

---

# Niezwykły wodór

Andrzej Wiśniewski

Instytut Fizyki PAN

---

**Streszczenie.** Wodór i jego związki są bardzo atrakcyjnym obiektem badań podstawowych. W ostatnich latach ukazały się prace pokazujące, iż proste związki wodoru pod ogromnymi ciśnieniami wykazują nadprzewodnictwo w rekordowo wysokich temperaturach. Wodór od wielu lat jest wykorzystywany w przemyśle, ciągle rozwijane są nowe technologie jego produkcji. W artykule omówiono podstawowe właściwości wodoru oraz jego wykorzystanie w różnych gałęziach przemysłu. Podkreślono rolę jaką może odegrać jako element systemu elektroenergetycznego, szczególnie w połączeniu z odnawialnymi źródłami energii. Opisano również realizowane w Polsce programy i projekty bazujące na wykorzystaniu wodoru.

**Słowa kluczowe:** wodór, nadprzewodnictwo związków wodoru, system elektroenergetyczny, paliwa alternatywne, produkcja wodoru

**Abstract.** Hydrogen and its compounds are a very attractive object of basic research. In recent years, a number of papers have been published showing that simple hydrogen compounds under extremely high pressure exhibit superconductivity at record high temperatures. On the other hand, hydrogen has been used in industry for many years, new hydrogen production technologies are being developed. The article discusses the basic properties of hydrogen and its use in various industries. The role it can play as a component of the power system is emphasized, especially in connection with renewable energy sources. Programs and projects based on the use of hydrogen implemented in Poland are also briefly discussed.

**Keywords:** hydrogen, superconductivity of hydrogen compounds, power system, alternative fuels, hydrogen production

---

## Podstawowe właściwości

Wodór jest najprostszym, a jednocześnie najczęściej występującym we Wszechświecie pierwiastkiem (drugim jest hel) i jednym z trzech pierwiastków najczęściej spotykanych na Ziemi, gdzie jednak w stanie wolnym występuje bardzo rzadko. W małych ilościach jest obecny w gazach wulkanicznych i w ilościach śladowych w atmosferze ziemskiej. Gaz ten jest bardzo aktywny, dlatego jest składnikiem bardzo wielu związków chemicznych, w tym związków organicznych. Oczywiście najobfitszym źródłem wodoru na Ziemi jest woda. Wodór w stanie wolnym występuje w postaci cząsteczkowej. Jest gazem bezbarwnym, o temperaturze wrzenia pod ciśnieniem normalnym 20,3 K (niższą temperaturę wrzenia ma jedynie hel: 4,2 K) i temperaturze krzepnięcia 14 K. Po raz pierwszy ciekły i stały wodór otrzymał James Dewar pod koniec XIX wieku. Jest to najlżejszy ze wszystkich gazów, jego gęstość w każdym ze stanów skupienia jest najmniejsza w porównaniu z innymi substancjami, w szczególności zestalony wodór jest ciałem stałym o najmniejszej gęstości (88 kg/m<sup>3</sup>). Wodór posiada dwa stabilne izotopy: wodór H o liczbie masowej  $A = 1$ , deuter D o  $A = 2$  oraz niestabilny izotop tryt T o  $A = 3$  (czas połowicznego rozpadu 12 lat).

Ciągle odkrywamy jakieś nowe właściwości prostych związków wodoru, np. nadprzewodnictwo pod ciśnieniem z rekordowo wysokimi temperaturami kry-

tycznymi. Najciekawsze jednak jest to, jak ogromną rolę wodór może odegrać w energetyce, co przez długi czas nie było dostrzeżone. Dopiero w czasach, gdy wszystkie państwa, w większym lub mniejszym stopniu, podjęły starania, żeby podczas wytwarzania energii elektrycznej, jak i wszystkich innych dóbr przemysłowych, zmniejszyć emisję dwutlenku węgla do atmosfery, zaczęto interesować się wodorem jako między innymi:

- magazynem energii (zastępującym w tej roli elektrownie szczytowo-pompowe czy baterie litowo-jonowe);
- paliwem wykorzystywanym w:
  - ogniwach paliwowych stacjonarnych czy mobilnych (napęd pojazdów),
  - „klasycznych” turbinach gazowych (gdzie wodór jest domieszką);
- chłodziwem dla:
  - nadprzewodzących kabli przesyłowych prądu stałego,
  - turbin w elektrowniach.

Wszystkie wyżej wymienione zastosowania wodoru są niezbędne, jeśli myśli się o stworzeniu systemu energetycznego, w którym istotną rolę mają spełniać odnawialne źródła energii (OZE), takie jak farmy wiatrowe (na morzu i na lądzie) czy farmy fotowoltaiczne. Dzięki wysiłkom, między innymi polskiego rządu, od

2019 roku częścią niskoemisyjnego miks energetycznego jest energetyka jądrowa. Jej rozwój pozwoli również zwiększyć produkcję wodoru metodą reformingu parowego. Zatem w świecie, w którym kluczową rolę mają pełnić OZE oraz elektrownie jądrowe, wodór, produkowany dzięki nim na masową skalę odegra bardzo istotną rolę. Będzie stabilizował system energetyczny (jako magazyn energii) i pełnił rolę generatora prądu (awaryjne generatory do 3 MW dla szpitali czy innych miejsc użyteczności publicznej). Uzasadnione jest więc nazywanie wodoru paliwem przyszłości.

Wszelkie powyżej wspomniane możliwości wykorzystania wodoru, szczególnie w nowoczesnej niskoemisyjnej gospodarce oraz związane z nimi zagadnienia fizyczne omówione są w dalszej części. Ze względu na objętość artykułu świadomie pominięto szereg zagadnień, między innymi:

- rolę wodoru we wczesnych stadiach powstawania Wszechświata po Wielkim Wybuchu;
- wykorzystanie izotopów wodoru: deuteru („ciężkiej wody”) jako moderatora w reaktorach jądrowych spalającego prędkie neutrony oraz trytu (w mieszaninie z deuterem stosuje się go jako paliwo w reaktorach kontrolowanej syntezy jądrowej oraz jako wskaźnik izotopowy do określania wieku minerałów);
- militarne zastosowania wodoru: bomba termojądrowa (wodorowa), w której głównym źródłem energii wybuchu jest niekontrolowana i samopodtrzymująca się reakcja łańcuchowa, podczas której izotopy wodoru łączą się pod wpływem bardzo wysokiej temperatury, tworząc w procesie fuzji jądrowej hel (niezbędna do zapoczątkowania fuzji temperatura uzyskiwana jest poprzez detonację ładunku jądrowego);
- edukacyjną rolę wodoru na wykładach z mechaniki kwantowej, np. analityczne rozwiązanie równania Schrödingera.

### Nadprzewodnictwo związków wodoru

Zgodnie z klasyczną teorią nadprzewodnictwa BCS<sup>1</sup>, wysokie częstotliwości drgań, silne oddziaływanie elektron-fonon i duża gęstość stanów na poziomie Fermiego są czynnikami, które mogą prowadzić do wysokich temperatur krytycznych  $T_c$ . Wysokie częstotliwości drgań sieci krystalicznej i silne oddziaływanie elektron-fonon cechują metaliczny wodór oraz związki wodoru z wiązaniami kowalencyjnymi. Biorąc to pod uwagę, Ashcroft [1] przewidywał, że pod bardzo wysokim ciśnieniem wodór

w stanie metalicznym będzie wykazywał nadprzewodnictwo w rekordowo wysokich temperaturach. Późniejsze obliczenia [2] pokazały, że metaliczny cząsteczkowy wodór wykazywałby przy skrajnie wysokich ciśnieniach nadprzewodnictwo o  $T_c = 100 - 240$  K, a wodór w postaci atomowej pod ciśnieniem rzędu 500 GPa (ciśnienie we wnętrzu Ziemi to ok. 360 GPa) miałby temperaturę krytyczną nawet wyższą od temperatury pokojowej. Jak na razie nie ma eksperymentu, który jednoznacznie potwierdziłby te przewidywania. Natomiast niedawno stwierdzono, że siarkowodór  $H_2S$  przy ciśnieniach rzędu 90 GPa przechodzi w stan metaliczny, a przy 150 GPa ulega najprawdopodobniej dekompozycji do  $H_3S$  i wykazuje nadprzewodnictwo o temperaturze krytycznej ok. 200 K [3]. Zauważono również wyraźne występowanie efektu izotopowego:  $D_xS$  wykazywał pod takim samym ciśnieniem  $T_c$  o 30-45 K niższą, co potwierdza klasyczny, zgodny z teorią BCS, fononowy mechanizm nadprzewodnictwa. Rok temu ukazała się praca tej samej grupy donosząca o rekordowo wysokiej  $T_c \approx 250$  K dla  $LaH_{10}$  pod ciśnieniem 170 GPa [4]. Obecnie jest to najwyższa temperatura, przy której obserwuje się nadprzewodnictwo (najwyższą temperaturę krytyczną pod ciśnieniem normalnym  $T_c \approx 136$  K wykazuje nadprzewodnik rtęciowy  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$  [5]).

### Produkcja wodoru

Wodór praktycznie nie występuje w stanie wolnym, zatem rozważania na temat sposobów jego wykorzystania w gospodarce warto poprzedzić omówieniem sposobów jego wytwarzania. Pozyskanie wodoru wymaga nakładu energii. W jego produkcji przemysłowej wykorzystuje się różne metody:

1. Zdecydowanie dominującą metodą jest reforming parą wodną: gazu ziemnego, ropy naftowej i węgla (ok. 96% całej produkcji).
  - a) Podstawową (ok. 48% całej produkcji) i najtańszą (ok. 5-6 zł/kg) metodą otrzymywania wodoru jest reforming gazu ziemnego (zwierającego ponad 90% metanu) parą wodną. W pierwszym etapie gaz podgrzewany jest do temperatury 700-1100 °C w obecności pary wodnej i katalizatora niklowego. W wyniku rozpadu cząstek metanu powstaje CO i  $H_2$  ( $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ ). W drugim etapie gaz będący mieszaniną tlenku węgla i wodoru poddaje się dalszemu działaniu pary wodnej i uzyskuje dalszy wzrost ilości wodoru ( $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ ). Minusem tej metody jest powstawanie, jako produktów ubocznych CO i  $CO_2$ , wyprodukowanie 1 tony wodoru wiąże się z wytworzeniem 9-12 ton  $CO_2$ .

1. Teoria BCS - mikroskopowa teoria nadprzewodnictwa ogłoszona w 1957 roku przez Johna Bardeena, Leona Coopera i Roberta Shriefera. Nazwa teorii pochodzi od inicjałów jej twórców. Za stworzenie tej teorii otrzymali oni w 1972 roku Nagrodę Nobla z fizyki (przyp. red.).

- b) Reforming ropy naftowej (ok. 30% całej produkcji).
  - c) Reforming węgla (najstarsza metoda, ok. 18% całej produkcji). Metoda ta polega na podgrzaniu węgla do temperatury ok. 900 °C, w której węgiel zamienia się w gaz i następnie jest mieszany z parą wodną w obecności katalizatora, najczęściej niklu ( $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ ).
2. Elektroliza wody (ok. 4% produkcji, cena > 12 zł/kg) pozwalająca na otrzymanie wodoru najwyższej czystości (> 99,9%), nie wymaga wysokich temperatur (temp. 50–80°C), ma dużą wydajność (70–90%) i może być realizowana za pomocą urządzeń małej skali.

Rozważane są także inne metody, m. in.: fotodysocjacja wody (pod wpływem światła słonecznego) z różnymi modyfikacjami np. metoda fotokatalityczna wykorzystująca światło słoneczne do rozpadu wody na tlen i wodór. W pierwszym etapie woda jest utleniana do nadtlenu wodoru ( $H_2O_2$ ), który jest rozkładany w wyniku niedrogiego procesu katalizy chemicznej. Wodór może być produkowany także przez najróżniejsze mikroorganizmy jako produkt uboczny procesu fotosyntezy np. przez algi.

Oczywiście ceny wodoru otrzymanego różnymi metodami zależą od aktualnych cen gazu, ropy, węgla i energii elektrycznej. Warto mieć świadomość, że zgodnie z danymi zawartymi w raporcie *Wodorowa alternatywa* [6] łączna roczna produkcja wodoru w Polsce wynosi ok. miliona ton. Stanowi to 14 % europejskiej produkcji. Według *Nature Energy* [7] aktualne ceny kształtują się następująco: przy produkcji wodoru z paliw kopalnych w dużych instalacjach przemysłowych: 1,5–2,5 euro/kg w Niemczech i 1,8–2,9 USD/kg w USA. Granica opłacalności produkcji wodoru z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii wynosi odpowiednio 3,23 euro/kg i 3,53 USD/kg.

Jeśli chodzi o produkcję wodoru, to należy pamiętać, że w swojej strategii energetycznej Unia Europejska rozróżnia wodór produkowany z surowców kopalnych – zwany „szarym” i wodór powstający z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii – zwany „zielonym”. W Europie i Polsce, póki co, produkowany jest głównie wodór „szary” – technologie jego produkcji są obecnie wydajniejsze i ekonomicznie bardziej opłacalne.

Zwrócić należy uwagę, że Komisja Europejska traktuje pozyskanie wodoru metodami elektrolizy z wykorzystaniem prądu wytwarzanego przez OZE, jako niskiemisyjną produkcję wodoru. Przy takim podejściu reforming parowy, w którym energia cieplna wytwarzana jest w sposób dotychczas stosowany w Polsce, nie jest właściwą metodą. W tej chwili rząd polski doprowadził

do zaakceptowania energetyki jądrowej jako „zielonego” źródła energii, zatem reforming parowy, dla którego źródłem ciepła byłyby reaktory jądrowe, mógłby stać się w Polsce i w Europie pełnoprawną metodą produkcji „zielonego” wodoru.

### Wodór jako ciecz kriogeniczna

Ostatnio pojawiły się prace, w których proponuje się wykorzystanie ciekłego wodoru ( $LH_2$ ) do chłodzenia nadprzewodników. Nadprzewodniki wysokotemperaturowe z powodzeniem mogą pracować w temperaturach helowych. Jeśli jednak chcemy ich w miarę powszechnie używać w sposób ekonomicznie opłacalny, to powinny być chłodzone ciekłym azotem ( $LN_2$ ). Ciekły azot ma wiele zalet: jest tani, łatwo dostępny, łatwy do przechowywania i przelewania (jego ciepło parowania jest 33 razy większe niż ciepło parowania helu i 6 razy większe niż ciepło parowania wodoru). Spośród nadprzewodników wysokotemperaturowych w praktyce realne jest wykorzystywanie związków  $REBa_2Cu_3O_{7-x}$  (RE – ziemia rzadka lub Y) lub  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ , o temperaturach krytycznych odpowiednio 92–96 K i 110 K. Testuje się np. magnesy nadprzewodzące lub kable nadprzewodzące pracujące w temperaturze ciekłego azotu (77 K). Jeśli te materiały zostałyby schłodzone do niższej temperatury, szereg ich istotnych parametrów, np. wartości prądów krytycznych, uległoby istotnej poprawie. Z punktu widzenia zastosowań atrakcyjnym nadprzewodnikiem jest dwuborek magnezu  $MgB_2$  o temperaturze krytycznej 39 K. Warto podkreślić, że związek ten nie zawiera pierwiastków ziem rzadkich, ani pierwiastków szkodliwych dla środowiska. Dwuborek magnezu w postaci ceramiki, w przeciwieństwie do nadprzewodników wysokotemperaturowych z miedzią, nie stwarza problemów związanych ze znacznym osłabieniem wartości prądów krytycznych na granicach ziaren. Z tego materiału łatwiej jest wytwarzać długie odcinki taśm i drutów nadprzewodzących o wysokich wartościach prądów krytycznych. Możliwość chłodzenia do temperatury ciekłego wodoru, a nie ciekłego helu, jest więc w przypadku tego materiału niezwykle atrakcyjna. Na przykład grupa japońskich naukowców [8] z sukcesem przetestowała krótkie odcinki nadprzewodzącego drutu z  $MgB_2$  zanurzone w  $LH_2$ . Drutami tymi płynął prąd o natężeniu 500 A w zewnętrznym polu magnetycznym do 5,5 T. Wykorzystanie  $LH_2$  w nadprzewodnictwie jest ciągle na etapie wstępnych prac badawczych, lecz ze względu na ograniczone zasoby helu, być może w niedalekiej przyszłości ciekły wodór zacznie z powodzeniem zastępować ciekły hel.

### Chłodzenie wodorem

Chłodzenie gazowym wodorem stosuje się w wielu dużych elektrowniach. Podczas pracy generatorów wytwarzane jest ciepło, które musi być wydajnie odprowadzane, inaczej wzrost temperatury może doprowadzić do awarii. Z reguły wirniki generatorów mniejszych mocy są chłodzone powietrzem. Przy większych mocach (powyżej 100 MW) stosuje się wodór, który ma ponad 14 razy większą zdolność odbierania ciepła niż powietrze i znacznie od niego niższą lepkość. Wodór stosowany do chłodzenia musi być bardzo czysty. Należy również pamiętać, że wodór, szczególnie w mieszaninie z tlenem, jest bardzo łatwopalny i ma bardzo niską energię zapłonu (12 razy mniejszą niż metan), stwarza więc zagrożenie pożarem i wybuchem<sup>2</sup>. Koszty jego wytwarzania są stosunkowo wysokie, a sposób transportowania i użytkowania jest obwarowany rygorystycznymi przepisami, co nie zmienia faktu, że przy odpowiedniej konstrukcji instalacji, zabezpieczeniach oraz produkcji w miejscu wykorzystania, wodór jest optymalnym chłodziwem generatorów dużej mocy.

### Zastosowanie wodoru w przemyśle

Wodór znajduje zastosowanie głównie w przemyśle chemicznym, petrochemicznym, hutniczym i spożywczym. Wykorzystuje się go m. in. do otrzymywania amoniaku używanego do produkcji nawozów sztucznych. W petrochemii jest niezbędny w procesach: hydorafinacji (w celu obniżenia zawartości związków siarki, azotu i tlenu w produktach i półproduktach przeróbki ropy naftowej), hydrokrakingu (w celu przerobu ciężkich frakcji ropy naftowej na benzynę i oleje) i reformingu (w celu podwyższenia liczby oktanowej benzyny). Hutnictwo stosuje go do reakcji redukcji rudy żelaza dla otrzymania surowego żelaza do produkcji stali. W przemyśle spożywczym (ozn. symbolem E-949) używany jest do utwardzania (uwodorniania) nienasyconych tłuszczów roślinnych czyli np. do produkcji margaryny.

### Magazynowanie i przesyłanie wodoru

Wodór, podobnie jak gaz ziemny, może być przesyłany systemem gazociągów lub w postaci ciekłej pod znacznie większym ciśnieniem transportowany cysternami.

---

2. Przekonali się też o tym wybitni polscy fizycy. W 1938 roku Jan Błaton, Szczepan Szczeniowski, Mieczysław Wolfke i Stanisław Ziemecki podjęli próbę wypuszczenia balonu o nazwie Gwiazda Polski z aparaturą fizyczną w celu prowadzenia badań stratosfery i promieniowania kosmicznego. Balon napelniony wodorem w czasie przygotowań do startu w Dolinie Chochołowskiej zapalił się. Uratowano większość powłoki, zakupiono hel i zaplanowano wykonanie następnego lotu w okolicy Stryja we wrześniu 1939 roku (na podstawie: <https://www.fizyka.pw.edu.pl/index.php/pl/wydzial/historia-wydzialu-fizyki/item/195>)

Przechowywanie i transportowanie wodoru ciekłego jest łatwiejsze, gdyż ciekły wodór zajmuje ok. 1/800 objętości tej samej ilości wodoru gazowego. Ciekły wodór cechuje również wysoka czystość, jednak jego skraplanie jest procesem kosztownym.

Ciekawą propozycją jest rozwijana w Japonii metoda skraplania wodoru z wykorzystaniem materiałów wykazujących duży efekt magnetokaloryczny. Zjawisko magnetokaloryczne polega na zmianie temperatury magnetyka przy zmianie natężenia lub kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. Mechanizm jest następujący: przyłożenie, w warunkach adiabatycznych, zewnętrznego pola magnetycznego do materiału ferromagnetycznego, porządkuje jego momenty magnetyczne, a przez to zmniejszona zostaje magnetyczna część entropii całkowitej układu. W odwrotnym procesie adiabatycznego zmniejszenia natężenia pola magnetycznego następuje obniżenie temperatury ferromagnetyka. Kluczowe dla tej metody jest znalezienie materiałów magnetycznych, które obniżą temperaturę wodoru od temperatury ciekłego azotu (77 K) do temperatury 20 K. Jak na razie, nieznany jest materiał, który zapewniłby tak duże obniżenie temperatury. Dysponujemy jednak związkami, które zapewniają obniżenie temperatury o ok. 20 K. Konieczne jest więc zastosowanie w skraplarce, wykorzystującej zjawisko magnetokaloryczne, kilku różnych magnetyków i chłodzenie w kilku etapach. Poza doborem składu optymalnych materiałów, istotny jest także kształt magnetyka. Pożądana jest jak największa powierzchnia zapewniająca dużą intensywność wymiany ciepła pomiędzy chłodzonym medium i magnetykiem, np. sferyczne cząstki magnetyka o średnicy 0,3–0,5 mm.

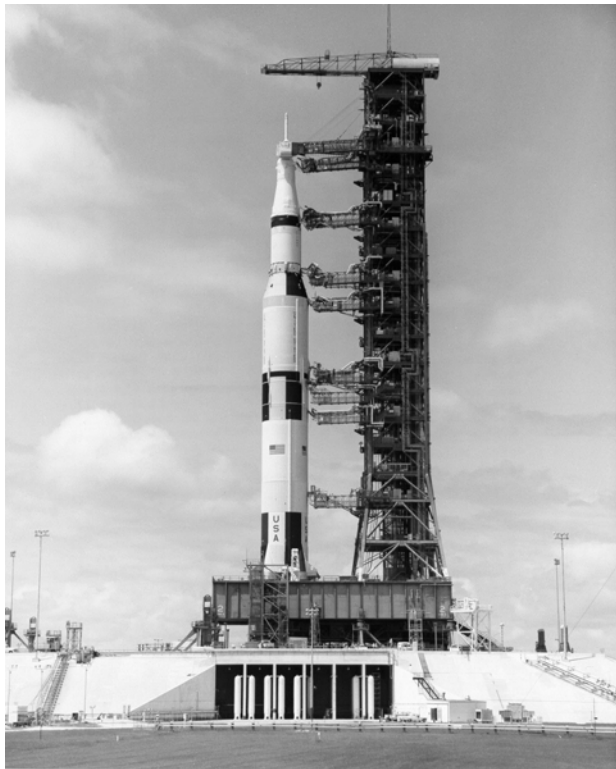
W Polsce analizowane są możliwości magazynowania wodoru w kawernach solnych (pusta przestrzeń w skałach, powstała w wyniku naturalnych procesów ługowania), które służą dzisiaj do utrzymywania zapasów gazu ziemnego.

Warto wspomnieć, że w Polsce realizowany jest program *Magazynowanie wodoru* finansowany przez NCBiR, którego celem jest opracowanie technologii magazynowania wodoru oraz zamówienie prototypu zasobnika wodorowego do zastosowań mobilnych. Ze względu na małe rozmiary, cząsteczki wodoru łatwo przenikają nawet przez drobne szczeliny – zbiornik na wodór musi być bardzo szczelny, a jednocześnie przy zastosowaniach mobilnych lekki (np. wykonany z włókna węglowego pokrytego warstwą polimerową). Program ma wspierać nowe źródła energii dla pojazdów, które mogłyby być wykorzystywane zamiast benzyny lub oleju napędowego, czy nawet energii elektrycznej. Zmagazynowany wodór może być także wykorzystywany do zasilania ogniw paliwowych, wytwarzających prąd elektryczny. Wodór może napędzać nie tylko

samochody osobowe, ale także cięższe pojazdy – ciężarówki, autobusy lub pociągi.

### Wodór jako paliwo konwencjonalne

Pod względem energii ze spalania, w przeliczeniu na jednostkę masy, wodór przewyższa każde inne paliwo. Wartość opałowa wodoru i ciepło spalania to odpowiednio 120 MJ/kg i 142 MJ/kg. Wielkości te przewyższają znacznie wartość opałową i ciepło spalania benzyny, propanu czy metanu, odpowiednio: 44–50 MJ/kg i 47–56 MJ/kg. Oczywiście trzeba pamiętać, że ze względu na bardzo małą gęstość wodoru w stanie lotnym potrzebna jest dużo większa objętość tego gazu, aby otrzymać określoną ilość energii. W przeciwieństwie do paliw węglowych podczas spalania wodoru nie powstają szkodliwe produkty uboczne. Jako paliwo konwencjonalne wodór stosowany jest głównie w raketach. Pierwszy raz NASA użyła silnika o napędzie wodorowo-tlenowym pod koniec roku 1963 (rakietę typu Atlas). Ciekły wodór został użyty w rakiecie Saturn-Apollo 5 (ryc. 1) podczas misji księżycowych, a także w wahadłowcach. Również europejskie cywilne rakiety typu Ariane są wynoszone na orbitę za pomocą silników napędzanych ciekłym wodorem.



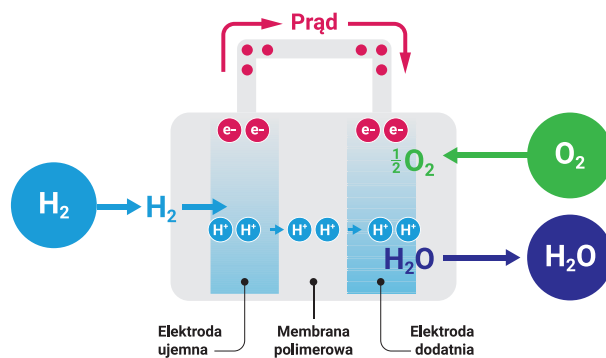
Ryc. 1. Rakietę Saturn-Apollo 5, napęd II członu korzystał z 6 silników na ciekły wodór i ciekły tlen (dzięki uprzejmości NASA)

Kilka firm samochodowych (przede wszystkim BMW i Mazda), wyprodukowało też modele samochodów wykorzystujących wodorowy silnik spalinywy.

### Ogniwa paliwowe

Ogniwa paliwowe jako źródła energii elektrycznej mają swoją oczywistą zaletę w porównaniu z ogniwami galwanicznymi (baterie, akumulatory) – nie trzeba ich wcześniej ładować (dostarczać energii), a jedynie wystarczyć dostarczać paliwo. Większość ogniw paliwowych to ogniwa wodorowe, wykorzystujące wodór w obszarze anody oraz tlen w obszarze katody, które jako produkt uboczny wytwarzają tylko parę wodną. Zasada działania ogniw paliwowych, w których wodór reaguje z tlenem, w wyniku czego powstaje prąd elektryczny i woda, jest procesem odwrotnym do procesu elektrolizy, podczas którego pod wpływem prądu elektrycznego woda rozdziela się na tlen i wodór.

Najczęściej spotykane są ogniwa wodorowo-tlenowe z membraną do wymiany protonów, która jest cienką warstwą polimeru przewodzącego protony, rozdzielającą anodę i katodę. Gazowy wodór zostaje utleniony w obszarze porowatej anody, w wyniku czego powstają protony:  $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ . W obszarze katody tlen reaguje z elektronami:  $\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{O}^{2-}$ . Membrana pozwala tylko na ruch protonów (przepływ od anody do katody), nie przepuszcza natomiast innych jonów, w tym anionów tlenkowych  $\text{O}_2^-$  (ruch od katody do anody). Kationy wodorowe po dotarciu do przestrzeni katodowej reagują z anionami tlenkowymi, tworząc wodę lub parę wodną. Elektrony z anody docierają do katody poprzez obwód elektryczny, wytwarzając prąd, którym można zasilać urządzenia. Schemat ogniwa pokazany jest na ryc. 2.



Ryc. 2. Schemat wodorowo-tlenowego ogniwa paliwowego

Istnieją także ogniwa paliwowe, w których zamiast wodoru wykorzystuje się np. metan. Sprawność takich ogniw jest mniejsza i oprócz pary wodnej powstaje w nich także dwutlenek węgla.

Wodór jest także wykorzystywany w najstarszym typie ogniw, w ogniwach paliwowych ze stałym elektrolitem tlenkowym (Solid Oxide Fuel Cell - SOFC), w których elektrolit ciekły zastąpiony jest przez ceramiczną membranę będącą dobrym przewodnikiem jonów tlenu. Elektrolitem jest np. warstwa ceramiczna

z tlenku cyrkonu  $ZrO_2$  stabilizowanego tlenkiem itru  $Y_2O_3$ , która w temperaturze  $1000^\circ C$  jest doskonałym przewodnikiem anionów tlenowych. W ogniwie tego typu mogą być stosowane różne paliwa: oprócz wodoru także CO lub bardziej złożone gazy, jak metan, propan czy etan.

Ogniwa paliwowe są coraz częściej stosowane w samochodach osobowych, głównie produkcji japońskiej (Toyota, Honda, Nissan, Lexus) i koreańskiej (Hyundai). W Japonii produkuje się także autobus (Toyota FC Bus) napędzany wodorowymi ogniwami paliwowymi. W 2016 na targach motoryzacyjnych w Hanowerze pokazano również polski miejski autobus Ursus City Smile Fuel Cell Electric Bus (ryc. 3) napędzany przez wodorowe ogniwa paliwowe, o zasięgu między tankowaniami 400 km. Niedawno w Niemczech pierwszy na świecie pociąg pasażerski z wodorowymi ogniwami paliwowymi (Coradia iLint) uzyskał zezwolenie Niemieckiego Urzędu Transportu Kolejowego na przewożenie pasażerów.



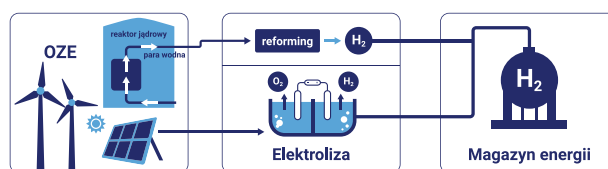
Ryc. 3. Polski miejski autobus Ursus City Smile Fuel Cell Electric Bus napędzany przez wodorowe ogniwa paliwowe (dzięki uprzejmości Ursus SA)

Szereg informacji o ogniwach paliwowych można znaleźć np. na stronie [www.ogniwa-paliwowe.com/](http://www.ogniwa-paliwowe.com/)

### Wodór jako element systemu elektroenergetycznego

Bardzo istotną kwestią prawidłowego działania sieci elektroenergetycznej jest możliwość magazynowania energii elektrycznej, gdy jej produkcja jest większa niż aktualne zapotrzebowanie, oraz jej wykorzystanie w okresach zwiększonego zapotrzebowania. Dzięki temu praca elektrowni nie musi być dostosowywana do chwilowych potrzeb. Obecnie jako magazyny energii zdecydowanie dominują elektrownie szczytowo-pompowe. Efektywność odzyskiwania energii w takich elektrowniach jest rzędu 80%. Ich pewną wadą jest konieczność wykorzystania dwóch zbiorników wody o dużej różnicy wysokości, co jest trudne do osiągnięcia na terenach nizinnych.

Wodór może odegrać bardzo ważną rolę w magazynowaniu energii oraz zapewnieniu stabilności systemu elektroenergetycznego. Ciągłe rośnie udział tzw. odnawialnych źródeł energii (zwłaszcza energii wiatrowej i słonecznej) w produkcji energii, w Polsce jest on obecnie na poziomie 11-12% (w skali światowej to ok. 24%). Nie dyskutując z argumentami zwolenników i krytyków (głównie opłacalność ekonomiczna i np. energochłonność wytworzenia aluminium, z którego wyprodukowany jest wiatrak) obecność takich źródeł energii trzeba przyjąć jako niepodważalny fakt. Dostępność energii słonecznej i energii wiatru nie jest stabilna w czasie, potrzebne są więc efektywne metody magazynowania energii elektrycznej i udostępniania jej w chwilach zwiększonego zapotrzebowania. Wodór zapewnia taką możliwość.



Ryc. 4. Schemat systemu energetycznego wykorzystującego wodór pozyskiwany z odnawialnych źródeł energii i elektrowni jądrowej

Okresowe nadmiary energii elektrycznej produkowane przez baterie słoneczne lub wiatraki mogą być w bardzo prosty sposób wykorzystane do produkcji wodoru poprzez elektrolizę wody (ryc. 4). Jeśli z ogniwem paliwowym połączy się baterie słoneczne, to w takim układzie wodór jest produkowany w ciągu dnia z energii słonecznej, a w nocy wykorzystywany jest w ogniwie. Sprawność takiego procesu wynosi około 30–40%. Analogiczne rozwiązanie, zrealizowane w praktyce w Holandii, można zastosować w połączeniu z elektrownią wiatrową. Wytworzony i zmagazynowany wodór może być wykorzystany jako źródło energii nawet po długim czasie.

### Wodór w Polsce

PKN Orlen jest jednym z największych producentów wodoru na świecie. W produkcję i wykorzystanie wodoru inwestują również Grupa Lotos, Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo (PGNiG) i Jastrzębska Spółka Węglowa (JSW). Orlen prowadzi już sprzedaż wodoru dla aut osobowych na dwóch stacjach w Niemczech i planuje uruchomić taką sprzedaż w Czechach. Grupa Lotos intensywnie pracuje nad projektem dwóch stacji tankowania wodoru – w Warszawie oraz w Gdańsku. PGNiG rozpoczęło prace nad projektami wykorzystania wodoru w energetyce i sektorze motoryzacyjnym (nawiązując współpracę z Toyotą Motor Poland). Spółka sprawdzi także możliwości magazynowania i transportu wodoru siecią gazową. W tym roku

Narodowe Centrum Badań i Rozwoju ogłosiło projekt pod hasłem e-Van, który ma doprowadzić do stworzenia nowych elektrycznych i wodorowych samochodów dostawczych. Samochód zasilany wodorem powinien na paliwie dostarczoną w trakcie jednego tankowania pokonywać co najmniej 400 km i mieć ładowność minimum 1000 kg. Orlen i bydgoska Pesa podpisały list intencyjny i rozpoczęły testy pojazdów szynowych zasilanych wodorem, mając za cel wdrożenie ich w komercyjnych rozwiązaniach w lokomotywach towarowych i pojazdach szynowych do przewozu osób. Możliwość zastosowania wodoru w ciepłownictwie poprzez wprowadzenie ok. 10% wodoru do sieci przesyłających gaz ziemny zachęciło JSW do rozpoczęcia prac nad pozyskiwaniem wodoru z gazu koksowniczego; tak pozyskany wodór byłby wykorzystywany w transporcie.

Obecnie Orlen w procesie produkcyjnym wytwarza na godzinę blisko 45 ton wysokiej jakości „szarego” wodoru, Lotos – 13 ton. Orlen i Lotos planują, po uruchomieniu farm wiatrowych na morzu, wykorzystanie nadwyżki energii elektrycznej pochodzącej z farm wiatrowych do produkcji „zielonego” wodoru metodą elektrolizy. PGNiG uruchomiło projekt badawczy związany z wytwarzaniem wodoru metodą elektrolizy z wykorzystaniem odnawialnych źródeł energii. Bada także możliwości magazynowania wodoru w magazynach kawernowych, wykorzystywanych dotychczas do magazynowania gazu. Dodatkowo pod koniec 2019 ogłoszono program Pomorska Dolina Wodorowa, której celem jest wdrożenie na Pomorzu transportu wykorzystującego „zielony” wodór, m.in. realizowany ma być projekt *Hy-way to Hel*, czyli organizacja transportu szynowego i morskiego na Helu zasilanego wodorem oraz program umożliwiający dostarczenie minimum 2000 ton „zielonego” wodoru rocznie na potrzeby transportu publicznego.

Jak widać, wodór powinien stanowić istotny element systemu energetycznego w Polsce i przyczynić się do redukcji emisji CO<sub>2</sub>. Może również odegrać kluczową rolę w magazynowaniu energii i bilansowaniu systemu elek-

troenergetycznego wykorzystującego odnawialne źródła energii. Problemem fundamentalnym wydaje się być strona ekonomiczna – w jaki sposób obniżyć koszty wytwarzania, przechowywania i dystrybucji wodoru – i tu rozwiązaniem powinny być programy badawcze realizowane w polskich ośrodkach naukowych.

## Literatura

- [1] N. W. Ashcroft “Metallic Hydrogen: A High-Temperature Superconductor?” *Phys. Rev. Lett.* **21**, 1748 (1968).
- [2] J. M. McMahon, M. A. Morales, C. Pierleoni and D. M. Ceperley “The properties of hydrogen and helium under extreme conditions” *Rev. Mod. Phys.* **84**, 1607 (2012).
- [3] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin “Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system” *Nature* **525**, 73 (2015).
- [4] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V.S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, M. I. Eremets “Superconductivity at 250 K in Lanthanum Hydride under High Pressures” *Nature* **569**, 528 (2019).
- [5] E. V. Antipov, A. M. Abakumov and S. N. Putilin “Chemistry and structure of Hg-based superconducting Cu mixed oxides” *Supercond. Sci. Technol.* **15**, R31 (2002).
- [6] [http://static.300gospodarka.pl/media/2019/04/alternatywa\\_wodorowa\\_raport.pdf](http://static.300gospodarka.pl/media/2019/04/alternatywa_wodorowa_raport.pdf)
- [7] G. Glenk and S. Reichelstein “Economics of converting renewable power to hydrogen” *Nature Energy* **4**, 216 (2019).
- [8] Y. Shirai, M. Shiotsu, H. Tatsumoto, H. Kobayashi, Y. Naruo, S. Nonaka, Y. Inatani “Critical Current Test of Liquid Hydrogen Cooled HTC Superconductors under External Magnetic Field” *Physics Procedia* **81**, 158 (2016).