1100 km).

## Ekonomia paliwa wodorowego

Istotną zaletą wodoru jako paliwa jest możliwość wykorzystania w ogniach paliwowych, czyli spalanie bezpłomieniowe, a energia jest wydzielana nie w postaci ciepła, ale prądu elektrycznego. Magazynowanie energii w postaci wodoru w celu wykorzystania w elektrycznych ogniach paliwowych jest korzystniejsze niż gromadzenie energii w akumulatorach – stosunek mocy jest równy – dla 1 kg masy (akumulatora i wodoru) – 0,1 kWh i 33 kWh [41]. Minusem ogni w paliwowych jest wyższy koszt produkcji w porównaniu z zwykłymi silnikami spalinowymi, a także konieczność stosowania bardzo czystego wodoru (99,999%), ponieważ potencjalne zanieczyszczenia, zwłaszcza H<sub>2</sub>S i CO powodują szybkie zatrucie katalizatora stosowanego w ogniach, a tym samym, skracana jest ich żywotność. Zatem wodór wytwarzany w procesie zgazowania węgla nie nadaje się bezpośrednio do stosowania w ogniach paliwowych. Silnik elektryczny zasilany prądem generowanym przez ogniwa paliwowe, osiąga 2-3 razy wyższą wydajność niż silnik spalinowy, a docelowy koszt ich stosowania został określony przez amerykański Departament Energii na 50 USD / kW [36].

1. Energia, która w przeliczeniu na 1 kg musi być wykorzystana do produkcji, transportu i dostarczenia wodoru jest równa wynosi około 50 MJ przy użyciu technologii dostępnej w 2004 r., a energia uzyskana z 1 kg wodoru to 141 MJ, czyli uzyskiwana jest sprawność cieplna ok. 60% (Kreith, 2004). Obecne silniki elektryczne pracują z wydajnością > 90%.
2. Dla porównania, wyprodukowanie 1 kg benzyny wymaga znacznie mniejszych nakładów i pozwala na osiągnięcie wydajności ok. 80% (Wang, 2002). Wydajność uzyskiwania energii w zwykłym silniku spalinowym nie przekracza 30%.
3. Zasilanie pojazdów energią elektryczną: ok. 6% energii elektrycznej jest tracone podczas przesyłania po liniach energetycznych, a proces zamiany paliwa kopalnego na energię elektryczną przebiega z wydajnością ok. 33% [4].

Tab. 2. Eksploatowane gazociągi wodorowe

Rok uruchomienia lub lata budowy	Lokalizacja	Opis
1938	Ren-Ruhr, Niemcy	pierwszy gazociąg wodorowy o długości 240 km, zbudowany ze zwykłych rur stalowych, ciśnienie wodoru 20–210 barów, średnica rur 250–300 mm; gazociąg jest nadal w eksploatacji.
1973	Isbergues, Francja	gazociąg wodorowy o długości 30 km
1985	Isbergues – Zeebrugge, Belgia	przedłużenie istniejącego gazociągu wodorowego
1997	Rotterdam, Holandia	podłączenie gazociągu wodorowego do zasilania miasta
1997-2000	Teksas, USA	dwie gazowe sieci wodorowe w pobliżu Corpus Christi i Freeport – Texas City.
2009	Luizjana, USA	przedłużenie o 240 km gazociągu wodorowego Plaquemine – Chalmette

Ujemną cechą paliwa wodorowego jest jeden z najszerszych zakresów mieszanin wybuchowych / zapłonowych z powietrzem spośród wszystkich gazów (palna jest mieszanina przy stężeniu wodoru 4-76%, a wybuchowa > 18%), z kilkoma wyjątkami, takimi jak C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, SiH<sub>4</sub> i CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O (tlenek etylenu). Zatem w przypadku wycieku czy nieszczelności instalacji wodorowej, zachodzi wysokie prawdopodobieństwo wybuchu, a nie tylko zapalenia się. Stosowanie wodoru jest szczególnie niebezpieczne w pomieszczeniach zamkniętych, takich jak tunele lub parkingi podziemne [62]. Dodatkowo, do wykrycia wycieku wodoru konieczny jest detektor płomienia<sup>3</sup>. Alternatywą byłyby także czujniki wodorowe.

Koszty uzyskania wodoru były równe w 2020 r. (USD za 1 kg [1]):

- ❖ wodór zielony 2,50-6,80;
- ❖ wodór niebieski 1,40-2,40;
- ❖ wodór szary 1–1,80.

## Wodorowe rurociągiowe sieci przesyłowe

Pierwsze wodorowe gazociągi przesyłowe uruchomiono w 1938 r. w Niemczech, a większość istniejących po 1990 r. (tab. 2). Obecnie są stosowane wodorowe rurociągiowe sieci przesyłowe, choć przeważnie instalacje do wytwarzania powstają w miejscu zapotrzebowania, np. w rafineriach, a wodór jest przesyłany maksymalnie na 80-160 km. Dodatkowo, transport wodorem jest zaawansowany technologicznie [13,46], a koszty transportu są podobne do kosztów CNG [7]. Przykładowe rury służące do budowy gazociągów wodorowych, to wykonane ze stali nierdzewnej o wysokiej czystości o maksymalnej twardości 80 HRB. Stosowane są także rury kompozytowe wykonane z:

- ❖ włókna węglowego, pokryte włóknem szklanym [61].
- ❖ polimeru perfluoroalkoksy (PFA, MFA);
- ❖ politetrafluoroetyleny (PTFE);
- ❖ mieszaniny fluorowanych polietylenu i polipropylenu (FEP);
- ❖ polimerów wzmocnionych włóknem węglowym (FRP);
- ❖ zastosowanie polimerów wzmocnionych włóknem węglowym (ang. FRP) i wzmocnionych rur termoplastycznych obecnie jest w fazie badań [17,19,48].

W 2004 r. na terenie USA i Europy znajdowało się 1400-1500 km gazociągów wodorowych niskiego ciśnienia [21].

## Uszkodzenia wodorowe

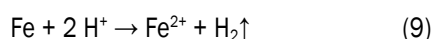
Z powodu niewielkich rozmiarów cząsteczki wodoru oraz skłonności ww. pierwiastka do wnikanania wewnątrz struktury metali,

szczególne znaczenie zyskuje zjawisko uszkodzeń czy degradacji związanych z wodorem. Ponieważ wodór jest szeroko rozpowszechniony w przyrodzie – występuje w hydrosferze, atmosferze czy litosferze (tj. praktycznie wszędzie), zatem ochrona przed działaniem wodoru jest związana m.in. ze szkodliwym działaniem kwasów na metale, w szczególności żelaza, z którego stopów jest zbudowana infrastruktura (np. rury wodociągowe, mosty, itp.), powodujące straty opisywane jako korozja. W mniejszym stopniu dotyczy to innych metali takich jak Zn, czy Al, choć także należy pamiętać o reaktywności ww. metali, tworzących tlenki w obecności wody na powierzchni metalu, przy czym dla Zn czy Al powłoka tlenku zabezpiecza przed dalszym utlenianiem metalu, to w przypadku żelaza warstwa tlenków zupełnie nie chroni kolejnych warstw metalu przed utlenianiem. Poza tym, wodór może być adsorbowany przez metale podczas topienia, odlewania, kształtowania i produkcji, powodując zwiększenie twardości ew. kruchości, a także uszkodzenia wewnętrzne. Procesy związane z uszkodzeniem struktury metali w obecności wodoru zostały opisane w 1875 roku przez W. H. Johnsona [37].

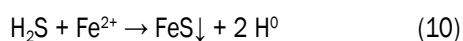
Zjawisko przenikania wodoru do struktury wewnętrznej metalu może przebiegać w fazie gazowej lub ciekłej. W fazie gazowej:

- ❖ następuje dysocjacja wodoru zwłaszcza w wysokich temperaturach:  $H_2 \rightarrow 2H$  (powstaje reaktywny wodór atomowy);
- ❖ atomy wodoru przylegają do powierzchni metalu (adsorpcja fizyczna), tworząc warstwę o grubości kilku atomów;
- ❖ atomy wodoru bezpośrednio przylegające do powierzchni metalu reagują chemicznie z metalem (tworzą się wodorki metali);
- ❖ atomy wodoru przenikają do struktury krystalicznej metalu.

W fazie ciekłej następuje reakcja pomiędzy jonami  $H^+$  a metalem, po czym metal w formie jonów przechodzi do roztworu



które mogą reagować dalej np. z jonami  $S^{2-}$  [2]



Przykładowo, wśród uszkodzeń wodorowych można wyróżnić [43]:

- ❖ utwardzanie w roztworze stałym: Nb i Ta pochłaniając wodór stają się twarde i kruche, a przy kształtowaniu powierzchni z ww. metali twardość i kruchość wzrasta wraz z szybkością kształtowania;
- ❖ tworzenie defektów wewnętrznych: powstają pęcherze, pęknięcia, łuski, rybich oczka, a struktura metalu staje się porowata. Struktura stali węglowych wystawiona na działanie wodoru w wysokich temperaturach ulega wewnętrznemu odwęgleniu i osłabieniu [47];
- ❖ kruchość wodorkowa: Ti, Zr, V pochłaniają wodór chemicznie (tworzą się wodorki), stając się bardzo kruche, co wzrasta w niskich temperaturach, przy niejednorodnej powierzchni oraz podczas procesu kształtowania [52];
- ❖ kruchość wodorowa (pękanie wspomagane wodorem) – jest to najbardziej szkodliwy skutek działania wodoru na materiały konstrukcyjne [11, 12], powodujące pękanie oraz spadek przewodnictwa cieplnego, w szczególności w niskich temperaturach.

Skutki uszkodzeń metali spowodowane obecnością wodoru [15]:

- ❖ pęcherze wodoropochodne (ang. *Hydrogen Blistering*), spowodowane przez wodór dyfundujący przez metale oraz gromadzący się w defektach wewnętrznych struktury metali czy pod ich powierzchnią, gdzie może powstawać wodór cząsteczkowy.

Wówczas wzrasta ciśnienie wewnętrzne z powodu ciągłej absorpcji wodoru, powodujące naprężenia wewnętrzne metali i prowadzące do tworzenia się pęcherzy, oraz w konsekwencji pękania metali (stopy Ti, Al, Fe). Interesujący jest fakt, iż bardziej szkodliwe działanie wodoru zaobserwowano w metalach o małej rozpuszczalności wodoru, np. W, niż dużej np. V, gdzie powstają relatywnie stabilne wodorki, zamiast pęcherzyków lub pęcherzy (ang. bubbles or blisters);

- ❖ pękanie wodoropochodne (ang. HIC, *Hydrogen Induced Cracking* lub HEAC, *Hydrogen Environment Assisted Cracking*), czyli defragmentacja struktury metalu spowodowana dyfuzją wodoru wewnątrz materiału, co powoduje powstawanie rozległych pęknięć, płatków, rybich oczek i mikroperforacji. Podobne defekty w strukturze wewnętrznej metali są obecne w dużych odkuwkach tworzących się podczas wytopu i odlewania niektórych metali, a także w trakcie kucia i spawania, czyli obróbki metali. W stalowych zbiornikach narażonych na ekstremalnie wysokie ciśnienie wodoru tworzą się małe szczeliny lub mikroperforacje, powodujące nieszczelności;
- ❖ porowatość: dla Fe (łącznie ze stałą), Al, Mg rozpuszczalność wodoru w metalach wzrasta wraz ze wzrostem temperatury, a uwolnienie nadmiaru wodoru podczas ochładzania stopu (w wlewkach i odlewach) powoduje desorpcję gazowego wodoru oraz porowatość metali;
- ❖ wodorowe korozyjne pękanie naprężeniowe ew. wewnętrzna kruchość wodorowa (ang. SOHIC, *Stress-Oriented Hydrogen Induced Cracking*): tworzące się w przypadku obecności dodatkowych naprężeń w metalach, objawiające się defektami struktury, w tym zmniejszeniem ciągliwości wskutek obecności wodoru w strukturze wewnętrznej metali. Powstające naprężenia powodują powstawanie szczelin, co ułatwia dyfuzję wodoru. Efekt ten jest obecny w stalach konstrukcyjnych o wysokiej wytrzymałości, stopach tytanu i aluminium;
- ❖ kruchość w środowisku wodorowym lub zewnętrzna kruchość wodorowa: kruchość materiałów spowodowana kontaktem z gazowym wodorem, obecna w stalach stopowych i stopach Ni, Ti, U i Nb;
- ❖ spadek ciągliwości: obecność wodoru powoduje obniżenie ciągliwości w austenitycznych stalach nierdzewnych i stopach Al (kruchość jest niska);
- ❖ degradacja innych właściwości mechanicznych: zmniejszenie plastyczności, plastyczności ząbkowanej, zmiana szybkości utwardzania, jak również obniżenie wytrzymałości zmęczeniowej i odkształcanie;
- ❖ odsiarczkowe pękanie naprężeniowe (ang. SSC, *Sulfide Stress Cracking*), czyli powstawanie podłużnych szczelin wskutek obecności dodatkowych naprężeń w metalu. Podobne zjawisko zaobserwowano w procesach technologicznych, gdzie stosowane są węglowodory takie jak oleje i gaz ziemny (mogące zawierać  $H_2S$ ). Szczególnie narażone na podobne procesy są stale austenityczne i typu duplex (głównie w podwyższonych temperaturach);
- ❖ wewnętrzne pękanie wodoropochodne (ang. IHAC, *Internal Hydrogen Assisted Cracking*) – pękanie metalu spowodowane obecnością wodoru zgromadzonego w strukturze wewnętrznej metalu podczas wytapiania lub obróbki.

Mechanizm tworzenia się pęcherzy czy pękania wodoropochodnego jest identyczny: obecność wodoru powoduje powstawanie pęcherzy (pod powierzchnią metali), głębi materiału – szczelin, przy czym podatność metalu/stopu jest związana z strukturą wewnętrzną. Przykładowo, stale austenityczne są bardziej odpor-

ne na podobne zjawiska, niż stale ferrytyczne, martenzytyczne i stale typu duplex. Ostatni z wymienionych rodzajów stali jest szczególnie narażony z powodu obecności dużych ziaren i powierzchni połączeń międzyfazowych, ułatwiających przenikanie i gromadzenie się wodoru. Czynnikiem sprzyjającymi są także obecność jonów  $H^+$ , anionów czy cząsteczek kompleksujących ( $CN^-$ ,  $CNS^-$ ,  $I^-$ ,  $CO$ ), ew. chętnie reagujących z żelazem, np.  $CS_2$ .

Zatem szczególne znaczenie zyskuje kontrola uszkodzeń spowodowanych wodorem poprzez kontrolowanie kontaktu metalu z wodorem podczas topienia, odlewania, obróbki (walcowania, kucia itp.), spawania, przygotowania powierzchni, np. czyszczenia chemicznego, galwanizacji i oraz ochrony przez korozją w okresie ich użytkowania. Stosowana jest przede wszystkim kontrola: środowiskowa i metalurgiczna materiału w celu zmniejszenia podatności działania wodoru.

Istnieją różne metody identyfikacji i monitorowania uszkodzeń spowodowanych obecnością wodoru, w tym [39]:

- ❖ metoda tłumienia echa ultradźwiękowego (ang. *ultrasonic echo attenuation method*);
- ❖ amplitudowe rozpraszanie wsteczne (ang. *amplitude-based backscatter*);
- ❖ pomiar współczynnika prędkości;
- ❖ pomiar fal odkształconych/ czasu przejścia (ang. *creeping waves/time-of-flight measurement*);
- ❖ pomiar prędkości fali poprzecznej w trybie pitch-catch (ang. *pitch-catch mode shear wave velocity*);
- ❖ zaawansowane techniki ultradźwiękowe rozpraszania wstecznego (ang. AUBT);
- ❖ dyfrakcji czasu przejścia (ang. *time of flight diffraction, TOFD*); mapowania grubości i metalografii in-situ.

W przypadku uszkodzeń spowodowanych wodorem do wykrywania zmienionych obszarów w materiale stosowana jest technika rozpraszania wstecznego. W celu sprawdzenia i potwierdzenia wyników pomiaru rozproszenia wstecznego, stosuje się metodę pomiaru stosunku prędkości. Do wykrywania mikro- i makropęknięć zalecaną metodą jest dyfrakcja czasu przejścia [26].

W przemyśle zjawisko kruchości wodorowej występuje przede wszystkim w [20]:

- ❖ zbiornikach ciśnieniowych stosowanych w przemyśle rafineryjnym: wodór jest stosowany w krakingu katalitycznym (ang. *catalytic craking*), czyli rozbijaniu łańcuchów węglowych długich węglowodorów liniowych na krótsze; proces ten jest szeroko stosowany przy wytwarzaniu benzyny;



Zespół trakcyjny Coradia iLint wyposażony w układ paliwowy zasilany wodorem. fot. © Alstom

- ❖ instalacjach do produkcji  $H_2$  i  $NH_3$  (zakłady azotowe, wytwarzające nawozy sztuczne);
- ❖ samochodowych zbiornikach na  $H_2$  (w tym stacjach tankowania wodoru);
- ❖ elektrowniach atomowych.

W doborze materiałów do wybranych procesów technologicznych stosuje się krzywe Nelsona (przedstawione np. w normie API 941), które wyznaczają limity stosowalności wybranych materiałów. Używanie stali węglowej jest możliwe w szerokim przedziale ciśnień do temp.  $230^\circ C$ . Stosuje się także powłoki ochronne, np. Cu, Co, V. Usuwanie wodoru jest wykonywane przez ogrzanie do temperatury  $200^\circ C$  (wówczas  $H_2$  dyfunduje na zewnątrz), ale tylko w przypadku gdy nie powstały szczeliny w strukturze metalu lub stopu.

## Praktyczne zastosowanie paliwa wodorowego w pojazdach kolejowych [22]

Pojazdy Coradia Lint są produkowane przez Alstom w zakładzie koncernu w Salzgitter w Niemczech w kilku odmianach, a Coradia iLint to wersja zespołów zasilanych paliwem wodorowym. Zatem do sprawdzonej konstrukcji zamontowano zbiorniki na wodór, które otrzymały od EBA certyfikat bezpieczeństwa. Zespół Coradia iLint został zaprezentowany na targach Innotrans 2016 w Berlinie. Przewoźnikiem, który jako pierwszy zamówił w Niemczech podobne pojazdy jest LNVG w Dolnej Saksonii, a planowa eksploatacja powinna rozpocząć się pod koniec 2021 r.

Nowością jest zastosowanie innowacyjnego układu paliwowego wykorzystującego wodór: pojazd Coradia iLint jest zasilany tym paliwem w następujący sposób:

- ❖ wodór ze zbiorników umieszczonych na dachu pojazdu jest dostarczany do ogniwa paliwowego;
- ❖ w ogniwie paliwowym przebiega reakcja chemiczna:  $(2 H_2 + O_2 \rightarrow 2 H_2O)$ , czyli jest wytwarzana woda/bezspaleniowo spalany wodór;
- ❖ ww. reakcja powoduje powstanie prądu elektrycznego, który jest przekazywany do baterii litowych (litowo-jonowych), co pozwala na bardziej optymalną (płynną) pracę ogniwa paliwowego;
- ❖ prąd z baterii jest przesyłany do elektrycznych, asynchronicznych silników trakcyjnych trójfazowych poprzez przekształtniki główne zbudowane z falowników ONIX;
- ❖ podczas przyspieszania pojazdu (ew. w przypadku zwiększonego zapotrzebowania na energię), prąd elektryczny jest przesyłany z ogniwa paliwowego do silników z pominięciem baterii litowych;
- ❖ podczas hamowania, włączana jest rekuperacja (odzysk) energii, a prąd wytworzony przez silniki jest używany do zasilania urządzeń pokładowych w pojeździe ew. magazynowany przez baterie litowe;
- ❖ w czasie procesu hamowania praca ogniwa paliwowego jest zatrzymywana.

## Wnioski

Pomimo trudności, paliwo wodorowe powoli zyskuje uznanie i jest wdrażane do napędu pojazdów – samochodów czy zespołów trakcyjnych, choć z powodu kosztów nie jest jeszcze powszechnie dostępne. Obecny rozwój OZE powoduje wzrost produkcji energii elektrycznej w sposób bezemisyjny, a wytwarzanie wodoru może być realizowane poprzez elektrolizę wody. Innymi słowy, wodór może być używany jako swoisty magazyn energii, a do przesyłania na większe odległości można używać istniejącej

sieci gazowej. Opanowanie technologii związanej z paliwem wodorowym wiąże się z koniecznością ograniczenia dyfuzji wodoru przez ścianki zbiorników ciśnieniowych czy kriogenicznych, ew. opracowaniem związków chemicznych, które stosunkowo łatwo będą adsorbować czy desorbować wodór, a jednocześnie będą komercyjnie dostępne. Należy bowiem pamiętać, iż o sukcesie samochodu na początku XX w. przesądziło m.in. opracowanie paliwa samochodowego taniego w produkcji. Obecna konieczność ograniczenia emisji gazów cieplarnianych powoduje, iż opracowanie paliw innych niż węglowodorowe staje się zwykłą koniecznością, aby zminimalizować skutki globalnego ocieplenia. Powszechna świadomość opisanego problemu, zarówno wśród elit jak i społeczeństw, sprzyja ogłaszaniu kolejnych programów rozwoju bezemisyjnych źródeł energii, np. Nowego Zielonego Ładu opracowanego przez Komisję Europejską.

## Przypisy

<sup>1</sup> wspólną cechą opisanych obiektów kosmicznych jest brak stałej powierzchni – są to gazowe olbrzymy, zbudowane z głównie z wodoru, a różnice pomiędzy nimi dotyczą, poza średnicą, m.in. temperatury górnych warstw atmosfery.

<sup>2</sup> jedną z zalet paliw ciekłych (benzyny czy oleju napędowego) jest niski koszt wytworzenia z ropy naftowej (większość ceny paliwa samochodowego stanowi podatek akcyzowy), co umożliwia powszechne stosowanie pojazdów z silnikami spalinowymi lub diesla.

<sup>3</sup> gaz ziemny (metan) jest bezwonny i bezbarwny, zatem dla wykrycia niebezpieczeństwa stosuje się nawanianie – dodawanie substancji o silnym zapachu (np. THT, tetrahydrotiofen  $C_4H_8S$ ), łatwej do wykrycia w małych stężeniach.

## Literatura

1. A wake-up call on green hydrogen: the amount of wind and solar needed is immense <https://www.rechargenews.com/transition/a-wake-up-call-on-green-hydrogen-the-amount-of-wind-and-solar-needed-is-immense/2-1-776481>.
2. Barnoush A. Hydrogen embrittlement, revisited by in situ electrochemical nanoindentation, 2007.
3. Basu S., Antia H. M. Helioseismology and Solar Abundances. *Physics Reports* 457 (5–6), 217, 2008.
4. Bossel U. Does a Hydrogen Economy Make Sense?. *Proceedings of the IEEE*. 94 (10): 1826–1837, 2006.
5. Carmo M., Fritz D., Mergel J., Stolten D. A comprehensive review on PEM water electrolysis. *Journal of Hydrogen Energy* 38 (12): 4901–4934, 2013.
6. Cengel Y. A. Turner R. H. Fundamentals of thermal-fluid sciences, McGraw-Hill p. 78, 2004.
7. Compressorless Hydrogen Transmission Pipelines Deliver Large-scale Stranded Renewable Energy at Competitive Cost – 16th World Hydrogen Energy Conference, Lyon, 13–16 June 2006 <http://www.leightyfoundation.org/wp-content/uploads/whec16-lyon/WHEC16-Ref022.pdf>
8. del Valle F., Álvarez-Galván M.C., Consuelo M., Del Valle F., Villoria De La Mano J. A., Fierro, J. L. G.; et al. Water Splitting on Semiconductor Catalysts under Visible-Light Irradiation. *ChemSusChem*. 2 (6): 471–485, 2009.
9. del Valle F., Del Valle F., Villoria De La Mano, J. A.; Álvarez-Galván, M.C.; Fierro, J. L. G. et al. Photocatalytic water splitting under visible light: concept and materials requirements. *Advances in Chemical Engineering*. 36: 111–143, 2009.
10. Development of Solar-powered Thermochemical Production of Hydrogen from Water [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/pd28\\_weimer.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review05/pd28_weimer.pdf).
11. Djukic M. B. et al. Hydrogen damage of steels: A case study and hydrogen embrittlement model. *Engineering Failure Analysis*. Elsevier. 58 (Recent case studies in Engineering Failure Analysis): 485–498, 2015.
12. Djukic M. B. et al. Hydrogen Embrittlement of Industrial Components: Prediction, Prevention, and Models. *Corrosion. NACE International*. 72 (7): 943–961, 2016.
13. DOE Hydrogen Pipeline Working Group Workshop 2005 [https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hpwwg\\_airprod\\_remp.pdf](https://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hpwwg_airprod_remp.pdf).
14. Eberle U., Mueller B., von Helmolt R. Fuel cell electric vehicles and hydrogen infrastructure: status 2012. *Energy & Environmental Science* 5 (10): 8780, 2012.
15. Elboujdaini M. Hydrogen-Induced Cracking and Sulfide Stress Cracking. W: *Uhlig's Corrosion Handbook*. R. Winston Revie (red.). Wiley 183–194, 2011.
16. Elkins-Tanton L. T. Jupiter and Saturn. *New York Chelsea House* 2006.
17. Fiber Fiber-Reinforced Polymer Pipelines 2007 [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/pd\\_14\\_smith.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review07/pd_14_smith.pdf)
18. Florusse L. J., Peters C. J., Schoonman J., Hester K. C., Koh C. A., Dec S. F., Marsh K. N., Sloan E. D. Stable Low-Pressure Hydrogen Clusters Stored in a Binary Clathrate Hydrate. *Science* 306 (5695): 469–71, 2004.
19. FRP Hydrogen Pipelines [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iii\\_a\\_2\\_smith.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/progress06/iii_a_2_smith.pdf).
20. Gangloff R. P. Gaseous hydrogen embrittlement of materials in energy technologies. *Woodhead Publishing* 2012.
21. Gillette J. L., Kolpa, R. L. Overview of interstate hydrogen pipeline systems. United States: N. p. 2008. <https://www.osti.gov/biblio/924391>.
22. Graff M. Pojazdy Coradia iLint z ogniwami paliwowymi na wodór *Technika Transportu Szynowego* 3/2018.
23. Grasmann M., Laurency G. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. *Energy & Environmental Science*. 5 (8): 8171–8181, 2012.
24. He T., Pei Q., Chen P. Liquid organic hydrogen carriers. *Journal of Energy Chemistry*. 24 (5): 587–594, 2015.
25. Hemschemeier A., Melis A., Happe T. Analytical approaches to photobiological hydrogen production in unicellular green algae. *Photosyn. Res.* 102 (2–3): 523–540, 2009.
26. High Temperature Hydrogen Attack <https://www.tuv.com/world/en/high-temperature-hydrogen-attack.html>.
27. <http://bactra.org/Daedalus.html>.
28. <http://media.iupac.org/publications/pac/1970/pdf/2203x0555.pdf>.
29. <http://www.level-network.com/wp-content/uploads/2017/02/ITM-Power.pdf>.
30. <http://www.phys.ufl.edu/courses/phy4550-6555c/spring11/liquefaction-2011.pdf>.
31. <http://www.uusiteknologia.fi/2015/12/01/suomi-viimaan-vedyn-tankkausamia/>.
32. [https://web.archive.org/web/20100714141058/http://www.hydrogenassociation.org/general/factSheet\\_history.pdf](https://web.archive.org/web/20100714141058/http://www.hydrogenassociation.org/general/factSheet_history.pdf).
33. <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office>.

34. <https://www.europarl.europa.eu/document/activities/cont/201202/20120208ATT37544/20120208ATT37544EN.pdf>
35. [https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/Nov22\\_Session3\\_Panel%205\\_Slot%202\\_NOVEL-MEGASTACK\\_Thomasen%20%28ID%202891376%29.pdf](https://www.fch.europa.eu/sites/default/files/Nov22_Session3_Panel%205_Slot%202_NOVEL-MEGASTACK_Thomasen%20%28ID%202891376%29.pdf).
36. Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office Accomplishments and Progress <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-and-fuel-cell-technologies-office-accomplishments-and-progress>
37. Johnson W. H. On some remarkable change produced in iron and steel by the action of hydrogen and acids. *Proceedings of the Royal Society of London* 23, 168–179, 18, 1874.
38. Kalamaras C. M., Efstathiou A. M. Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conference Papers in Energy* 1–9, 2013.
39. Kot R. Hydrogen Attack, Detection, Assessment and Evaluation <https://www.ndt.net/apcndt2001/papers/1154/1154.htm>.
40. Kushner D. J., Baker A., Dunstall T. G. Pharmacological uses and perspectives of heavy water and deuterated compounds. *Can. J. Physiol. Pharmacol.* 2 (77), 79–88, 1999.
41. Liquid Hydrogen Outline [https://www.idealhy.eu/index.php?page=lh2\\_outline](https://www.idealhy.eu/index.php?page=lh2_outline)
42. Müller B. Energiespeicherung mittels Methan und energietragenden Stoffen – ein thermodynamischer Vergleich *Chemie Ingenieur Technik*. 83 (11): 2002–2013, 2011.
43. Namboodhiri T. K. G., *Trans. Indian Inst. Metals*, 37, 764, 1984.
44. Nann T., Ibrahim S. K., Woi P.-M., Xu S., Ziegler J., Pickett C. J. Water Splitting by Visible Light: A Nanophotocathode for Hydrogen Production. *Angewandte Chemie International Edition*. 49 (9): 1574–1577, 2010.
45. NanoLogix generates energy on-site with bioreactor-produced hydrogen. *Solid State Technology*. September 20, 2007.
46. Natural gas pipelines for hydrogen transportation <https://www.cder.dz/A2H2/Medias/Download/Proc%20PDF/POSTERS/%5bGIV%5d%20Liquid%20%20gaseous%20storage,%20delidevy,%20safety,%20RCS/222.pdf>.
47. Nelson G. A. in Hydrogen Damage, C. D. Beachem (Ed.), *American Society for Metals, Metals Park, Ohio* p. 377, 1977.
48. New, composite polymeric/metallic materials and designs for hydrogen pipelines 2006 <https://web.archive.org/web/20081008153102/http://www.hydrogendiscoveries.com/NHApipelinepaper.pdf>.
49. Ogden J. M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure. *Annual Review of Energy and the Environment* 24: 227–279, 1999.
50. Opening Ceremony of Fukushima Hydrogen Energy Research Field (FH2R) Held with Prime Minister Abe and METI Minister Kajiyama. *METI News Releases. Ministry of Economy, Trade and Industry*. 9 March 2020.
51. Panasonic moves closer to home energy self-sufficiency with fuel cells [https://web.archive.org/web/20150807010324/http://ajw.asahi.com/article/sci\\_tech/technology/AJ201508020014](https://web.archive.org/web/20150807010324/http://ajw.asahi.com/article/sci_tech/technology/AJ201508020014).
52. Pardee W. J., Paton N. E., *Metall. Trans.* 11A, 1391, 1980.
53. Ahluwalia R. K., Hua T. Q., Peng J. K., Kumar R. System Level Analysis of Hydrogen Storage Options. DOE 2010 [https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review10/st001\\_ahluwalia\\_2010\\_o\\_web.pdf](https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/review10/st001_ahluwalia_2010_o_web.pdf).
54. Sadaghiani M. S. Introducing and energy analysis of a novel cryogenic hydrogen liquefaction process configuration. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (9): 6033–6050, 2017.
55. Savvides N. Japan plans to use imported liquefied hydrogen to fuel Tokyo 2020 Olympics. *Fairplay. IHS Markit Maritime Portal* 2017-01-11.
56. Sevilla M., Mokaya R. Energy storage applications of activated carbons: supercapacitors and hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.* 7 (4): 1250–1280, 2014.
57. Stolten D. Hydrogen Science and Engineering: Materials, Processes, Systems and Technology. *John Wiley & Sons*. p. 898, 2016.
58. Stracke M. P., Ebeling G., Cataluña R., Dupont J. Hydrogen-Storage Materials Based on Imidazolium Ionic Liquids. *Energy & Fuels*. 21 (3): 1695–1698, 2007.
59. Teichmann D., Arlt W., Wasserscheid P., Freymann R. A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy & Environmental Science* 4 (8): 2767–2773, 2011.
60. The world's largest-class hydrogen production, Fukushima Hydrogen Energy Research Field (FH2R) now is completed at Namie town in Fukushima [https://www.toshiba-energy.com/en/info/info2020\\_0307.htm](https://www.toshiba-energy.com/en/info/info2020_0307.htm)
61. Töpler J. Session 1.3: Introductory Lectures The Technological Steps of Hydrogen Introduction [https://web.archive.org/web/20081029214321/http://www.storhy.net/train-in/PDF-TI/03\\_StorHy-Train-IN-Session-1\\_3\\_JToepler.pdf](https://web.archive.org/web/20081029214321/http://www.storhy.net/train-in/PDF-TI/03_StorHy-Train-IN-Session-1_3_JToepler.pdf).
62. Utgikar V. P., Thiesen T. Safety of compressed hydrogen fuel tanks: Leakage from stationary vehicles. *Technology in Society*. 27 (3): 315–320, 2005.
63. Wicks G. G., Heung L. K., Schumacher R. F. SRNL's porous, hollow glass balls open new opportunities for hydrogen storage, drug delivery and national defense *American Ceramic Society Bulletin*. 87 (6): 23, 2008.
64. Zhevago N. K., Chabak A. F., Denisov E. I., Glebov V. I., Korobtsev S. V. Storage of cryo-compressed hydrogen in flexible glass capillaries. *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (16): 6694–6703, 2013.
65. Zhevago N. K., Denisov E. I., Glebov V. I. Experimental investigation of hydrogen storage in capillary arrays. *International Journal of Hydrogen Energy* 35: 169–175, 2010.
66. Zhevago N. K., Glebov V. I. Hydrogen storage in capillary arrays. *Energy Conversion and Management* 48 (5): 1554–1559, 2007.
67. Zhijie C. Balancing volumetric and gravimetric uptake in highly porous materials for clean energy. *Science* 368 (6488): 297–303, 2020.

## Autor:

dr **Marek Graff** – Redakcja TTS

### Hydrogen as a fuel - advantages and disadvantages

Hydrogen is an element commonly found in nature, although mainly as its compounds like water, hydrocarbons – natural gas, crude oil, etc. Hydrogen as a fuel seems to be almost perfect – pollutants (including microdusts) or greenhouse gases are practically not emitted. It is problematic to build sealed hydrogen tanks or transmission installations, guaranteeing safe operation. Due to the physicochemical properties of hydrogen, it is a relatively small molecule which can easily penetrate the structure of metals or other materials from which the tanks or transmission installations are built. One solution is to use chemical tanks, i.e. substances that easily absorb hydrogen and desorb of H<sub>2</sub> at an increased temperature. Despite the described problems, it seems that it is the fuel of the future, and intensive research on hydrogen fuel are carried out, among others in the USA, EU countries (especially Germany), Japan or China, etc.

**Keywords:** Transport, hydrogen, fuel.