

Grzegorz Paściak, Jacek Chmielowiec, Marek Malinowski
Instytut Elektrotechniki, Wrocław

NIEKONWENCJONALNE ŹRÓDŁA ENERGII W IEL/OW – MATERIAŁY I APLIKACJE

RENEWABLE ENERGY SOURCES IN IEL/OW - MATERIALS AND APPLICATIONS

Streszczenie: W artykule przedstawiono profil tematyki badawczej Pracowni Niekonwencjonalnych Źródeł Energii, dotyczący m.in. ogniw paliwowych od opracowań materiałowych, do ich impementacji w urządzeniach elektro-chemicznych i elektrycznych. Zaprezentowano dwa typy ogniw paliwowych (SOFC i PEMFC) oraz możliwości ich wykorzystania na przykładzie własnych opracowań aplikacyjnych.

Abstract: The article describes the research area of Renewable Energy Sources Section of Electrotechnical Institute. It includes subject matter of fuel cell, particularly material science engineering and fuel cell implementation to various electrochemical and electrical devices. Two types of fuel cells were presented i.e. SOFC and PEMFC. Additionally, their exemplary, constructed applications were described.

Słowa kluczowe: ogniwa paliwowe, elektrolizer, SOFC, PEMFC
Key words: fuel cell, electrolyser, SOFC, PEMFC

1. Wprowadzenie

Trwający od dziesięcioleci gospodarczy rozwój świata wymaga stałego dostępu do ogromnych ilości energii. Z danych Światowej Rady Energetyki wynika, że w ciągu ostatnich 30 lat zużycie energii wzrosło 2,5-krotnie, a szacuje się 32% wzrost w ciągu następnych 30 lat [1]. Obecnie 90,1 % światowego zapotrzebowania na energię zaspokajane jest przy wykorzystaniu paliw kopalnych [2]. Ze względu na ochronę środowiska wprowadzane są regulacje ekologiczne (np. Unia Europejska - tzw. pakiet 3x20). Zaspokojenie popytu na energię, przy jednoczesnym zachowaniu równowagi środowiska jest wyzwaniem globalnym dotyczącym całej populacji i przyszłych pokoleń. Dlatego, coraz większą rolę będą odgrywać nowe technologie ograniczania zużycia, wytwarzania i magazynowania energii.

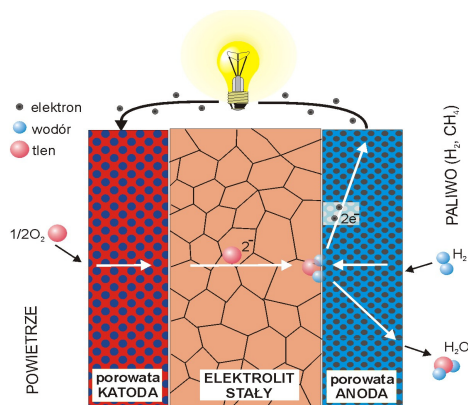
Rozwiązaniem mogą okazać się odnawialne źródła energii takie jak: wiatr, słońce i woda oraz nowe technologie pozwalające na ich wykorzystanie na masową skalę.

Wśród nich dużym zainteresowaniem cieszą się technologie wodorowe – ogniwa paliwowe, co spowodowane jest dużą sprawnością zamiany energii chemicznej zgromadzonej w paliwie, na energię elektryczną i ciepłą, a także ich cichą i „czystą” ekologicznie pracą. Podstawowym elementem ogniwa jest elektrolit w postaci membrany polimerowej lub spieku ceramicz-

nego. Zasada działania ogniwa paliwowego znana była już na początku XIX wieku. [3]. Ogniwo to urządzenie elektrochemiczne składające się z dwóch elektrod: anody i katody rozdzielonych warstwą elektrolitu (rys. 1), który jest dobrym przewodnikiem jonów oraz izolatorem dla przepływu elektronów. Działanie ogniwa paliwowego opiera się na zjawisku elektrochemicznej syntezy wody z wodoru i tlenu. W wyniku reakcji elektrochemicznych zachodzących w ogniwie, zostaje wygenerowana siła elektromotoryczna (max. 1,23 V).

Wyróżnia się kilka typów ogniw paliwowych, jednak w niniejszym artykule skupiono się na dwóch: polimerowym (PEMFC - Polymer Exchange Membran Fuel Cell) oraz ceramicznym (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell).

W Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu, w Pracowni Niekonwencjonalnych Źródeł Energii (NŹE), realizowane są prace badawcze nad materiałami do zastosowań w ogniwach paliwowych typu SOFC i PEMFC [4-10]. Pierwsze z nich to ogniwa z elektrolitem ceramicznym działające w temperaturach od 700 do 1000 °C, natomiast w drugich rolę elektrolitu pełni polimerowa membrana (temp. pracy – poniżej 100 °C). Syntetyzowane materiały testowane są w konstrukcjach własnych pojedynczych celek ogniwa.



Rys. 1. Schemat ogniwa paliwowego z elektrolitem ceramicznym

W celach badawczych i rozwojowych, projektowane są również krótkie stopy obu typów ogniw, a także urządzenia elektrochemiczne i elektryczne prezentujące aplikacyjny charakter technologii wodorowej, których syntetyczny opis stanowi meritum niniejszej publikacji. Ponadto, działalność Pracowni NŻE obejmuje badania związane z projektem i analizą możliwości wykorzystania, generacyjnej siłowni elektroenergetycznej, zapewniającej ciągłość dostaw energii elektrycznej oraz ciepła, dla stacjonarnych małych i średnich odbiorców. Concept siłowni zakłada wykorzystanie energii słonecznej do zasilania urządzeń elektrycznych i ciepłych oraz magazynowanie energii w postaci wodoru, produkowanego przez elektrolizer i wykorzystywanego przez ogniwo paliwowe. Układ taki, wyposażony w system odzysku odpadowej energii cieplnej i zamiany jej na energię elektryczną, wykorzystuje organiczne obiegi Rankin'a (ORC - Organic Rankine Cycle) [11, 12].

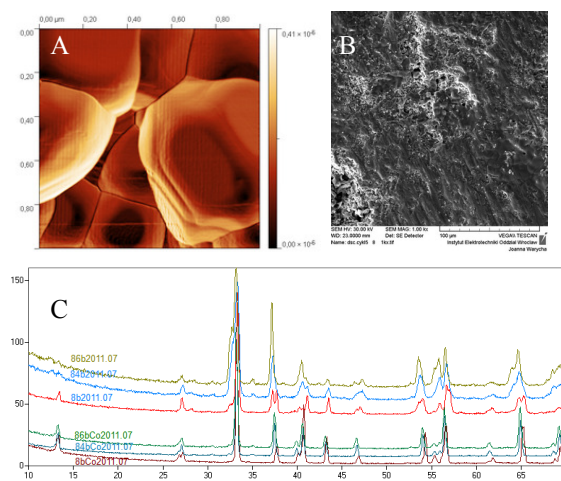
2. Ogniwa paliwowe – materiały

Jednym z najważniejszych elementów ogniwa paliwowego jest elektrolit, który umożliwia przepływ jonów, doprowadzając do reakcji elektrochemicznych zachodzących na elektrodach ogniwa, których wynikiem jest generacja ładunku elektrycznego. Proces ten jest odwracalny, tzn. po przyłożeniu napięcia do elektrod ogniwa następuje rozkład wody na wodór i tlen (elektroliza). Podstawowe materiały stosowane lub badane pod kątem możliwości zastosowania w ogniwach ceramicznych wysoko- i średnio-temperaturowych typu SOFC, można podzielić na trzy główne rodziny – bazujące na tlenkach cyrkonu, bizmutu oraz ceru. Jednak jedynie elektrolit ze stabilizowanego itrem lub skandem

cyrkonu, może pretendować do roli materiału komercyjnego, pozostałe znajdują się jeszcze w obszarze badań.

Większość materiałów elektrolitycznych stosowanych w ogniwach polimerowych PEMFC to modyfikacje kwasu perfluoro-sulfonowego (PFSA), znanego pod komercyjną nazwą NAFION.

Opracowane w Instytucie Elektrotechniki materiały, analizowane są pod kątem składu i struktury m.in. metodami rentgenowskimi oraz mikroskopowymi (XRD, AFM, SEM+EDS – rys.2), właściwości elektrycznych (metoda spektroskopii impedancyjnej), a także parametrów cieplnych i mechanicznych (dylatometria i deriwatografia TGA/DSP, INSTRON).



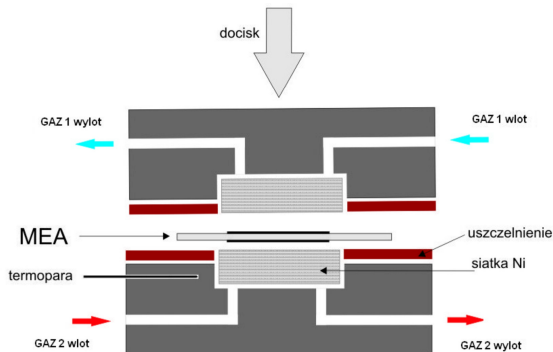
Rys. 2. Przykładowe wyniki badań materiałowych opracowywanych elektrolitów (A- AFM, B- SEM+EDS, C- widmo XRD, analiza XRayan)

Innymi ważnymi elementami ogniwa paliwowego są: elektrody, interkonektory warstwy gazodifuzyjne, uszczelnienia, oraz materiały konstrukcyjne. Odpowiedni dobór lub wytworzenie i optymalizacja materiału kompatybilnego z pozostałymi elementami ogniwa, umożliwia jego prawidłowe działanie i osiągnięcie optymalnych wyników. Działania takie podejmowane są w ramach prac statutowych i projektów badawczych w Pracowni NŻE w Instytucie Elektrotechniki.

3. Aplikacje ogniw typu SOFC

Do budowy urządzeń elektrochemicznych: pompa i czujnik tlenu oraz ogniwo paliwowe, wykorzystano podobny zestaw elementów konstrukcyjnych (rys.3). Różnice między poszczególnymi urządzeniami polegały na zmianach

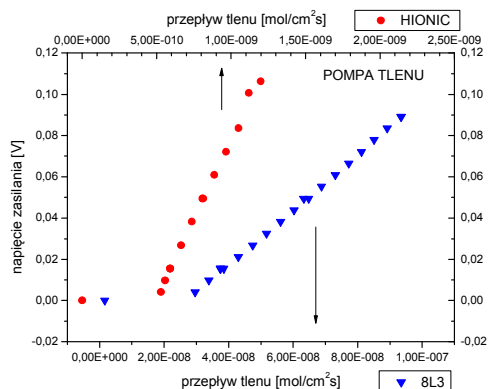
w układzie elektrycznym oraz gazowym i wynikały z charakterystyki ich pracy. Projektowane urządzenia stanowiły jednocelkową konstrukcję z elektrolitem w postaci pastylki o średnicy ok. 20 mm [13].



Rys. 3. Konstrukcja układu urządzeń elektrochemicznych (ogniwo, pompa, czujnik)

3.1. Pompa tlenu

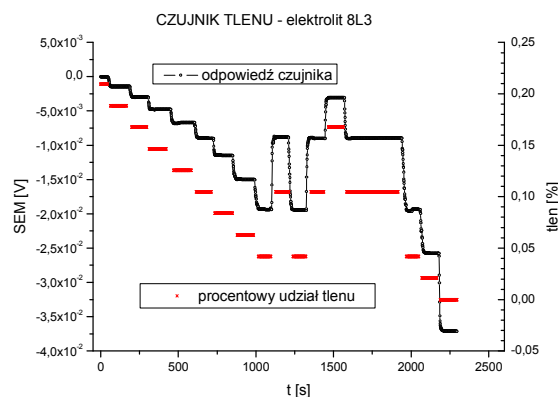
Selektywny charakter membrany z przewodnika superjonowego, może być wykorzystany do konstrukcji pomp tlenu. Przepływ jonów wymuszony jest przez różnice ciśnień parcyjnych danego gazu po obu stronach membrany. Do pracy pompy nie jest potrzebne zasilanie zewnętrzne, wystarczy jedynie różnica ciśnień. Jednak w celu zwiększenia jej wydajności można zastosować zewnętrzne źródło wymuszające dodatkowy przepływ jonów. Schemat zaprojektowanej pompy tlenu można zapisać jako: Pt | O₂ || 8L3 lub HIONIC || Ar | Pt, gdzie 8L3 to symbol opracowanego elektrolitu na bazie tlenku bizmutu, natomiast HIONIC to elektrolit z komercyjnego materiału na bazie tlenku cyrkonu. Przykładowe charakterystyki działania pompy tlenu zaprezentowano na rysunku 4.



Rys. 4. Charakterystyka działania pompy tlenu z elektrolitem 8L3 i HIONIC

3.2. Czujnik tlenu

Zgodnie z zależnością Nernsta - pomiar siły elektromotorycznej oraz ciśnienia parcyjnego tlenu po jednej stronie membrany elektrolitu, umożliwia określenie ciśnienia parcyjnego tlenu z drugiej strony membrany. Zależność tą wykorzystują czujniki-mierniki stężenia tlenu. W testowanym modelu urządzenia elektrochemicznego, jako atmosferę odniesienia stosowano powietrze, natomiast przepływ zadanego gazu testowego stanowiła mieszanka powietrza i argonu o zmiennych proporcjach. Schemat zaprojektowanego czujnika - ogniwa można przedstawić jako: Pt | O₂(I) || 8L3 lub HIONIC || O₂(II) | Pt. Charakterystyki działania czujników tlenu wykonanych z elektrolitów 8L3 i HIONIC, wyznaczone w temperaturze 750 °C zaprezentowano na rysunku 5. Prezentują one odpowiedź czujników na zadane zmiany stężenia tlenu.

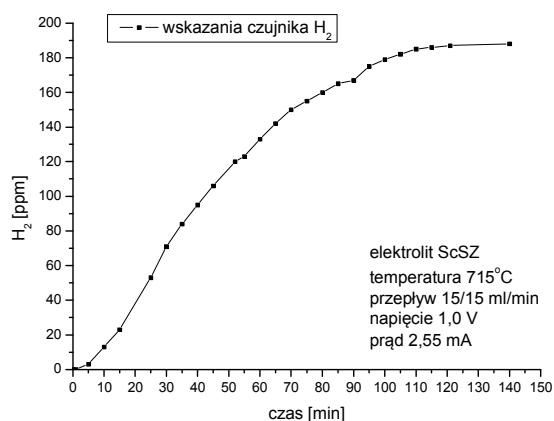


Rys. 5. Napięciowa odpowiedź czujnika 8L3 na zmiany stężenia tlenu

3.3. Elektrolizer wysokotemperaturowy

Elektroliza jest to zjawisko reakcji chemicznych zachodzących w elektrolicie jako następstwo przepływającego stałego prądu elektrycznego. Najbardziej znanym przykładem elektrolizy, jest elektroliza wody prowadząca do podziału jej cząsteczki na gazowy wodór oraz tlen. Wysokotemperaturowa jej odmiana (HTE – high-temperature electrolysis) jest bardziej efektywna od tradycyjnej (niskotemperaturowej), ponieważ część energii wykorzystywanej w procesie jest dostarczana w postaci ciepła. Zjawisko to, wykorzystywane jest w idei ceramicznego elektrolizera SOEC (Solid Oxide Electrolytic Cell), który jest urządzeniem elektrochemicznym o konstrukcji bardzo zbliżonej do wysokotemperaturowych ogniwo SOFC. Dodatkową zaletą takiego rozwiązania może być

wychwył CO_2 i jego przetwarzanie w CO . Tlenek węgla wraz z wodorem stanowią gaz syntezowy, który jest substratem w reakcji wytwarzania paliw płynnych. Projekt prezentujący możliwości aplikacyjne omawianego urządzenia wykonano przy wykorzystaniu elektrolitów opartych na tlenku bizmutu oraz cyrkonu. Wodę do opracowanego modelu dostarczano za pomocą nawilżanego argonu, a ilość pozyskanego wodoru rejestrowano za pomocą czujnika wodoru. Przykładowe wyniki zaprezentowano na rysunku 6.



Rys. 6. Wodór wytworzony przez elektrolizer z elektrolitem HIONIC

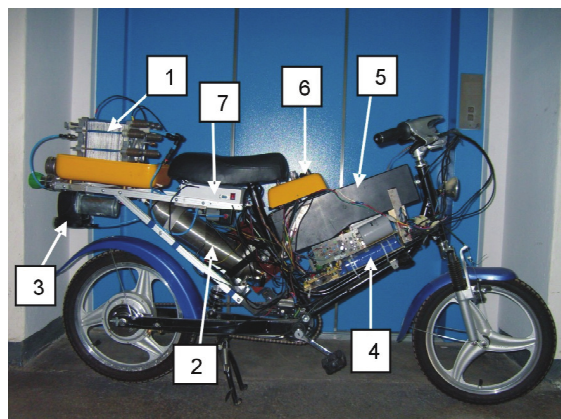
4. Aplikacje ogni w typu PEMFC

Polimerowe ogniwa paliwowe (PEMFC) są wykorzystywane w wielu mobilnych, przenośnych i stacjonarnych zastosowaniach. W ramach prac prowadzonych przez Instytut Elektrotechniki zaprojektowano i skonstruowano modele różnych aplikacji ogni PEMFC (m.in. skuter elektryczny, zasilacz awaryjny UPS, zestaw edukacyjny demonstrujący ideę wykorzystania odnawialnych źródeł energii i wodoru czy mikro-zasilacz przeznaczony do zasilania urządzeń medycznych).

4.1. Skuter elektryczny

Przystosowanie dostępnego komercyjnie skutera elektrycznego do zasilania wodorowym systemem ogni paliwowych było jednym z pierwszych projektów aplikacyjnych realizowanych w pracowni NŻE (rys.7). Parametry systemu dobrano na podstawie oceny wymagań silnika elektrycznego skutera. Zaprojektowano sterownik mocy cechujący się napięciem wejściowym w zakresie 10 – 20 VDC i maksymalnym natężeniem prądu elektrycznego 50 A. Wyjściowe parametry systemu dostosowano

zgodnie z charakterystyką pracy silnika elektrycznego, (300 W, 40 VDC, 15 A). Głównym źródłem energii elektrycznej jest stos polimerowego ogniwa paliwowego o mocy nominalnej 500 W oraz połączone szeregowo dwa superkondensatory, każdy o pojemności 59 F (15 V). Skuter posiada zamontowany ciśnieniowy zbiornik pozwalający na zmagazynowanie 35 g wodoru pod ciśnieniem 125 barów ($2,5 \text{ dm}^3$) [14].

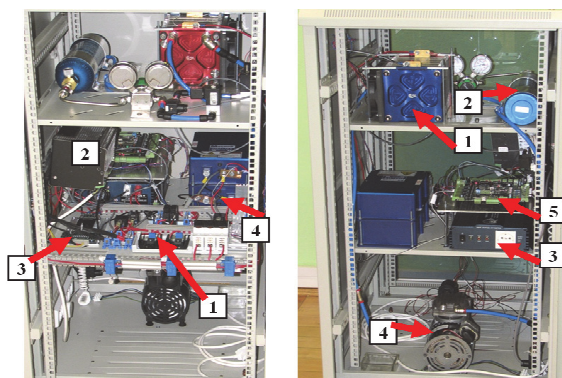


Rys. 7. Elektryczny skuter zasilany systemem wodorowych ogni paliwowych: 1 – stos ogniwa paliwowego, 2 – ciśnieniowy zbiornik H_2 , 3 – kompresor powietrza, 4 – sterownik mocy i superkondensatory, 5 – baterie, 6 – panel kontrolny, 7 – układ kontroli przepływu energii

4.2. Zasilacz awaryjny UPS

Zasilacz awaryjny UPS przeznaczony do podtrzymania działania urządzeń elektrycznych, został zaprojektowany i zbudowany od podstaw w ramach projektów rozwojowych prowadzonych w IEL/OW [15-17]. Zawiera on 600 W stos polimerowego ogniwa paliwowego oraz dwa połączone szeregowo superkondensatory (każdy 110 F, 16 V) – rysunek 8.

Jednym z głównych kryteriów na etapie projektowania było wykonanie konstrukcji UPS-a typu on-line, przeznaczonej do zasilania wrażliwych na zakłócenia elektryczne urządzeń, np. laboratoryjnych. Zasilacz posiada sterownik zaprojektowany na bazie mikrokontrolera AVR. Nominalna moc pracy zasilacza wynosi 400 W. Wbudowany adsorpcyjny zbiornik wodoru gromadzący 500 litrów tego gazu (warunki standardowe) pozwala na ciągłą pracę zasilacza podtrzymując elektryczne odbiorniki pobierające łączną moc 400 W przez maksymalnie 35 minut.



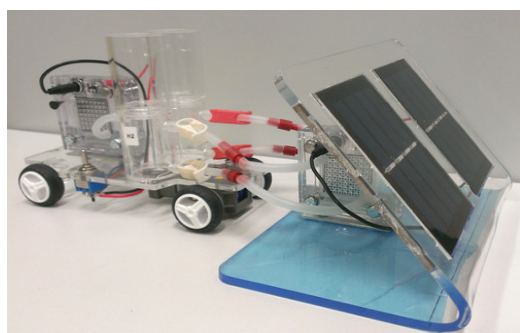
Rys. 8. Zasilacz awaryjny UPS ze stosem ogniwa paliwowego PEMFC:

- | | |
|----------------------------|------------------------------------|
| 1 – część elektryczna i: | 1 – ogniwo paliwowe, |
| 2 – konwerter AC/DC, | 2 – zbiornik wodoru, |
| 3 – konwerter DC/DC, | 3 – przetwornica, |
| 4 – superkondensatory (SC) | 4 – kompresor powietrza, |
| | 5 – elektroniczny układ sterowania |

4.3. Zestaw edukacyjny

Zestaw edukacyjny prezentuje zasadę działania i możliwości ekologicznego systemu energetycznego opartego na odnawialnych źródłach energii, technologii wodorowej – ogniwach paliwowych. Idea generacji i gromadzenia energii odnawialnej oraz jej ponowne wykorzystanie jest bardzo ważna w dobie rosnącego popytu energetycznego. Stanowi ona fundamentalne zagadnienie tzw. gospodarki wodorowej.

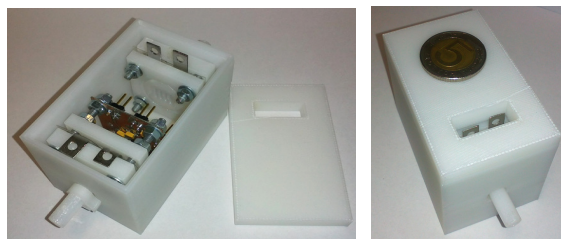
Podstawowe funkcje opracowanego układu to wykorzystanie energii słonecznej (bateria ogniw fotowoltaicznych), do wytworzenia wodoru w procesie elektrolizy wody, wykorzystując odwracalne ogniwo paliwowe. Przezroczyste zbiorniki z wodą eksponują jej zużycie i proces generacji wodoru oraz tlenu. Następnie gazy te są wykorzystane do zasilania modelowego pojazdu elektrycznego zasilanego z pomocą ogniwa paliwowego. Czterokołowy pojazd porusza się do wyczerpania zapasów paliwa/utleniacza. Na rysunku 9 zaprezentowano wykonany zestaw edukacyjny.



Rys. 9. Zestaw edukacyjny

4.4. Mikro-zasilacz

Mikro-zasilacz zaprojektowano z myślą o zasilaniu małych urządzeń medycznych. Projekt zakładał wykorzystanie techniki druku 3D. W tym celu wykorzystano polską drukarkę Zortrax M-200 (Rys.10).



Rys. 10. Mikro-zasilacz z polimerowym ogniwem paliwowym - wykonany w technologii druku 3D

Pośród szeregu elementów budowy zasilacza, możliwe było wydrukowanie elementów nośnych ogniwa paliwowego (płytek końcowych) oraz obudowy mikro-zasilacza. Wykonano ogniwo paliwowe typu PEMFC pracujące w trybie z otwartą katodą, zasilane tlenem atmosferycznym oraz wodorem zmagazynowanym w dołączonej butli adsorpcyjnej. Do złożenia ogniwa PEMFC wykorzystano konstrukcję MEA (elektrolit i elektrody) na bazie materiałów komercyjnych. Oprócz tej konstrukcji, ogniwo paliwowe składa się z kolektorów prądowych, uszczelki, wydrukowanych płytek końcowych oraz elementów montażowych. Do budowy zasilacza wykorzystano dwa szeregowo połączone ogniwa paliwowe. Zaprojektowano i wykonano konwerter DC/DC charakteryzujący się zakresem napięć wejściowych od 0,8 V do 2 V oraz wyjściowych 3,6 V - 3,8 V. Zaprojektowano i wydrukowano obudowę zasilacza, do której dołączany jest adsorpcyjny zbiornik wodoru (16sL). Obliczono, że dla powyższego zbiornika oraz przy natężeniu prądu pobieranego przez mikro-zasilacz wynoszącym 10 mA, zasilacz będzie działał przez około 146 dni. Przy stałym natężeniu prądu równym 50 mA czas ten wyniesie w przybliżeniu 1 miesiąc. Na rysunku 10 zaprezentowano skonstruowany mikro-zasilacz.

5. Podsumowanie

W publikacji zaprezentowano kilka możliwości wykorzystania nowoczesnych technologii wodorowych z zastosowaniem ogniw paliwowych typu PEMFC i SOFC. Prototypowe modele wykonano głównie w oparciu o materiały opra-

cowywane w ramach projektów naukowych realizowanych w Instytucie Elektrotechniki (pracowania NŻE). Mają one charakter testowy i edukacyjny. Umożliwiają sprawdzenie działania w warunkach rzeczywistych nowych materiałów oraz propagowanie wiedzy o nowatorskich technologiach.

6. Podziękowania

Część z badań wykorzystanych podczas konstrukcji opisanych urządzeń było finansowane przez Wrocławskie Centrum Badań EIT+ Sp. z o.o. w ramach projektu NanoMat realizowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego i budżetu państwa (POIG, Działanie 1.1.2)

Autorzy składają również podziękowania Panu Przemysławowi Muszowi za współpracę przy pracach koncepcyjnych i projektowych nad mikro-zasilaczem PEM.

7. Literatura

- [1]. 2012 The Outlook for Energy: A View to 2040, ExxonMobil, Texas 2012.
- [2]. BP Statistical Word Energy Review 2014, London 2014.
- [3]. J. Chmielowiec: *Przewodniki superjonowe – historia materiałów dla ogniw paliwowych typu SOFC*, Nowa Elektrotechnika 3 (2007), pp. 16-18.
- [4]. G. Paściak, J. Chmielowiec, S.H. Chan: *Thermal and structural study of BIVOX undoped and moped with La various atmosphere toward applications in IT-SOFC*, Ceramics International 8 (2014), pp. 8969-8974.
- [5]. C.J. Fu, S.H. Chan, X.M. Ge, Q.L. Liu, G. Paściak: *A promising Ni-Fe bimetallic anode for intermediate-temperature SOFC based on Gd-doped ceria electrolyte*, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) pp.13727-13734.
- [6]. J. Chmielowiec, G. Paściak, P. Bujło: *Ionic Conductivity and Thermodynamic Stability of La Doped BIMEVOX*, Journal Alloys and Compounds, Vol. 451 (2008), pp.676-678.
- [7]. P. Bujło, A. Halama, G. Paściak, J. Chmielowiec: *Investigations of membrane electrolytes for PEM fuel cell applications*, Materials Science Forum 514-516 (2006), pp. 437-441.
- [8]. G. Paściak, J. Chmielowiec, P. Bujło: *New ceramic superionic materials for IT-SOFC applications*, Materials Science - Poland 23 (2005), pp. 209-219.
- [9]. P. Bujło, J. Chmielowiec, A. Halama, G. Paściak: *Transport ładunku w polimerowym ogniwie paliwowym*, IX Sympozjum PSJ2004, Borowice 12.2004.
- [10]. P. Bujło, G. Paściak, J. Chmielowiec, M. Malinowski: *Application of polymer exchange mem-*

brane fuel cell stack as the primary energy source in commercial uninterruptible power supply unit, Journal of Power Technologies, 93 (2013), pp.154-160.

[11]. W. Mazurek, A. Bryszewska-Mazurek, T. Świeboda, G. Napolski: *Wykorzystanie energii słonecznej do produkcji energii elektrycznej dla małego odbiorcy*, Maszyny Elektryczne, Zeszyty Problemowe 91 (2011), p. 103-108.

[12]. A. Bryszewska-Mazurek, T. Świeboda, W. Mazurek: *Performance analysis of a solar-powered Organic Rankine Cycle engine*, Journal of the Air & Waste Management Association 61 (2011), pp. 3-6.

[13]. J. Chmielowiec, G. Paściak, M. Malinowski: *Ceramiczne przewodniki superjonowe do zastosowania w urządzeniach elektrochemicznych*, Przegląd Elektrotechniczny 8 (2013), pp.211.

[14]. P. Bujło, A. Sikora, G. Paściak, J. Chmielowiec: *Energy flow monitoring unit for Hy-IEL hybrid (PEM fuel cell-supercapacitor) electric scooter*, Electrical Review, 86 (2010), pp. 271-273.

[15]. Malinowski M., Paściak G., Bujło P., Chmielowiec J.: *Prototypowy zasilacz awaryjny UPS jako przykład zastosowania polimerowego ogniwa paliwowego oraz superkondensatorów*, Prace Instytutu Elektrotechniki, 248, 2010.

[16]. Malinowski M., Paściak G., Dębowski L.: *Uninterruptible Power Supply Unit with Fuel-Cell as a Backup Energy Source and DSP-based Control System*, PCIM Europe 2011, 17-19 May 2011, Nuremberg, Germany, pp. 1181 – 1186, 2011.

[17]. Malinowski M., Chmielowiec J., Paściak G., Świeboda T.: *Usability evaluation of PEM fuel cell and supercapacitors application in the Emergency Power Backup System*, Przegląd Elektrotechniczny. 8, 201 – 204, 2013.