

Janina MOLEND*^{*}

Fundamentalne znaczenie badań naukowych dla rozwoju gospodarki wodorowej

STRESZCZENIE. W pracy przedstawiono główne dziedziny badań naukowych, których rozwój jest konieczny dla skutecznego wdrażania gospodarki wodorowej. Omówione zostały najważniejsze aspekty otrzymywania, magazynowania i przetwarzania wodoru dla celów energetycznych. W zakresie otrzymywania wodoru, oprócz omówienia konwencjonalnych metod produkcji wodoru z gazu ziemnego, zwrócono uwagę na konieczność opracowania metod otrzymywania wodoru z naturalnych zasobów, nie będących paliwami kopalnymi. W zakresie magazynowania wodoru opisano konwencjonalne oraz nowo opracowywane metody magazynowania wodoru, w strukturze krystalicznej metali i nanomateriałach węglowych ważnych dla zastosowań w transporcie. Jako główną metodę energetycznego zagospodarowania paliwa wodorowego wskazano ogniwa paliwowe. Podano ich najważniejsze cechy oraz najbardziej perspektywiczne typy, wraz z ich uwarunkowaniami technologicznymi i głównymi drogami rozwoju. Podkreślono fundamentalne znaczenie podstawowych badań naukowych w aspekcie wszystkich dziedzin składających się na gospodarkę wodorową. Stwierdzono, że jedynie długoterminowy, silnie stymulowany przez rządy państw, program badań podstawowych skorelowany z istniejącymi programami badawczymi w tej dziedzinie jest w stanie zapewnić skok technologiczny niezbędny dla zapewnienia konkurencyjności energetyki wodorowej względem tradycyjnej energetyki.

SŁOWA KLUCZOWE: gospodarka wodorowa, otrzymywanie wodoru, magazynowanie wodoru, ogniwa paliwowe

* Prof. dr hab. inż. – Polskie Stowarzyszenie Wodoru i Ogniw Paliwowych, Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków; e-mail: molenda@agh.edu.pl

Wprowadzenie

Tematyka energetycznego wykorzystania wodoru staje się kluczowa dla przyszłości energetycznej świata i obecnie jest przedmiotem intensywnych badań i wielkich nakładów finansowych. Zainteresowanie wodorem jako nośnikiem energii wynika z jego szczególnie korzystnych cech:

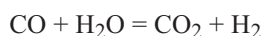
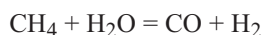
- ✧ wodór reagując z tlenem uwalnia znaczną ilość energii – 143,1 MJ/kg, a jedynym produktem reakcji jest woda, co oznacza iż nie są uwalniane żadne zanieczyszczenia do środowiska;
- ✧ wykazuje predyspozycje do bezpośredniego przetwarzania energii reakcji wodoru z tlenem na energię elektryczną w ogniwach paliwowych;
- ✧ możliwości magazynowania wodoru są większe niż w przypadku prądu elektrycznego;
- ✧ istnieją potencjalne możliwości wytwarzania wodoru metodami bezemisyjnymi i niskoemisyjnymi;
- ✧ zasoby wody są praktycznie niewyczerpanym źródłem wodoru – niezbędne jest jedynie dopracowanie efektywnych i ekonomicznie opłacalnych technologii pozyskiwania z niej wodoru.

Potrzeby badawcze szeroko pojętej gospodarki wodorowej można sklasyfikować w trzech obszarach:

- ✧ dywersyfikacja źródeł pozyskiwania wodoru tak, by koszt uzyskiwanego paliwa był porównywalny z kosztem paliw uzyskiwanych z kopalin (ropy naftowej, gazu ziemnego, węgla, ...)
- ✧ rozwój metod przechowywania wodoru w aspekcie zastosowania w transporcie oraz stworzenie bezpiecznej technologii przesyłania wodoru,
- ✧ energetyczne wykorzystanie wodoru w ogniwach paliwowych dla wysokoefektywnej generacji elektryczności.

1. Metody otrzymywania wodoru

Na skalę przemysłową wodór otrzymywany jest głównie poprzez konwersję z parą wodną paliw węglowodorowych oraz na drodze ich częściowego utleniania. Najczęściej stosowanym surowcem do produkcji wodoru metodą reformingu parowego jest gaz ziemny, którego głównym składnikiem jest metan CH_4 (70–98%). Proces reformingu, który w uproszczeniu można przedstawić reakcjami:



prowadzony jest w wysokich temperaturach 750–900°C i jest procesem silnie endotermicznym, wymaga zatem doprowadzenia ciepła z zewnątrz. Obecnie do tego celu spala się gaz ziemny. Ekologicznym rozwiązaniem byłoby np. wykorzystanie ciepła wysokotemperaturowych reaktorów jądrowych.

Obecnie największym wyzwaniem jest opracowanie metod otrzymywania wodoru z naturalnych zasobów nie będących paliwami kopalnymi, a przy tym spełniających kryteria ekonomiczne. Pozyskiwanie wodoru z wody wydaje się być najbardziej obiecującą metodą. Niezbędna do tego celu energia powinna pochodzić z innych źródeł niż spalanie paliw kopalnych. Może to być energia elektryczna wytwarzana w elektrowniach wodnych czy wiatrowych, ciepło wytwarzane w reaktorze jądrowym czy kolektorze słonecznym, energia promieniowania słonecznego padającego na materiał półprzewodnikowy (fotoliza wody), a także metody biologiczne. Postęp w zakresie technologii elektrolitycznego otrzymywania wodoru i podwyższenie sprawności energetycznej tego procesu może być osiągnięty poprzez opracowanie efektywniejszych elektrod i membran, podwyższenie temperatury i ciśnienia prowadzenia procesu elektrolizy oraz gęstości prądu (w temperaturze 1000°C zużycie energii elektrycznej spada z 5 kWh/m³ do 2,8 kWh/m³ wodoru). Rozwinięcie na większą skalę produkcji wodoru metodą elektrolityczną nie jest obecnie możliwe ze względu na wysokie koszty. Koszt wodoru „elektrolitycznego” jest około trzykrotnie większy od kosztu wodoru wytwarzanego metodą konwersji gazu ziemnego i około dwa razy większy od kosztu wodoru wytwarzanego metodą zgazowania węgla kamiennego. Istniejące na świecie wytwórnie wodoru poprzez elektrolizę wody (np. w Kanadzie, Norwegii) zasilane są tanią energią elektryczną pochodzącą z elektrowni wodnych. Elektroliza wody może być znacząco wykorzystywana w przyszłości do produkcji wodoru w okresach zmniejszonego zapotrzebowania na energię elektryczną oraz w oparciu o energię jądrową i odnawialne źródła energii, w tym energię słoneczną. Elektroliza wody jest często stosowaną metodą do wytwarzania wodoru na niewielką skalę, zwłaszcza gdy ważna jest wysoka czystość wodoru.

2. Metody magazynowania wodoru

Obecnie stosowane metody magazynowania wodoru to:

- ✧ zbiorniki ciśnieniowe oraz
- ✧ zbiorniki kriogeniczne (wodór ciekły).

Rozważa się również możliwość magazynowania wodoru w podziemnych tworach geologicznych spełniających określone wymagania:

- ✧ kawerny w złożach skał porowatych przykryte warstwą nieprzepuszczalną,
- ✧ nieeksploatowane szyby naftowe,
- ✧ komory w pokładach solnych,
- ✧ sztuczne zbiorniki.

Magazynowanie wodoru dla zastosowań w transporcie samochodowym wymaga zmaksymalizowania gęstości wodoru zarówno na jednostkę masy, jak i objętości. Intensywnie

prorowadzone są badania nad magazynowaniem wodoru w strukturach krystalicznych ciał stałych. Dodatkowym argumentem za taką metodą magazynowania wodoru jest fakt, iż materiał zawierający w swojej strukturze wodór jest bezpiecznym materiałem. Opracowanie materiałów efektywnie magazynujących wodór jest czynnikiem, który zadecyduje o sukcesie ekonomicznym zastosowania wodoru do napędu samochodów. Materiały magazynujące wodór muszą spełniać wiele kryteriów:

- ✧ wymagania termodynamiczne, tj. odpowiednie wartości entalpii (ΔH) absorpcji i desorpcji wodoru,
- ✧ duża szybkość procesów absorpcji i desorpcji wodoru,
- ✧ wysoka pojemność grawimetryczna i wolumetryczna magazynowanego wodoru,
- ✧ duża liczba cykli absorpcja/desorpcja wodoru,
- ✧ bezpieczeństwo.

Zastosowanie znajdują jedynie te materiały, które mają zdolność magazynowania i uwalniania wodoru w zakresie temperatur od 0–100°C i ciśnień od 1–10 atm. w czasie zbliżonym do typowego czasu tankowania samochodu, tj. około 5 minut. Uważa się iż wodorki metali mogą być odpowiednimi układami do magazynowania wodoru. Znanych jest kilkaset układów z grupy metali, związków międzymetalicznych i stopów tworzących z wodorem wodorki. Materiały te magazynują wodór w ilości od 1,4 do 3,6% at. wodoru (TiFe, ZrMn₂, LaNi₅, Mg₂Ni). Ich zdolność magazynowania wodoru jest ciągle trzy razy za niska w stosunku do opłacalności technicznej. Uwagę zwracają także nanomateriały ($1 < d < 100$ nm), w tym nanomateriały węglowe takie jak nanostrukturalny grafit, nanorurki i fullereny, które sorbują wodór. Nanometryczne rozmiary ziaren zwiększają szybkość dyfuzji wodoru i skracają drogę dyfuzji. W systemach „nano” zmienia się silnie termodynamika i kinetyka adsorpcji i desorpcji wodoru. Uzyskiwane bardzo zróżnicowane wyniki pojemności nanorurek (10–60%) wynikają z problemów związanych ze standaryzacją warunków wytwarzania nanorurek, co jest ważnym zadaniem do rozwiązania.

3. Ogniwa paliwowe

Ponieważ ostatecznym celem systemu energetyki wodorowej jest przede wszystkim wytwarzanie energii elektrycznej, najistotniejszym aspektem technologii wodorowych jest użycie wodoru jako paliwa dla ogniw paliwowych. Rozwój technologii ogniw paliwowych zadecyduje w największym stopniu o powodzeniu całego „programu wodorowego”. Ogniwa paliwowe uznawane są w świecie za najbardziej obiecujące generatory energii elektrycznej zarówno dla elektrowni wielkiej mocy, jak i małych, rozproszonych generatorów energii, a także jako źródła elektryczności dla napędu pojazdów mechanicznych. Wysoka sprawność ogniwa paliwowego, pracującego cicho, bo pozbawionego ruchomych części mechanicznych, i produkującego minimalne ilości zanieczyszczeń, faworyzuje tę technologię dla przyszłościowych źródeł prądu. Szybkość „ładowania” takiego generatora (napełnienie paliwem) jak i potencjalna odwracalność tego procesu (magazynowanie chwilowego

nadmiaru energii elektrycznej w postaci energii chemicznej) to dodatkowe atuty. Ponadto ogniwa paliwowe wykazują korzystne właściwości:

- ✧ wydajności energetyczne ogniw paliwowych nie zależą od ich wielkości i obciążenia,
- ✧ szkodliwość dla środowiska w wyniku emisji gazów, kwasów i pyłów jest o kilka rzędów wielkości niższa niż w przypadku klasycznych siłowni ciepłych i silników spalinowych,
- ✧ rozlokowanie sieci stosunkowo małych generatorów ogniw paliwowych w dużej bliskości odbiorców zmniejsza koszty przesyłania energii,
- ✧ usytuowanie niewielkich generatorów ogniw paliwowych w pobliżu odbiorców energii umożliwia również wykorzystywanie przez nich ciepła zrzutowego do ogrzewania pomieszczeń, ogrzewania wody i do chłodzenia absorpcyjnego – może to podwyższyć wydajność wykorzystania paliw naturalnych nawet do 80%,
- ✧ sterowanie pracą generatorów ogniw paliwowych może być łatwo automatyzowane,
- ✧ możliwość konstrukcji modułowej i tworzenie generatorów o wyższym napięciu i mocy. Spośród istniejących kilku typów ogniw paliwowych najbardziej perspektywiczne wydają się być:

- ✧ niskotemperaturowe ogniwa paliwowe PEMFC (*Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*) przeznaczone dla środków transportu i przenośnej elektroniki,
- ✧ wysokotemperaturowe ogniwa paliwowe jako stacjonarne generatory elektryczności.

Zasadniczym paliwem dla niskotemperaturowych ogniw paliwowych PEMFC jest wodór. Wymagany jest tu gaz o wysokiej czystości ($\text{CO} < 5 \text{ ppm}$) z uwagi na możliwość zatrucia katalizatora platynowego. Wyzwania technologiczne dla tej kategorii ogniw to opracowanie funkcjonalnego elektrolitu protonowego oraz efektywnych katalizatorów do redukcji tlenu i utleniania wodoru z minimalną ilością platyny. W wysokotemperaturowych ogniwach paliwowych SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*), przeznaczonych dla stacjonarnej energetyki, możliwe jest użycie paliw pochodzących ze źródeł naturalnych takich jak gaz ziemny, gaz syntezowy, koksowniczy lub pochodzący ze zgazowania węgla, biogazu i lekkich frakcji ropy naftowej. Wymaga to uprzedniej konwersji paliwa poza ogniwem paliwowym (konwersja zewnętrzna – *external reforming*) lub wewnątrz samych generatorów (konwersja wewnętrzna – *internal reforming*). Szerokiemu rozpowszechnieniu tej technologii przeszkadza jednak szereg czynników związanych z właściwościami stosowanych materiałów elektrodowych i elektrolitu a także warunkami pracy ogniwa w wysokiej temperaturze. Obecnie stosowany elektrolit, YSZ (ditlenek cyrkonu stabilizowany itrem) ma niskie przewodnictwo jonów tlenu i efektywnie pracuje dopiero w temperaturze $\sim 1000^\circ\text{C}$. Tak wysoka temperatura prowadzi do krótkiego czasu życia ogniwa związanego z termiczną degradacją materiałów i ich korozją oraz podnosi koszt. Obniżenie temperatury pracy ogniwa do $600\text{--}700^\circ\text{C}$, uważane za strategiczny cel rozwoju technologii tlenkowych ogniw paliwowych, niesie ze sobą istotne korzyści związane z możliwością użycia znacznie tańszych i mniej uciążliwych dla środowiska materiałów, w szczególności wykorzystanie stali nierdzewnej jako interkonektorów. Wymaga to jednakże opracowania nowych materiałów elektrolitowych i elektrodowych pracujących efektywnie w temperaturach $600\text{--}700^\circ\text{C}$.

4. Fundamentalne znaczenie podstawowych badań naukowych

Światowe niepowodzenia w szerokiej komercjalizacji dotychczasowych technologii ogniw paliwowych związane są z usilnym wdrażaniem technologii opartych na materiałach technologicznie niedopracowanych. Zostało to dobrze uchwycone w Raporcie Departamentu Energii USA (2006), gdzie wskazano na potrzebę przełomu w opracowaniu materiałów dla technologii wodorowych. Jest tu szczególnie miejsce dla technologii nanomateriałów, których właściwości są niezwykle obiecujące w tej dziedzinie i różne od właściwości formy mikrokrystalicznej (np. nanoelektrolity pozwolą obniżyć temperaturę pracy ogniw SOFC do 600°C z obecnych 1000°C, co jest kluczem do komercjalizacji tej technologii; nanokatalizatory pozwolą także znacznie podnieść efektywność reakcji elektrodowych itd.). Kataliza pełni kluczową rolę w syntezie materiałów i procesach elektrodowych w ogniwach paliwowych warunkując efektywność ogniwa paliwowego, a także wpływa na kinetykę wiązania i uwalniania wodoru z materiałów sorbujących wodór. Zrozumienie na poziomie atomowym podstawowych procesów związanych z katalizą w każdej z tych dziedzin, jak również wykorzystanie nanokatalitycznych cząstek i struktur wywoła skorelowany postęp we wszystkich kierunkach. Służyć temu będzie stosowanie zaawansowanych technik badawczych, jak np. rozpraszanie neutronów, techniki skaningowego mikroskopu tunelowego czy współczesnej mikroskopii elektronowej, które dają informacje o wiązaniu i strukturze elektronowej w oddziaływaniu wodoru z powierzchnią ciał stałych. W Europie dopiero pojawiły się pierwsze sygnały (w 7 PR) konieczności powrotu do podstawowych badań materiałowych. Technologia nanomateriałów dla technologii wodorowych może odnieść spektakularny sukces. Można wskazać obszary badawcze, których rozwój jest niezbędny dla osiągnięcia postępu w dziedzinie ogniw paliwowych SOFC:

- ✧ procesy katalityczne redukcji tlenu oraz utleniania wodoru i węglowodorów,
- ✧ zjawiska transportu jonowo-elektronowego w tworzywach ceramicznych,
- ✧ zjawiska na granicach faz elektrolit/materiał elektrodowy oraz interkonektor/materiał elektrodowy,
- ✧ nanomateriały oraz nanotechnologie,
- ✧ niskotemperaturowe metody otrzymywania tworzyw ceramicznych.

Potrzeba postępu naukowo-ekonomicznego w dziedzinie technologii wodorowych jest ogromna. Istnieje przepaść pomiędzy obecnymi możliwościami technologii ogniw paliwowych a potrzebami praktycznej energetyki wodorowej, która byłaby konkurencyjna w stosunku do obecnej, opartej na węglu i ropie. Przede wszystkim koszt wytworzenia ogniwa paliwowego musi być obniżony o niemal 90%, a koszt produkcji uzyskiwanej z ogniw paliwowych energii elektrycznej do około 1/4 dzisiejszych kosztów. Obserwowany powolny, stopniowy postęp w tej dziedzinie nie zapewni potrzebnego skoku technologicznego. Konieczny jest długoterminowy, silnie stymulowany program badań podstawowych skorelowany z istniejącymi programami badawczymi w tej dziedzinie. Na świecie, głównie

w USA, Japonii i krajach Europy Zachodniej, powstały centralne, priorytetowe i wysoko finansowane programy badawcze (jak np. tzw. Projekt Busha w USA) dla uzyskania znaczącego i przełomowego postępu w tej dziedzinie. W Polsce, gdzie prace badawczo-rozwojowe w zakresie ogniw paliwowych nie zostały podjęte w dostatecznej skali, sytuację ocenić należy jako bardzo niekorzystną, bo prowadzącą w przyszłości do koniecznych zakupów gotowych, bardzo drogich urządzeń z ogniwami paliwowymi różnych kategorii. Tymczasem w Polsce istnieje znaczący, jednakże rozproszony potencjał naukowo-badawczy w zakresie projektowania materiałów funkcjonalnych dla wysokotemperaturowych i niskotemperaturowych ogniw paliwowych oraz magazynowania wodoru. Tematyka ta, tak gwałtownie rozwijająca się w świecie, w Polsce jest zupełnie niedoceniana. Nie ma polskiego programu w zakresie technologii wodorowych i ogniw paliwowych. Nasze ośrodki indywidualnie współpracują z ośrodkami zagranicznymi, przyczyniając się do rozwoju tych technologii w innych krajach. Podejmowane są inicjatywy budowy polskiego ogniwa paliwowego typu SOFC oraz PEMFC przez różne grupy naukowe. Konieczne jest wsparcie grup badawczych aktywnie działających w tematyce wodorowej, a także zainteresowanie najlepszych uniwersyteckich ośrodków badawczych, PAN oraz produkcyjnych tematyką dotyczącą technologii wodorowych. Celem nie są ewolucyjne zmiany obecnych technologii, lecz przełom naukowy i technologiczny w rozumieniu i sterowaniu chemicznymi i fizycznymi reakcjami wodoru z materiałem. Należy wskazać na specyfikę tak postawionego zadania, w którym konieczne jest współdziałanie wielu specjalistów różnych dziedzin, gdyż problemy techniczne przekraczają klasyczne bariery pomiędzy naukami takimi jak fizyka, chemia czy inżynieria materiałowa. W warstwie organizacyjnej wymaga to stworzenia narodowego programu badawczego w zakresie technologii wodorowych i ogniw paliwowych.

Ważnym zagadnieniem, które może zdecydować o powodzeniu gospodarki wodorowej jest także przyzwolenie społeczne na powszechne zastosowanie wodoru. Należy docenić znaczenie czynnika społecznego i psychologicznego. Łatwopalność wodoru, wysoka lotność i przenikalność przez materiały to cechy bardzo niekorzystne. Jest to jednak problem, z którym nauka potrafi sobie poradzić. Prowadzone są szeroko zakrojone badania nad hydrodynamiką mieszanin wodoru-powietrze, spalanie wodoru w obecności innych gazów, badania właściwości strukturalnych i wytrzymałościowych materiałów po uwodornieniu. Niezbędne jest opracowanie standardów zabezpieczeń oraz zasad postępowania z wodorem. Potrzebne są działania edukacyjne popularyzujące idee „Społeczeństwa ery wodorowej”, począwszy od nauczania w szkole podstawowej i średniej po uniwersyteckie podstawy technologii i ekonomii energetyki wodorowej, a także akcje demonstracyjne działania urządzeń technologii wodorowych na ulicach miast. W aspekcie środowiska konieczne są badania wpływu potencjalnego wzrostu zawartości wodoru w atmosferze na procesy biologiczne, geochemiczne i atmosferyczne. Należy jednak podkreślić, iż mimo wielu aspektów „energetyki wodorowej” kluczem do sukcesu tej idei jest rozwiązanie fundamentalnych zagadnień materiałowych.

Praca finansowana przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego R15 019 02.

Janina MOLENDĄ

The fundamental meaning of scientific research for development of hydrogen economy

Abstract

This work describes the main areas of the scientific research, development of which is necessary for an effective implementation of hydrogen economy. The major aspects of production, storage and processing of hydrogen for power industry are presented. In the section regarding hydrogen production a necessity of developing of a new methods based on natural resources, apart from a conventional methods based on natural gas, is stressed out. In the hydrogen storage section conventional and newly developed methods are described, especially regarding storage in a crystal structure of metals and nanostructured carbonaceous materials, which are important for application in transportation. Fuel cells are pointed out as a key technology for usage of hydrogen fuel in power industry. Their description is focused on the most promising types. Issues related to application of fuel cells are presented with remarks concerning possible development in the future. A fundamental role of basic scientific studies covering all areas related to the hydrogen economy is pointed out. It is concluded that only long term, strongly supported by governments, program of basic scientific studies correlated with already existing ones may allow for a technological breakthrough. Only this may make hydrogen economy competitive to traditional one.

KEY WORDS: hydrogen economy, hydrogen production, hydrogen storage, fuel cells