

Koordynatorka: Magdalena DUDEK

Bartosz ADAMCZYK (3, 5), Piotr BORUTA (2), Tomasz BUJOK (2), Tomasz CHMIELNIAK (1), Magdalena DUDEK (3, 5), Michał GOGACZ (4), Andrzej GOŁDASZ (2), Wojciech KALAWA (2), Jakub LACH (4), Łukasz LIS (2), Łukasz MIKA (2), Rafał NAPERTY (2), Wojciech NOWAK (2), Ewelina RADOMSKA (2), Andrzej RAŹNIAK (3, 5), Karol SZTEKLER (2), Piotr WINIARZ (4), Artur WÓJCIKOWSKI (2), Katarzyna ZASADA-CHRUŚCIŃSKA (2), Kun ZHENG (4), Anita ZYCH (3, 5)

VII. Gospodarka wodorowa jako segment rozwoju energetyki rozproszonej

Abstrakt: W artykule przedstawiono współczesne zagadnienie łańcucha rozwoju gospodarki wodorowej, z podkreśleniem prac B+R podejmowanych przez pracowników naukowych z Wydziału Energetyki i Paliw oraz Centrum Energetyki AGH w Krakowie. Główne nurty badań przedstawione w artykule dotyczą wytwarzania niskiemisyjnego wodoru z gazu ziemnego, biomasy, elektrolizy wody; magazynowania i jego wykorzystania do produkcji energii elektrycznej i ciepła w silnikach, turbinach gazowych czy ogniwach paliwowych; a także interdyscyplinarnych zagadnień rozwoju nowych materiałów czy metod diagnostycznych dla energetyki wodorowej. Opracowanie podsumowuje doświadczenia z realizacji wielu prac B+R, również we współpracy z krajowymi i międzynarodowymi podmiotami gospodarczymi czy specjalistycznymi ośrodkami badawczymi.

Słowa kluczowe: gospodarka wodorowa, energetyka rozproszona, piroliza metanu, zgazowanie biomasy, odsalanie wody, ogniwa paliwowe, jednostki napędowe, materiały dla ogniw paliwowych, nanotechnologia

Rozbudowa elementów łańcucha gospodarki wodorowej wymaga rozwoju efektywnych technologii jego wytwarzania w różnej skali. Z prognoz wynika, że w perspektywie do 2050 r. duże znaczenie w wielkoskalowej produkcji wodoru będą miały technologie wykorzystujące paliwa węglowodorowe w połączeniu z układami separacji i składowania ditlenku węgla. Interesującymi kierunkami rozwoju wydają się procesy zgazowania i pirolizy. Umożliwiają one produkcję wodoru w skali wielkotonażowej przy zerowej lub bliskiej zeru emisji CO₂ (Chmielniak et al. 2020). Zastosowanie w procesie zgazowania i pirolizy paliw odnawialnych, takich jak biomasa czy biometan, oraz

separacji CO₂ skutkuje dodatkowo tzw. efektem emisji ujemnej ditlenku węgla. Technologia zgazowania może odegrać kluczową rolę także we wdrażaniu gospodarki o obiegu zamkniętym pierwiastka C (Sobolewski et al. 2022).

Do perspektywicznych metod wytwarzania wodoru należy proces elektrolizy wody w elektrolizerach wodorowych. Obecnie w świecie coraz większą uwagę zwraca się na pochodzenie wodoru, a dokładniej – na źródło energii wykorzystanej do jego produkcji. Zdecydowana większość, bo aż 96% wodoru, pochodzi z paliw kopalnych, natomiast jedynie 1% uzyskiwany jest przez elektrolizę wody z użyciem odnawialnych źródeł energii. To właśnie tzw. zielony wodór jest najbardziej pożądany ze względu na swoją bezemisyjność.

Do głównych barier rozwoju tej technologii należą rosnące ceny energii elektrycznej oraz wysokie nakłady inwestycyjne kompleksowej wytwórni wodoru z wykorzystaniem elektrolizerów. Kolejne ograniczenia wynikają z dostępności odpowiednio oczyszczonej wody do procesu elektrolizy. Zasoby niezbędnej w tym procesie słodkiej wody stają się coraz bardziej deficytowe. Jedną z możliwości rozwiązania tego problemu może być wykorzystanie wody morskiej, do której dostęp jest niemal nieograniczony, w końcu oceany pokrywają 70,8% powierzchni Ziemi. Jednak bezpośrednio

wykorzystanie tego surowca w elektrolizie napotyka istotne trudności – zawarta w nim sól skraca żywotność elektrod, znacząco podnosząc koszty eksploatacyjne. Sposobem może być wcześniejsze odsalanie wody morskiej lub rozwój nowej grupy materiałów elektrodowych i komponentów elektrolizerów charakteryzujących się wysoką trwałością w bezpośrednim kontakcie z wodą o wysokim stopniu zasolenia.

Według różnych prognoz do 2050 r. globalne zużycie wodoru produkowanego metodą elektrolizy wyniesie 74 EJ, z czego 2/3 będzie stanowił wodór zielony. Taka skala produkcji wymagać będzie zużycia ok. 24,8 mld m³ wody. Konteksty gospodarki wodnej i efektywności procesowej zyskują na znaczeniu. Jeśli całość wody pochodziłaby z odsalania, to koszty jej uzdatniania i transportu stanowiłyby mniej niż 2% całkowitych kosztów produkcji wodoru, a zużycie energii związane z odsalaniem wynosiłoby około 1% energii potrzebnej do samego procesu elektrolizy (Sztekler et al. 2024).

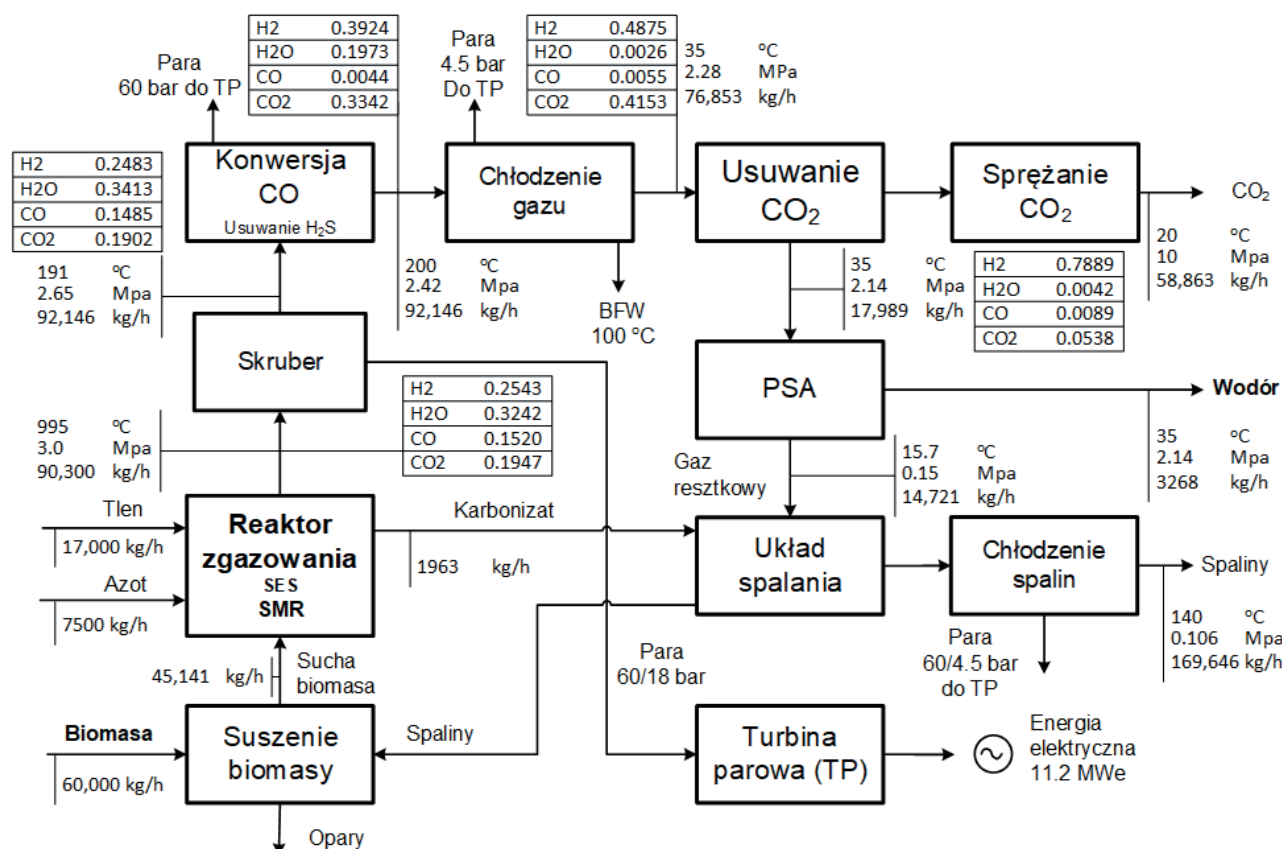
Ogniwa paliwowe (OP) to urządzenia elektrochemiczne, które w sposób bezpośredni przetwarzają energię chemiczną paliwa wodorowego na energię elektryczną. Produktami pracy wodorowo-tlenowych OP są również ciepło odpadowe oraz woda. Generatory energii elektrycznej wykorzystujące ogniwa paliwowe zasilane wodorem lub paliwami alternatywnymi znajdują coraz szersze zastosowanie do budowy rozproszonych systemów energetycznych. Najczęściej są one zintegrowane ze źródłami energetyki odnawialnej lub stanowią kluczowy element hybrydowych źródeł energii używanych do budowy elektrycznych jednostek napędowych (Fathabadi 2019). Jednak dalsze wykorzystanie potencjału ogniw paliwowych jako rozproszonych generatorów energii elektrycznej wymaga rozwiązania szeregu kluczowych problemów dotyczących zwiększenia sprawności elektrycznej i niezawodności tych urządzeń; obniżenia kosztów ich wytwarzania czy wykorzystania do ich zasilania gazu procesowego bogatego w wodór, otrzymywanego z różnych nośników chemicznych, bez konieczności jego głębokiego oczyszczania. Inne zagadnienia dotyczą budowy innowacyjnych poligeneracyjnych systemów energetycznych dla rozwoju nowych zastosowań

OP, takich jak gospodarstwa domowe, infrastruktura krytyczna, podmioty medyczne i wojskowe, a także elektryczne jednostki napędowe. Obecnie w świecie bardzo dużo uwagi poświęca się rozwojowi stałotlenkowych ogniw paliwowych (*solid oxide fuel cells*, SOFCs). Ogniwa SOFCs, dzięki możliwości użycia w warunkach wysokich temperatur (na poziomie ok. 600–850 °C), wydają się bardzo atrakcyjnym komponentem do budowy skojarzonych układów do produkcji energii elektrycznej i ciepła lub trigeneracyjnych systemów (wytwarzanie energii elektrycznej, ciepła i chłodu) czy też innych zastosowań stacjonarnych lub transportowych. Pomimo ogromnego zainteresowania takimi ogniwami możliwości ich komercjalizacji i wdrażania są ograniczone ze względu na problemy techniczne. Naukowcy, poprzez odpowiednie badania oraz współpracę z przemysłem, starają się opracowywać nowe materiały i metody wytwarzania prowadzące do podwyższenia gęstości mocy elektrycznej otrzymywanej z pojedynczych ogniw paliwowych, a także działają na rzecz eliminacji z ich składu chemicznego szkodliwych dla środowiska pierwiastków. Kolejne wyzwania to zwiększenie ich niezawodności i czasu eksploatacji w podwyższonych temperaturach (Calay 2016).

1. Charakterystyka procesów wytwarzania wodoru metodami zgazowania biomasy oraz pirolizy metanu

Do podstawowych rozwiązań konstrukcyjnych reaktorów zgazowania biomasy umożliwiających scentralizowaną produkcję należą reaktory fluidalne, w których proces zgazowania realizowany jest w atmosferze tlenu i pary wodnej. Kolejne etapy produkcji wodoru obejmują: oczyszczanie gazu, konwersję CO, odsiarczanie i separację wodoru.

Na Rys. 1 przedstawiono typowy schemat układu produkcji wodoru zintegrowany ze zgazowaniem biomasy wraz z podstawową charakterystyką wybranych strumieni procesowych.



Rys. 1. Schemat blokowy układu produkcji wodoru zintegrowany ze zgazowaniem biomasy (Chmielniak et al. 2024)

Przedstawiony układ dotyczy instalacji wykorzystującej technologię zgazowania fluidalnego SES (*synthesis energy system*) o przepustowości 60 t/h biomasy surowej. Przeprowadzone obliczenia i analiza wyników wskazują, że w zależności od przyjętej konfiguracji, system wytwarza od 72,5 do 78,4 ton wodoru na dobę, a koszty jego produkcji mieszczą się w przedziale od 3,28 do 4,43 USD/kg H₂. Oznacza to, że technologia jest obecnie konkurencyjna zarówno wobec metod elektrolitycznych (z wykorzystaniem energii odnawialnej), jak i bazujących na paliwach kopalnych (SMR, zgazowanie). Ponadto produkcja wodoru zintegrowana ze zgazowaniem biomasy i wychwytem CO₂ to jedna z niewielu technologii, które mogą osiągnąć ujemne emisje CO₂. Dzięki temu możliwa jest zerowa lub nawet ujemna cena produkcji wodoru, przy pewnej (granicznej) cenie emisji CO₂, która w analizowanym przypadku wynosi 240 USD/t CO₂ (Sobolewski et al. 2022, Chmielniak et al. 2024).

Kolejną perspektywiczną wielkoskalową technologią produkcji wodoru jest piroliza metanu. Proces ten polega na termicznej dekompozycji metanu do stałego węgla i wodoru, bez obecności utleniacza i pary wodnej. Piroliza metanu bez zastosowania katalizatora realizowana jest w temperaturze powyżej 900 °C, a potrzeby energetyczne procesu wynoszące 37,6 J/mol H₂ są znacznie mniejsze niż w przypadku reformingu parowego (63,3 J/mol). Zastosowanie katalizatorów pozwala na istotne obniżenie temperatury procesu do poziomu 500 °C (katalizatory na bazie niklu). Dodatkową zaletą procesu jest brak konieczności stosowania węzłów WGS (*water gas shift*) i separacji CO₂. Niższe koszty inwestycyjne w stosunku do reformingu parowego wpływają na obniżenie kosztów produkcji wodoru o ok. 25–30%. Obecnie na świecie rozwijanych jest wiele rozwiązań różniących się między sobą sposobem dostarczenia ciepła i konstrukcją układu reakcyjnego (Chmielniak et al. 2020).

W AGH trwają badania nad procesem katalitycznym w reaktorze fluidalnym w ramach współpracy z partnerem komercyjnym. Technologia jest uważana za pomostową pomiędzy układami tradycyjnymi wykorzystującymi paliwa kopalne a technologiami przyszłości bazującymi wyłącznie na źródłach energii odnawialnej. Autorzy pracują nad tymi zagadnieniami w specjalistycznych laboratoriach, w skład których wchodzi unikalna infrastruktura badawcza do prowadzenia badań nad wysokosprawnymi i zeroemisyjnymi technologiami konwersji paliw stałych i ich produktów służących dekarbonizacji gospodarki

i stworzeniu podstaw dla gospodarki wodorowej. Obejmuje ona kompleksowe stanowiska do badań procesów zgazowania/pirolizy w skali wielkolaboratoryjnej oraz procesów katalitycznych w skali laboratoryjnej. Na Rys. 2 przedstawiono stanowisko do badania procesów mikrozgazowania i pirolizy w złożu fluidalnym. Zawiera ono wszystkie podstawowe elementy instalacji zgazowania/pirolizy – od precyzyjnego układu dozowania paliwa i jednostki reaktorowej, po układ kondensacji produktów ciekłych i oczyszczania gazów oraz komorę spalania gazów procesowych.



Rodzaj paliwa: stałe, ciekłe, gazowe

Strumień paliwa:

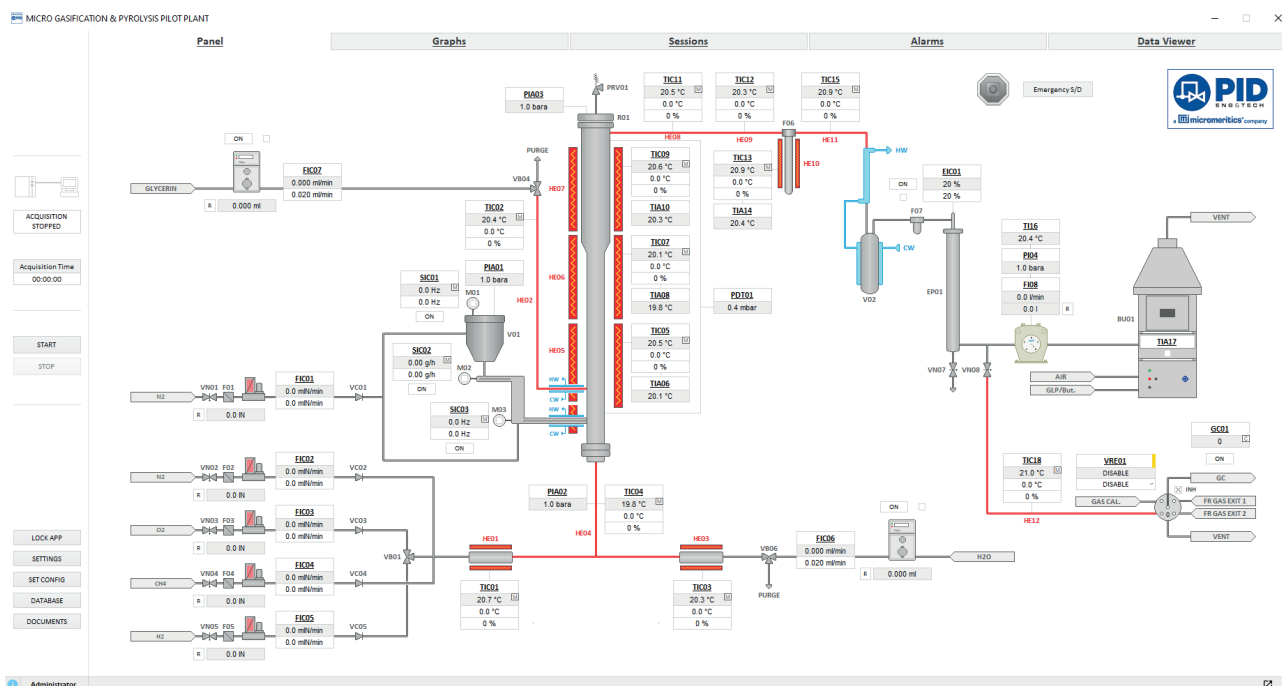
- paliwa stałe: 20–200 g/h
- paliwa gazowe: 10 dm³/min
- paliwa ciekłe

Wymiary reaktora:

- reaktor fluidalny: 20,96/596 mm
- freeboard: 40,94/214 mm

Temperatura pracy układu: 850 °C

Analiza produktów: produkty stałe, ciekłe i gazowe (chromatograf)



Rys. 2. Stanowisko do mikrozgazowania i pirolizy w złożu fluidalnym (Chmielniak et al. 2024)

Instalacja wyposażona jest w układ kontrolno-pomiarowy zapewniający m.in. analizę gazów oraz zbieranie danych, ich przetwarzanie i wizualizację procesową *online*. Stanowisko umożliwia wykonywanie kompleksowych badań i bilansowania procesów zgazowania i pirolizy paliw stałych i gazowych, w tym biomasy, paliw odpadowych (tworzywa sztuczne, RDF/SRF), metanu, biometanu i innych gazów procesowych (Chmielniak et al. 2024). Instalacja obejmuje również mikroreaktor katalityczny – unikalne stanowisko służące do badań wysokociśnieniowych reakcji katalitycznych w procesach konwersji cieczy i gazów, wyposażone w system ciągłego usuwania gazów i cieczy do badań procesów kinetyki reakcji i dezaktywacji katalizatora. Stanowisko pozwala na kompleksowe badanie procesów katalitycznych, ze szczególnym uwzględnieniem procesów hydrokrawingu, hydrorafinacji, izomeryzacji, utleniania, polimeryzacji, reformowania, syntezy FT oraz innych. Umożliwia pracę w temperaturach do 1200 °C i ciśnieniu do 100 barów.

2. Charakterystyka zintegrowanego systemu do produkcji wodoru z wody morskiej wraz z modułem energetycznym pozwalającym na jego wykorzystanie

W związku z rozwojem technologii wodorowych obejmujących produkcję zielonego wodoru ORLEN Petrobaltic zainicjował innowacyjny projekt badawczo-rozwojowy pt. „Opracowanie i rozwój zintegrowanego systemu produkcji wodoru z wody morskiej na platformie wiertniczej”, z udziałem Centrum Energetyki AGH oraz Wydziału Energetyki i Paliw AGH. Projekt odpowiada na kluczowe wyzwania transformacji energetycznej i gospodarki wodorowej, wspierając realizację Europejskiego Zielonego Ładu oraz Polskiej Strategii Wodorowej do roku 2030. Jego głównym celem jest przeprowadzenie badań dotyczących efektywności energetycznej

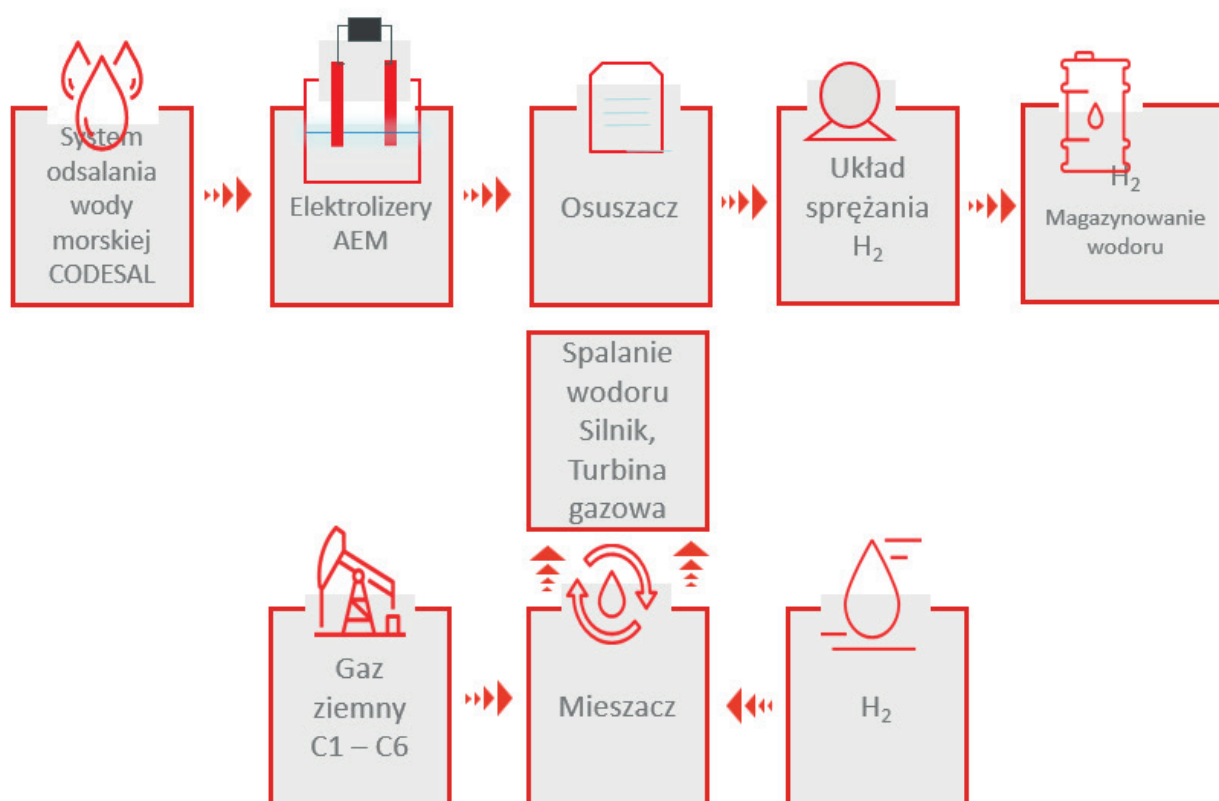
w warunkach operacyjnych zintegrowanego systemu do produkcji zielonego wodoru z wody morskiej. Zaprojektowany system stanowi zintegrowane rozwiązanie obejmujące wszystkie kluczowe etapy procesu produkcji, magazynowania oraz energetycznego wykorzystania wodoru. Jego konstrukcja umożliwia pełną niezależność operacyjną oraz elastyczność wobec różnych zastosowań przemysłowych i energetycznych.

W układzie produkcji wodoru uwzględniono moduł przygotowania wody procesowej obejmujący jej odsalanie i uzdatnianie do parametrów wymaganych przez elektrolizery. Wodór wytwarzany jest w elektrolizerach zasilanych wodą ultraczystą, a następnie trafia do zbiornika buforowego, w którym jest tymczasowo przechowywany przed dalszym wykorzystaniem. Kolejnym elementem jest układ magazynowania wodoru, który obejmuje instalację sprężania, system kompresorów, układ sterowania oraz zestaw wysokociśnieniowych zbiorników do bezpiecznego magazynowania gazu. Po stronie odbioru wodoru znajduje się system regulacji ciśnienia i rozdziału strumieni, który zapewnia właściwe parametry dostarczanego wodoru. Integralną częścią tego etapu są instalacje oczyszczania i osuszania wodoru oraz regulacyjno-pomiarowa odpowiedzialna za kontrolę jakości i ilości przesyłanego gazu.

Jednym z elementów systemu jest innowacyjny moduł odsalania CODESAL umożliwiający produkcję wody ultraczystej, integrujący zaawansowane technologie odsalania wody morskiej i zagęszczania powstałej solanki, które maksymalizują współczynnik odzysku (*recovery ratio*) oraz umożliwiają wdrożenie podejścia *zero liquid discharge* (ZLD) – czyli całkowitej eliminacji ciekłych odpadów.

Podstawowe elementy systemu CODESAL to:

- MNBF-CMF – układ flotacji i ultrafiltracji wspomagany generowanymi mikro- i nanopęcherzami,
- MNB-RO – instalacja odwróconej osmozy z generatorem nanopęcherzy,
- CODECO – układ niskotemperaturowego odsalania wyparnego,
- EDI – elektrodejonizator do uzdatniania wody,
- MNB-ZLD – układ ZLD umożliwiający odzysk soli w postaci stałej z zagęszczonej solanki.



Rys. 4. Zintegrowany system do produkcji wodoru z wody morskiej z modułem energetycznym pozwalającym na jego wykorzystanie na cele energetyczne



Rys. 5. Instalacja wodorowa wraz z elektrolizerem oraz układem magazynowania wodoru w zbiornikach kompozytowych (fot. Magdalena Dudek)

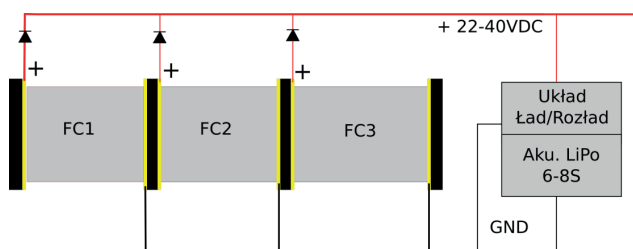
Wodór z elektrolizera jest tymczasowo magazynowany w wiązce zbiorników buforowych, a następnie sprężany pod wysokim ciśnieniem ok. 315 barów

i kierowany do kompozytowych zbiorników. W systemie *off-grid* wykorzystuje się go do zasilania ogniw paliwowych PEMFC.

3. Projektowanie prototypowych konstrukcji stosów ogniów paliwowych PEMFC stosowanych w lotnictwie

Jednym z głównych elementów łańcucha wodorowego są urządzenia wytwarzające energię elektryczną i ciepło. Ogniwa paliwowe to podstawowe generatory energii elektrycznej służące do pracy w skalowalnych rozproszonych systemach energetycznych. Mogą być stosowane w układach stacjonarnych lub transportowych (mobilnych). Kluczowym elementem rozwoju takich urządzeń są badania numeryczne modelowe dotyczące poszczególnych architektur połączenia elektrycznego pomiędzy pojedynczymi ogniwami paliwowymi PEMFC.

Pracownicy naukowo-dydaktyczni Wydziału Energetyki i Paliw AGH w Krakowie aktywnie uczestniczą w rozwoju technologii ogniów paliwowych dla bezzałogowych statków powietrznych. Zakres prac obejmuje projektowanie nowych konstrukcji stosów ogniów paliwowych PEMFC o zwiększonej sprawności i wydłużonym okresie bezawaryjnego użytkowania. Na Rys. 6 przedstawiono architekturę elektryczną stosu ogniów paliwowych PEMFC zbudowaną z trzech niezależnych modułów o mniejszej mocy, które są ze sobą połączone elektrycznie równolegle i stanowią jedną całość generatora z ogniwami paliwowymi PEMFC.



Rys. 6. Architektura elektryczna stosu ogniów paliwowych PEMFC o mocy 500 W złożonego z trzech segmentów

Stos ogniów paliwowych PEMFC połączony jest z pakietem baterii LiPo. Źródło zasilania składa się z redundantnego 3-modułowego stosu ogniów

paliwowych PEMFC, którego elementy są połączone elektrycznie w sposób równoległy. Hybrydowy generator posiada możliwość aktywnego doładowania baterii elektrochemicznych w locie (Dudek et al. 2013, 2021). Wartość naukowa i technologiczna tych prac została doceniona w kraju i zagranicą. Efektem opracowanych rozwiązań w zakresie rozproszonych napędów były nie tylko publikacje z listy JCR, ale także osiągnięcia techniczne prezentowane wspólnie z partnerem przemysłowym: XII Międzynarodowa Wystawa AIR FAIR (Bydgoszcz 2019), Statuetka AIR FAIR II stopnia za projekt wodorowy dla bezzałogowych statków powietrznych wraz ze stacją tankowania wodoru, Polska Nagroda Innowacyjności 2019 czy Orzeł Innowacji otrzymany w roku 2020. Na fotografiach przedstawiono badania eksploatacyjne drona na laboratoryjnym stanowisku tzw. hamowni silnikowej (Rys. 7) oraz w trakcie prób w locie (Rys. 8).

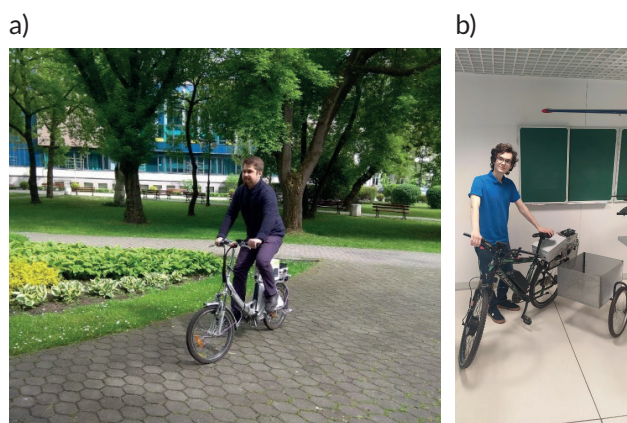


Rys. 7. Stanowisko hamowni silnikowej w trakcie badania siły ciągu drona (fot. Andrzej Raźniak)



Rys. 8. Dron w trakcie lotu testowego (fot. Andrzej Raźniak)

Opisane rozwiązania znajdują zastosowanie także do budowy elektrycznych jednostek napędowych zasilających np. rowery elektryczne. Na Rys. 9 przedstawiono fotografie wykonanych we współpracy z kołem naukowym FENEC prototypowych rowerów elektrycznych zasilanych wodorowo-tlenowymi ogniwami paliwowymi. Elektryczny rower miejski (Rys. 9a) jako główne źródło zasilania wykorzystuje stos ogniw paliwowych PEMFC, zaś w elektrycznym rowerze towarowym (Rys. 9b) stos ogniw paliwowych służy jako źródło pomocnicze odpowiedzialne za doładowanie baterii elektrochemicznej.



Rys. 9. Fotografie rowerów elektrycznych, których konstrukcje były opracowane przez pracowników naukowych Wydziału Energetyki i Paliw AGH we współpracy ze studentami koła Naukowego FENEC: a) elektryczny rower miejski; b) elektryczny rower towarowy (fot. Andrzej Raźniak)

4. Zaawansowane materiały dla stałotlenkowych ogniw paliwowych do wytwarzania energii

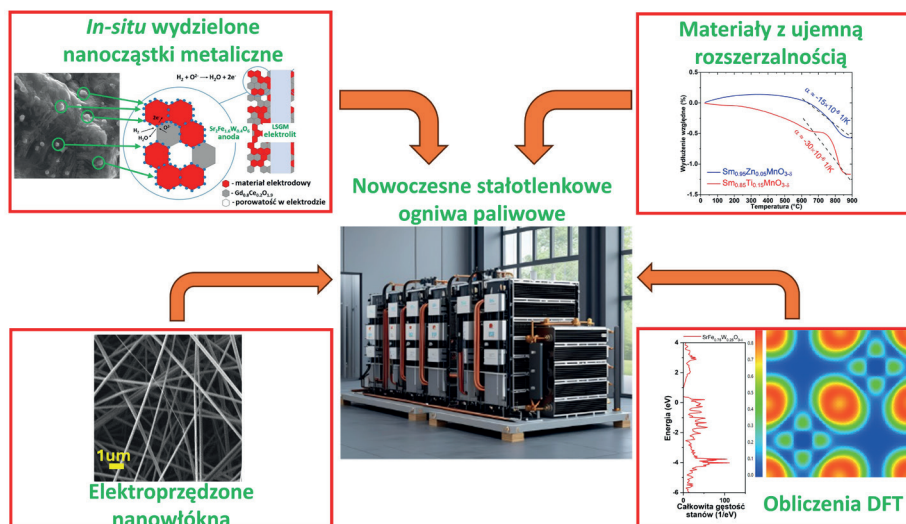
Stałotlenkowe ogniwo paliwowe składa się głównie z trzech elementów: anody, do której dostarczany jest wodór, katody, do której dostarczany jest tlen (np. z powietrza), oraz warstwy elektrolitu pomiędzy tymi elektrodami. W obecnych zastosowaniach oraz w literaturze naukowej materiały anodowe i elektrolitowe (m.in. Ni-YSZ oraz YSZ, GDC lub LSGM) są już w większości zbadane. W związku z tym obecne badania

technologii ogniw paliwowych skupiają się głównie na rozwoju materiałów katodowych. Najczęściej rozważanymi grupami materiałów elektrodowych są perowskity pojedyncze i podwójne typu ABO_3 i $AA'BB'O_6$, które można łatwo modyfikować, zmieniając i dostosowując pożądane parametry i właściwości strukturalne, termomechaniczne, elektryczne oraz elektrochemiczne. Aby zaprojektować odpowiedni materiał, można zastosować następujące metody:

- wydzielanie nanocząstek (*exsolution of nanoparticles*),
- zastosowanie materiałów z ujemnym współczynnikiem rozszerzalności termicznej (*negative thermal expansion coefficient materials*),
- modyfikacja mikrostruktury powierzchni z wykorzystaniem elektroprzędzonych nanowłókien (*electrospun nanofibers*),
- obliczenia kwantowo-mechaniczne z wykorzystaniem teorii funkcjonału gęstości (*DFT quantum-mechanical calculations*).

W dalszej części tekstu opisano każdą z wymienionych metod, a możliwości ich modyfikacji przedstawiono schematycznie na Rys. 10.

W perowskitach ABO_3 w podsieci A najczęściej stosuje się wybrane lantanowce lub Ca, Sr, Ba, a w podsieci B mniejsze kationy metali przejściowych, np. Mn, Fe, Co oraz Ni. W warunkach pracy elektrody paliwowej w SOFC niektóre tlenki mogą ulegać częściowemu rozkładowi. Proces ten, określany jako wydzielanie *in situ* (*in situ exsolution*), polega na dyfundowaniu kationów metali z podsieci B, z objętości materiału na jego powierzchnię, gdzie ulegają redukcji do stanu metalicznego. Zjawisko prowadzi do nukleacji i wzrostu zarodków krystalizacji, a w konsekwencji do powstania aktywnych nanokatalizatorów. Proces ten związany jest z powstawaniem wakancji tlenowych, które odgrywają kluczową rolę w przewodnictwie jonowym perowskitów. Mechanizm wydzielania jest regulowany przez wiele czynników, takich jak temperatura, atmosfera gazu otaczającego, niestechiometria kationów w podsieci A, przyłożone napięcie, a także naprężenia w strukturze materiału (Lach et al. 2025).



Rys. 10. Schematyczne przedstawienie możliwości modyfikacji strukturalnych i termomechanicznych do poprawy właściwości elektrochemicznych stałotlenkowych ogniw paliwowych. Rysunki na podstawie (Lach et al. 2023, 2025, Li et al. 2023, Rażnik et al. 2011, Winiarz et al. 2024, 2025, Zheng et al. 2023)

Zredukowane nanocząstki metali przyczyniają się do poprawy stabilności i przewodnictwa elektrycznego anody, wspierając przebieg reakcji utleniania wodoru i zwiększając odporność na osadzanie się węgla, co jest istotne w przypadku zasilania ogniw paliwowych paliwami węglowodorowymi. Utlenione nanokatalizatory zwiększają kinetykę reakcji redukcji tlenu na katodzie, przyczyniając się do poprawy sprawności elektrochemicznej ogniwa. Odwracalne rozpuszczanie i wydzielanie nanocząstek w matrycy perowskitowej pozwala na zwiększenie trwałości ogniwa poprzez ograniczenie aglomeracji i koalescencji nanocząstek, zapewniając długoterminową stabilność pracy elektrod (Chmielniak et al. 2020). Proces wydzielania *in situ* umożliwia jednoczesną poprawę właściwości materiałów katodowych i anodowych stosowanych w ogniwach stałotlenkowych, co czyni go szczególnie atrakcyjnym w kontekście symetrycznej konstrukcji ogniw (Lach et al. 2023, 2025, Zheng et al. 2023). Przykładem mogą być stabilne i elektrochemicznie aktywne perowskity $\text{Sr}_2\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) z wydzielonymi nanokatalizatorami Fe, umożliwiające osiągnięcie gęstości mocy 874 mW/cm^2 w temperaturze 850°C (Zheng et al. 2023). Kolejnym przykładem są tlenki $\text{Sm}_{0,9}\text{Ba}_{0,9}\text{Mn}_{1,8-x}\text{Fe}_x\text{Co}_{0,1}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_{6-\delta}$ ($x = 0; 0,45$ i $0,9$), w których przeprowadzono wydzielanie *in situ*

metalicznych nanocząstek stopu Co-Ni-Fe, co prowadzi do zwiększenia aktywności katalitycznej, przyczyniając się do poprawy wydajności ogniwa (Lach et al. 2023).

Jednym z głównych problemów uniemożliwiających komercyjne zastosowanie stałotlenkowych ogniw paliwowych na skalę światową jest ich stabilność długoczasowa. Jednak ostatnie lata badań kładą nacisk na polepszenie interfejsu katoda/elektrolit, tak aby jak najbardziej zniwelować różnice we współczynnikach rozszerzalności termicznej tych materiałów i wyeliminować potencjalne mechanizmy degradacji z tym związane, np. powstawanie pęknięć i niepożądanych naprężeń. W związku z tym użycie materiałów z ujemnym współczynnikiem rozszerzalności termicznej (*negative thermal expansion*, NTE) jako dodatek do wytworzonej katody umożliwia dostosowanie rozszerzalności z wybranym elektrolitem, zwiększając stabilność ogniwa. Najbardziej znanymi do tej pory materiałami NTE są perowskity $\text{Sm}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$ oraz NdMnO_3 , które wykazują ujemną rozszerzalność od ok. 400°C do ok. 900°C oraz dobre właściwości elektryczne. Z doniesień literaturowych wynika, że popularnym materiałem NTE jest perowskit $\text{Sm}_{0,85}\text{Zn}_{0,15}\text{MnO}_{3-\delta}$, który wykazuje ujemną rozszerzalność (od ok. 400°C do ok. 900°C) oraz dobre właściwości elektryczne.

Badania prowadzone w ostatnich latach skupiają się na optymalizacji syntezy takich materiałów, jednak aby sprawdzić, czy ujemną rozszerzalność wykazują także inne materiały z tej grupy, w podsieci A podstawiono inny metal ziem rzadkich, a w miejsce cynku zastosowano inny metal z grupy 3d, rozrzedzając wzór chemiczny do grupy $RE_{(1-x)}A_xMnO_{3-\delta}$, gdzie RE to metal ziemi rzadkiej, zaś A to metal 3d, $x \leq 0,3$. Zastosowanie takich materiałów jako dodatek (np. od 10% do 30% wagowo) do znanego materiału katodowego pozwala na osiągnięcie wyższych szczytowych gęstości mocy oraz na zmniejszenie rezystancji polaryzacyjnej. Co ciekawe, materiały z ujemną rozszerzalnością znajdują obecnie zastosowanie w wielu dziedzinach nauki, nie tylko w elektrochemii, oraz w technologii ogniwi paliwowych (Winiarz et al. 2025).

Oprócz optymalizacji składu chemicznego kluczowym czynnikiem wpływającym na właściwości elektrochemiczne materiału jest jego morfologia i mikrostruktura. Dzięki zastosowaniu techniki elektroprzędzenia można wytworzyć ceramiczne nanowłókna, które w porównaniu do tradycyjnych materiałów proszkowych charakteryzują się wyższą powierzchnią właściwą (Winiarz et al. 2024), co znacząco zwiększa granicę trzech faz (*triple phase boundary*, TPB) – miejsce, w którym zachodzą reakcje w ogniwie. Niższa temperatura syntezy sprzyja także formowaniu mniejszych ziaren oraz porowatej struktury zbliżonej do nanorurek, co może usprawniać transport gazów i przepływ ładunków elektrycznych. Dzięki tym zaletom ogniwa z elektrodami nanowłóknistymi osiągają wyższe parametry elektrochemiczne, a co za tym idzie – niższą rezystancję polaryzacyjną, która pozwala im pracować z taką samą wydajnością przy niższych temperaturach. Jak już wspomniano, obniżenie temperatury pracy stanowi jedno z głównych wyzwań w stałotlenkowych ogniwach paliwowych, więc opisana technologia może pomóc osiągnąć ten cel.

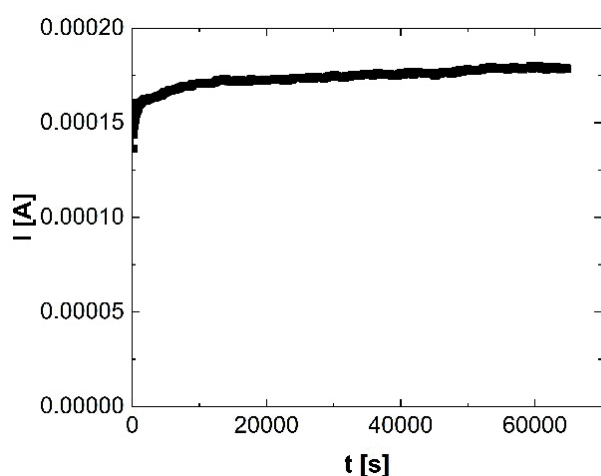
Projektowanie materiałów może być wspomagane dodatkowymi obliczeniami, które pozwalają na sprawdzenie i dopasowanie pożądanych właściwości fizykochemicznych. Dzięki kwantowomechanicznym metodom DFT (*density functional theory* – teoria

funkcjonału gęstości) możliwy jest dobór odpowiednich pierwiastków oraz tworzenie tzw. superkomórek umożliwiających uzyskanie pożądanej struktury krystalicznej. Superkomórki są to kilkukrotnie powielone komórki elementarne określonego materiału w trzech wymiarach przestrzennych. Dzięki temu z materiału wyjściowego, np. o strukturze perowskitu ABO_3 , można uzyskać komórkę $A_8B_8O_{24}$, która podlega łatwej modyfikacji poprzez celowane zastąpienie jednych kationów innymi. Czynniki takie jak optymalizacja geometrii komórki elementarnej, wyznaczenie gęstości stanów elektronowych, tworzenie mapy przestrzennej rozkładu gęstości ładunku elektronowego, energia tworzenia wakancji tlenowych oraz porównanie tych wyników pomiędzy wyselekcjonowanymi materiałami, umożliwiają wybranie odpowiedniego materiału katodowego o pożądanych właściwościach (Li et al. 2023, Zheng et al. 2023).

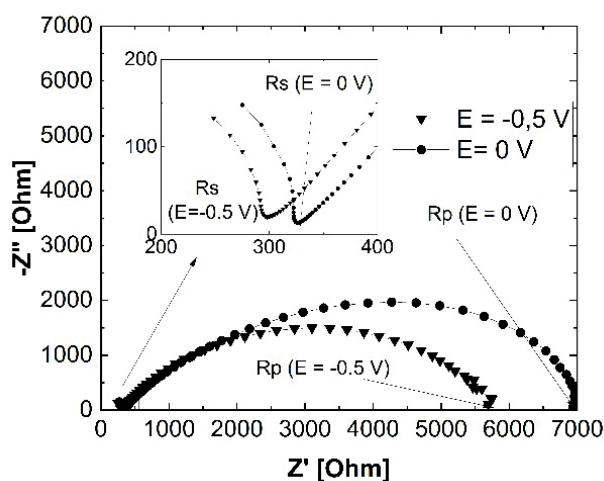
5. Badania procesów elektrodowych w ogniwach paliwowych ukierunkowanych na podwyższenie sprawności oraz niezawodności urządzeń

Obecnie sprawność elektryczna wodorowo-tlenowych ogniwi paliwowych wynosi od 40% do 65%. Jednym z głównych, a zarazem nie w pełni poznanych źródeł strat energetycznych, jest proces katodowej redukcji tlenu. Pracownicy naukowcy Wydziału Energetyki i Paliw AGH dysponują interdyscyplinarną wiedzą i zapleczem badawczym do badań kinetyki i mechanizmu elektrochemicznej redukcji tlenu oraz prac wspomagających identyfikację niepożądanych zjawisk zachodzących na powierzchni elektrolitu lub materiału katodowego pod wpływem zadanego obciążenia elektrycznego (Dudek et al. 2017, Raźniak et al. 2011). Przykładem wykorzystania opracowanych procedur, metod elektrochemicznych czy elektrod punktowych są badania dotyczące procesów migracji srebra oraz stabilności kompozytowych materiałów katodowych w ogniwach paliwowych SOFC.

Na Rys. 11 i 12 przedstawiono reprezentatywne wyniki badań dla układu $O_2 | Ag | 20GDC$ pod wpływem ujemnych polaryzacji. Użyto w nich punktowych elektrod metalicznych Ag, dla których znana jest powierzchnia bezpośredniego kontaktu materiału elektrody z elektrolitem, a także długość granicy kontaktu trzech faz (*three phase boundary*, TPB), na której zachodzi proces redukcji tlenu. Badania wykonano w temperaturze 700 °C dla wartości nadnapięcia ΔE od -0,1 V do -0,5 V.



Rys. 11. Krzywa chronoamperometryczna I-t, zarejestrowana dla punktowej elektrody Ag w temperaturze $T = 700$ °C, w atmosferze 10% tlenu w argonie podczas 18 h polaryzacji napięciem katodowym $E = -0,5$ V



Rys. 12. Wykres Nyquista zarejestrowany dla badanego układu $O_2 | Ag | 20GDC$ w temperaturze 700 °C. Badania EIS odnoszą się do warunków przedstawionych na Rys. 11

Na podstawie Rys. 11 i 12 można stwierdzić, że zastosowanie punktowych elektrod metalicznych pozwala na przeprowadzenie szeregu badań elektrochemicznych umożliwiających identyfikację nieznanych dotąd zjawisk zachodzących na powierzchni materiałów katodowych lub elektrolitycznych w ogniwach paliwowych SOFC. Rys. 11 ilustruje zjawisko wzrostu natężenia prądu w czasie w półogniwie $O_2 | Ag | 20GDC$ na skutek długotrwałej pracy pod obciążeniem elektrycznym. Przyczyną wzrostu natężenia prądu jest poszerzenie strefy bezpośredniego kontaktu pomiędzy elektrodą a elektrolitem w wyniku pracy pod obciążeniem elektrycznym. Potwierdzeniem tego zjawiska są również badania wykonane metodą elektrochemicznej spektroskopii EIS przedstawione na Rys. 12, gdzie na wykresach Nyquista widoczne jest zmniejszanie się oporu polaryzacyjnego R_p pod wpływem długoterminowej polaryzacji. Wyniki tych badań pozwoliły na wyjaśnienie zagadnień związanych z migracją srebra oraz ograniczoną stabilnością kompozytowych materiałów elektrodowych w ogniwach paliwowych (Mosiątek et al. 2020, Sultan et al. 2024).

6. Oferta badawcza w zakresie gospodarki wodorowej

Autorzy tego opracowania wykazują interdyscyplinarne podejście do rozwiązywania naukowych i technologicznych problemów z zakresu gospodarki wodorowej. Oferta badawcza jednostki skierowana do podmiotów otoczenia gospodarczego, innych ośrodków naukowych czy jednostek administracyjnych różnego szczebla obejmuje następujące przykładowe tematy:

- badania i bilansowanie procesów zgazowania i pirolizy paliw stałych i odpadów, w tym biomasy, węgla, tworzyw sztucznych i innych odpadów palnych typu RDF;
- badania konwersji paliw gazowych do wodoru;
- badania kinetyki reakcji zgazowania i pirolizy;

- modelowanie procesów konwersji paliw stałych i gazowych oraz procesów separacji CO₂ z gazów przemysłowych z wykorzystaniem symulatora procesów ChemCAD;
- badania efektywności energetycznej systemów poligeneracyjnych zawierających moduły produkcji oczyszczonej wody z wody morskiej (odsalanie), wykorzystania tej wody do produkcji wodoru, a następnie gazowego wodoru do wytwarzania energii elektrycznej i ciepła;
- badania procesów wytwarzania wodoru metodą elektrolizy (elektrolizery PEMFC, SOFC);
- opracowanie specjalnych konstrukcji ogniw paliwowych PEMFC do zastosowania w systemach rozproszonych lub jednostkach elektrycznych małej mocy dla dronów, rowerów lub innych pojazdów elektrycznych;
- hybrydowe stacje ładowania pojazdów elektrycznych lub wodorowych małej mocy;
- interdyscyplinarne zagadnienia modelowania materiałów dla ogniw paliwowych PEMFC i SOFC;
- otrzymywanie i charakterystyka właściwości fizykochemicznych materiałów dla ogniw paliwowych SOFCs czy elektrolizerów SOEs;
- badania elektrochemiczne pojedynczych ogniw paliwowych lub stosów ogniw paliwowych PEMFC lub SOFCs.

7. Podsumowanie

Podjęta w artykule problematyka rozwoju łańcucha wodorowego wymaga prowadzenia interdyscyplinarnych badań B+R we współpracy z przemysłem oraz innymi ośrodkami naukowymi z kraju i zagranicy. Przedstawione zagadnienia dotyczące rozwiązywania różnorodnych problemów związanych z wytwarzaniem, magazynowaniem czy wykorzystaniem wodoru w różnych obszarach otwierają szerokie możliwości prowadzenia prac B+R dla wielu nowych gałęzi przemysłu. Bogate doświadczenie zdobyte przez zespół z partnerami z kraju i świata dowodzi wysokiego poziomu innowacyjności prowadzonych prac.

Bibliografia:

- Calay R.K. (2016), *Fuel Cell Applications*, [w:] E. Drioli, L. Giorno (red.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer Berlin, Heidelberg: 836–837.
- Chmielniak T.J., Chmielniak T.M. (2020), *Energetyka wodorowa*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- Chmielniak T., Iluk T., Stępień L., Billig T., Ściążko M. (2024), *Production of Hydrogen from Biomass with Negative CO₂ Emissions Using a Commercial-Scale Fluidized Bed Gasifier*, „Energies” 17 (22): 5591.
- Dudek M., Tomczyk P., Wygonik P., Korkosz M., Bogusz P., Lis B. (2013), *Hybrid Fuel Cell – Battery System as a Main Power Unit for Small Unmanned Aerial Vehicles (UAV)*, „International Journal of Electrochemical Science” 8 (6): 8442–8463.
- Dudek M., Raźniak A., Lis B., Rapacz-Kmita A., Gajek M., Ziąbka M., Śliwa K., Adamczyk B. (2017), *Analysis of Electrochemical Oxygen Reduction Phenomena in a Phase Boundary Between the Point Oxide Cathode and Solid Oxide Electrolyte*, „Ceramic Materials” 69 (2): 107–114.
- Dudek M., Lis B., Raźniak A., Krauz M., Kawalec M. (2021), *Selected Aspects of Designing Modular PEMFC Stacks as Power Sources for Unmanned Aerial Vehicles*, „Applied Sciences” 11 (2): 675.
- Fathabadi H. (2019) *Combining a Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) Stack with a Li-ion Battery to Supply the Power Needs of a Hybrid Electric Vehicle*, „Renewable Energy” 130: 714–724.
- Lach J., Zheng K., Gogacz M., Czaja P., Brzoza-Kos A. (2023) *Electrospun Nanofiber Electrodes with in Situ Exsolved Nanocatalysts for Symmetrical SOCs*, „ECS Transactions” 111 (6): 1025–1034.
- Lach J., Gogacz M., Winiarz P., Ling Y., Zhou M., Zheng K. (2025), *A Review of Nanofiber Electrodes and the In Situ Exsolution of Nanoparticles for Solid Oxide Cells*, „Materials” 18 (6): 1272.
- Li K., Świerczek K., Winiarz P., Brzoza-Kos A., Stępień A., Du Z., Zhang Y., Zheng K., Cichy K., Niemczyk A., Naumovich Y. (2023), *Unveiling the Electrocatalytic Activity of the GdBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Cu_xO_{5+δ} (x ≥ 1) Oxygen Electrodes for Solid Oxide Cells*, „ACS Applied Materials & Interfaces” 15 (33): 39578–39593.
- Mosiątek M., Socha R.P., Bożek B., Wilgocka-Ślęzak D., Bielańska E., Kežionis A., Šalkus T., Kazakevičius E., Orliukas A.F., Dziubaniuk M. et al. (2020), *Changes in Properties of Scandia-Stabilised Ceria-Doped Zirconia Ceramics Caused by Silver Migration in the Electric Field*, „Electrochimica Acta” 338: 135866.
- Raźniak A., Dudek M., Tomczyk P. (2011), *Reduction of Oxygen at the Interface Solid Oxide Electrolyte and Au, Solid Oxide Electrolyte = YSZ and GDC: Autocatalysis or Artifact?*, „Catalysis Today” 176 (1): 41–47.
- Sobolewski A., Chmielniak T., Bigda J., Billig T., Fryza R., Popowicz J. (2022), *Closing of Carbon Cycle by Waste Gasification for Circular Economy Implementation in Poland*, „Energies” 15 (14): 4983.
- Sultan A., Hanif M.B., Khan M.Z., Zheng K., Dudek M., Napruszewska B.D., Lasocha W., Nowak P., Motola M. (2024), *A Critical Investigation of the Effect of Silver Migration at the Silver | Alumina Scandia Doped Zirconia Electrolyte Interface in Solid Oxide Fuel Cell Conditions*, „Ceramics International” 50 (21): 42656–42667.
- Szteklér K., Kalawa W., Bujok T., Boruta P., Radomska E., Mika Ł., Mlonka-Mędrala A., Nowak W., Słoma J., Wójcikowski A., Alyousef Y.M., Daher N.H., Pawlak D., Widuch A. (2024), *Hybrid Desalination System for Baltic Sea Water: A Preliminary Study*, „Desalination” 574: 117269.
- Winiarz P., Sroczek E.A., Brzoza-Kos A., Czaja P., Kapusta K., Świerczek K. (2024), *SmBa_{0.5}Sr_{0.5}CoCuO_{5+δ} and Sm_{0.5}Ba_{0.25}Co_{0.25}Cu_{0.5}O_{3-δ} Oxygen Electrode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: Crystal Structure and Morphology Influence on the Electrocatalytic Activity*, „Acta Materialia” 277: 120186.

Winiarz P., Sultan A., Ling Y., Zheng K. (2025), *Negative Thermal Expansion Coefficient Materials: From Basics to Applications, Recent Advances in Solid Oxide Cells and Future Perspectives*, „Sustainable Materials Technologies” 45: e01442.

Zheng K., Lach J., Czaja P., Gogacz M., Czach P., Brzoza-Kos A., Winiarz P., Luo J., (2023), *Designing High-Performance Quasi-Symmetrical Solid Oxide Cells with a Facile Chemical Modification Strategy for $\text{Sr}_{2-x}\text{Fe}_{2-x}\text{W}_x\text{O}_{6-5}$ Ferrites Electrodes with in situ Exsolution of Nanoparticles*, „Journal of Power Sources” 587: 233707.

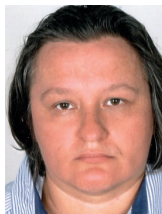
The hydrogen economy as a segment of distributed energy development

Abstract: The article presents current topics in the development chain of the hydrogen economy and highlights the R&D initiatives of researchers from the Faculty of Energy and Fuels and the Energy Center of the AGH University of Krakow. The main research trends presented in the article concern the following topics: i) the production of low-emission hydrogen from natural gas, biomass and water electrolysis, ii) the storage and use of hydrogen to generate electricity and heat in engines, gas turbines or fuel cells, iii) interdisciplinary issues of developing new materials or diagnostic methods for electrochemical devices. This study was prepared on the basis of the authors' experience in carrying out numerous R&D projects, also in cooperation with domestic and foreign industry or in international scientific cooperation. The article also presents selected research stations and devices intended for conducting interdisciplinary research in the field of hydrogen.

Keywords: hydrogen economy, distributed energy, methane pyrolysis, biomass gasification, water desalination, fuel cells, electrical drive units, fuel cell materials, nanotechnology

dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. AGH

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza
Wydział Energetyki i Paliw
potoczek@agh.edu.pl



Autorzy poszczególnych części:

1. Charakterystyka procesów wytwarzania wodoru metodami zgazowania biomasy oraz pirolizy metanu

dr hab. inż. Tomasz Chmielniak, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH

2. Charakterystyka zintegrowanego systemu do produkcji wodoru z wody morskiej wraz z modułem energetycznym pozwalającym na jego wykorzystanie

prof. dr inż. Wojciech Nowak,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr hab. inż. Andrzej Gołdasz, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr hab. inż. Łukasz Mika, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH

dr inż. Ewelina Radomska,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr hab. inż. Karol Sztékler, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Piotr Boruta,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Tomasz Bujok,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Wojciech Kalawa,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Łukasz Lis,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Rafał Naperty,
ORLEN Petrobaltic SA
Artur Wójcikowski,
ORLEN Petrobaltic SA
Katarzyna Zasada-Chruścińska,
ORLEN Petrobaltic SA

3. Projektowanie prototypowych konstrukcji stosów ogniwo paliwowych PEMFC stosowanych w lotnictwie

dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr inż. Andrzej Raźniak,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr inż. Anita Zych,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Bartosz Adamczyk,
Wydział Energetyki i Paliw AGH

4. Zaawansowane materiały dla stałotlenkowych ogniwo paliwowych do wytwarzania energii

dr hab. inż. Kun Zheng, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr inż. Piotr Winiarz,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Michał Gogacz,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Jakub Lach,
Wydział Energetyki i Paliw AGH

5. Badania procesów elektrodowych w ogniwoch paliwowych ukierunkowanych na podwyższenie sprawności oraz niezawodności urządzeń

dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr inż. Andrzej Raźniak,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
dr inż. Anita Zych,
Wydział Energetyki i Paliw AGH
Bartosz Adamczyk,
Wydział Energetyki i Paliw AGH

6. Oferta badawcza w zakresie gospodarki wodorowej

dr hab. inż. Magdalena Dudek, prof. AGH,
Wydział Energetyki i Paliw AGH