

Zielony wodór. Krótka monografia.

Cz. IV**. Badania naukowe i prace rozwojowe

DOI: 10.15199/62.2023.10.1

A review, with 90 refs., of research and development projects in the area of green H₂ manufg. (water electrolysis, waste gasification) and its practical use (fuel cells, H₂ storage).

Keywords: green hydrogen, research project, academic studies, development, industrial implementation

Dokonano przeglądu prac badawczych i rozwojowych prowadzonych w różnych ośrodkach naukowych w obszarze wytwarzania zielonego wodoru (elektroliza wody, zgazowanie odpadów) i jego praktycznego wykorzystania (ogniwa paliwowe, magazynowanie wodoru).

Słowa kluczowe: zielony wodór, projekty badawcze, badania podstawowe, badania rozwojowe, wdrażanie przemysłowe

Trwa fascynacja zielonym wodorem, wytwarzanym z zachowaniem zasad zrównoważonego rozwoju. Aby transformacja wodorowa była opłacalna z punktu widzenia ekologii i niezależności energetycznej, należy obniżyć koszty jego wytwarzania i zmaksymalizować produkcję. Niestety, zielone technologie są jeszcze drogie. Dlatego też na całym świecie prowadzone są intensywne prace badawcze nad rozwojem technologii produkcji i wykorzystania zielonego wodoru. Istnieje wiele istotnych przeszkód, które muszą zostać pokonane, zanim wodór stanie się opłacalnym źródłem energii na dużą skalę. Od stopnia, w jakim wyzwania te zostaną spełnione zależy los gospodarki wodorowej^{2,3)}.

Pierwszym wyzwaniem jest pozyskiwanie energii z odnawialnych źródeł do prowadzenia procesów bezemisyjnego wytwarzania zielonego wodoru. Taki warunek spełnia energia pozyskiwana z wiatru,

z płynącej wody i ze Słońca, a także energia pozyskiwana z opadów przemysłowych i komunalnych. Techniki pozyskiwania energii z tych źródeł są już dojrzałe i nie budzą szerszego zainteresowania badaczy.

Zielony wodór jest zarówno surowcem dla przemysłu chemicznego, jak i nośnikiem energii dla sektora transportu samochodowego, morskiego i lotniczego oraz dla hutnictwa i przemysłu cementowego. Brak odpowiedniej infrastruktury do produkcji, dystrybucji i bezpiecznego magazynowania zielonego wodoru na odpowiednio dużą skalę powoduje, że obecnie ponad połowa zawartej w nim energii jest tracona. Wielu ekspertów bardzo pesymistycznie wyraża się o perspektywach rozwoju gospodarki wodorowej, gdyż potrzebne są nowe efektywne procesy produkcyjne, nowe pomysły na rozwiązanie problemów jego transportu i magazynowania, a także potrzebne będą pieniądze na znaczne inwestycje procesowe i infrastrukturalne.

Pierwsze oznaki są pozytywne, ponieważ wiele wiodących gospodarek świata (UE⁴⁾, USA⁵⁾, Chiny⁶⁾, Wlk. Brytania⁷⁾, Japonia⁸⁾) opracowało „strategie wodorowe” i przeznaczyło znaczne kwoty na wsparcie projektów związanych z zielonym wodorem. I tak np. kraje europejskie zadeklarowały łącznie ponad 30 mld euro na finansowanie projektów wodorowych do 2030 r. W ogłoszonym w ub. r. planie RePower EU⁴⁾ Komisja Europejska wyznaczyła cel w postaci 10 mln t zielonego wodoru, które mają zostać wyprodukowane w UE do 2030 r., i kolejnych 10 mln t, które mają w tym okresie zostać zaimportowane (z bliżej nieokreślonego kierunku) do wykorzystania przez przemysł europejski. Zachęty rządowe są tu szczególnie ważne dla wspierania popytu, ponieważ większość jego odbiorców nie

jest przygotowana na produkcję zielonej stali i zielonego cementu.

W USA administracja federalna wsparła w czerwcu br. narodową strategię wodorową kwotą 8 mld USD i oczekuje, że do 2030 r. na rynku znajdzie się 10 mln t zielonego wodoru. W Wlk. Brytanii już od 2021 r. obowiązuje narodowa strategia wodorowa^{7,9)}. W kwietniu br. podjęto tam decyzje o wspieraniu produkcji zielonego wodoru od 2023 r., przy wykorzystaniu „modelu wsparcia zmiennej ceny premium”, który zapewnia dotację w wysokości różnicy między „ceną wykonania” odzwierciedlającą koszt produkcji wodoru a „ceną referencyjną” odzwierciedlającą wartość rynkową wodoru.

W Polsce strategia wodorowa do 2030 r. z perspektywą do 2040 r. została przyjęta uchwałą nr 149 Rady Ministrów RP¹⁰⁾ z 2 listopada 2021 r. i opublikowana pod koniec 2021 r. Nie zakładała ona zbyt ambitnych celów, gdyż przewidziano w niej zainstalowanie mocy 50 MW w wytwórniach niskoemisyjnego wodoru do 2025 r. W kwietniu br. Komisja Europejska wyraziła zgodę na dofinansowanie przez państwo spółki Lotos Green H₂, zajmującej się rozwojem technologii wodorowych, kwotą 158 mln euro. Pieniądze zostaną przeznaczone na zakup elektrolizera do produkcji wodoru o mocy 100 MW, a także na budowę elektrowni fotowoltaicznej o mocy 50 MW i magazynu energii o pojemności 20 MWh. Elektrolizer ma zostać uruchomiony w 2027 r. i produkować zielony wodór w ilości 13,6 tys. t/r na terenie rafinerii w Gdańsku¹¹⁾. Również Narodowe Centrum Badań i Rozwoju rozpiło konkurs na „Technologie wytwarzania i wykorzystania wodoru” na kwotę 141,2 mln zł, którego rozstrzygnięcie się opóźnia¹²⁾. Nabór

* Adres do korespondencji:
e-mail: polaczekjerzy@o2.pl

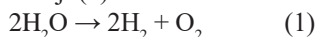
** Part 3/Cz. III¹⁾

wniosków o dofinansowanie w konkursie „IPCEI wodorowy” (*important projects of common European interest*) rozpoczął się 15 marca 2023 r. i trwał do 30 czerwca 2023 r. Budżet konkursu wyniósł 741 mln zł i miał zostać przeznaczony na realizację projektów wpisujących się w obszar technologii i systemów wodorowych. Dofinansowanie mogły uzyskać projekty dotyczące produkcji zielonego wodoru, ogniw paliwowych, magazynowania, transportu i dystrybucji wodoru oraz zastosowania przez użytkowników końcowych, w szczególności w sektorze mobilności. Niestety, w konkursie złożono tylko 2 (!) wnioski na kwotę ponad 111 mln zł. Ocena tych wniosków miała trwać 60 dni, ale już wiadomo, że uległa ona opóźnieniu¹³⁾.

Zielony wodór to ekscytujący obszar badań i można mieć nadzieję, że w skali światowej nie zabraknie środków na ich finansowanie. Przegląd prowadzonych obecnie prac badawczych i rozwojowych jest przedmiotem prezentowanego studium.

Wytwarzanie wodoru przez rozkład wody

Woda jest łatwo dostępnym i odnawialnym surowcem do produkcji wodoru, który powstaje w reakcji (1):



Reakcja ta jest silnie endotermiczna (−432 kJ/mol) i energia niezbędna do jej przeprowadzenia może być doprowadzona w postaci ciepła (termoliza), promieniowania świetlnego (fotoliza) lub prądu elektrycznego (elektroliza). Najszersze zainteresowanie budzi elektroliza, określaną w literaturze anglojęzycznej jako elektrochemiczne „utlenianie wody” (*water oxidation*), przebiegające wg równań (2) i (3):



Elektroliza wody umożliwia uzyskanie wodoru o bardzo dużej czystości. Niestety jej sprawność energetyczna jest niewielka.

Znaczny wysiłek badawczy od wielu lat kierowany był na zwiększenie sprawności procesu elektrolizy, przede wszystkim poprzez doskonalenie konstrukcji elektrolizerów¹⁴⁾ oraz dobór rodzaju stosowanych elektrolitów¹⁵⁾. Dotyczyło to zarówno elektrolizerów alkalicznych, w których katoda i anoda znajdują się w wodzie z dodatkiem kwasu lub zasady (H_2SO_4 , KOH , NaOH), a między elektrodami umieszczony jest

przewodzący jony separator, zazwyczaj porowaty materiał nasycony elektrolitem, jak i elektrolizerów z polimerową membraną protonowymienną PEM (*proton-exchange membrane*), w których wykorzystuje się tylko zdejonizowaną wodę, a elektrolitem jest stały polimer. Opracowano też wysokotemperaturowe elektrolizery pary wodnej, w których elektroliza odbywa się zazwyczaj w temp. 750–950°C, dzięki czemu zużycie energii elektrycznej jest mniejsze o ok. 35% w porównaniu z elektrolizą prowadzoną w niskiej temperaturze. To stosunkowo nowa technologia, wymagająca jeszcze wielu badań, aby jej wykorzystanie mogło stać się opłacalne.

Obecnie problematyka badawcza w zakresie elektrolizy wody koncentruje się na wykorzystaniu elektrokatalizatorów jako elektrod, fotoelektrokatalizatorów jako fotoanod oraz na poprawie warunków odbioru produktów elektrolizy.

Elektrokatalizatory

Elektrokatalizatory wpływają na energię aktywacji elektrochemicznej reakcji rozkładu wody, zmieniają potencjał, przy którym zachodzi ta reakcja i ułatwiają oddziaływania chemiczne zachodzące na powierzchni elektrody. Ważna jest też selektywność elektrokatalizatorów, polegająca na preferencyjnym ich oddziaływaniu na substraty reakcji. W szczególności elektrokatalizator powinien być tak dobrany, aby w reakcji utleniania tworzył się cząsteczkowy tlen, a nie nadtlenek wodoru.

Badania w zakresie elektrokatalizatorów prowadzone są na całym świecie. Turcyccy naukowcy z Çukurova University (Adana) oraz z Osmaniye Korkut Ata University¹⁶⁾ dotowali nanocząstkami CoW i CoIr pokryte nikiem elektrody grafitowe. Porównanie otrzymanych elektrod C/Ni, C/NiCoW i C/NiCoIr wykazało, że elektroda C/NiCoIr pracowała pod najniższym nad napięciem w 1 M roztworze wodorotlenku potasu w 298 K.

Koreańscy naukowcy¹⁷⁾ z Korea Institute of Energy Research oraz University of Science and Technology, Daejeon, przeprowadzili syntezę elektrokatalizatora, osadzając iryd(IV) (10–60%) na węglu boru, który zastosowany w elektrolizerze z membraną protonowymienną PEM wykazywał wysoką aktywność reakcji OER (*oxygen evolution reaction*), zapewniając natężenie prądu 1,0 A/cm² przy 1,61 V. Optymal-

na zawartość irydu wynosiła 40% mas. (0,5 mg/cm²).

Zespół chińskich naukowców¹⁸⁾ z Soochow University, Jiangsu, oraz Macau University of Science and Technology, opracował dwuwymiarowy rutenowo-irydowy elektrokatalizator o wzorze $\text{Ru}_{0,5}\text{Ir}_{0,5}\text{O}_2$, który umożliwiał uzyskanie gęstości prądu 10 mA/cm² przy nad napięciu 151 mV i stabilność przez prawie 620 h pracy. Znacznie przewyższał on swą aktywnością w reakcji OER handlowe elektrokatalizatory IrO_2/C i RuO_2/C . Inni chińscy naukowcy (Shandong University)¹⁹⁾ również przygotowali skuteczny elektrokatalizator rozkładu wody. To dotowany azotem selenek niklu osadzony na nanoarkuszach węglowych N-NiSe₂/CP, który przy nad napięciu 320 mV umożliwiał osiągnięcie gęstości prądu 10 mA/cm² po czasie działania 8 h.

Podobny elektrokatalizator opracowali irańscy naukowcy²⁰⁾ z Isfahan University of Technology, którzy tlenki irydu i ruteny osadzili na elektrochemicznie wytworzonych nanorurkach TiO_2 TNT (*titania nanotubes*). W elektrokatalizatorze tym ($\text{IrRuO}_3/\text{TNT}$), o średnicy ziaren 3,77 nm, optymalny atomowy stosunek Ir:Ru wyniósł 60:40. Opracowany elektrokatalizator został z powodzeniem wykorzystany w elektrolizerze PEM.

Międzynarodowy zespół naukowców²¹⁾ z Arabii Saudyjskiej (Taif University, Al-Baha University), Egiptu (National Research Centre, Kair) oraz Francji (Université Valenciennes, Lille) opracował dotowany nanocząstkami TiO_2 bimetaliczny Gd/Nd elektrokatalizator (stosunek molowy Gd:Nd 0,5–6,0) o wielkości krystalitów 10 nm, wykorzystywany jako materiał katodowy. Umożliwił on uzyskiwanie gęstości prądu równej 0,72 mA/cm² przy potencjale 22 mV.

Fotoelektrokatalizatory

Wytwarzanie zielonego wodoru przez elektrolizę jest w zasadzie procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie konieczne jest uzyskanie prądu elektrycznego, najczęściej na farmie słonecznej, a następnie wykorzystanie tego prądu do zasilania elektrolizera. Fotoelektrokatalizatory umożliwiają uproszczenie tego schematu i wytwarzanie wodoru w procesie jednoetapowym, w którym woda ulega fotoelektrolizie w obecności odpowiedniego fotoelektrokatalizatora. Nad rozkładem katalitycznym wody na gazowy wodór

i tlen z wykorzystaniem energii słonecznej w ogniwach fotoelektrochemicznych PEC (*photoelectrochemical cell*) pracuje kilka dużych międzynarodowych zespołów.

W dwóch takich zespołach wiodącą rolę odgrywają polscy naukowcy. W jednym z tych zespołów pracują naukowcy z Polski (Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa, Politechnika Warszawska, Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki z Sieci Łukasiewicz, Uniwersytet Jagielloński, Kraków), Niemiec (RWTH Aachen University, University of Wuppertal), Szwecji (Stockholm University), Austrii (ACT Research GmbH, Wiener Neustadt) oraz USA (University of Arkansas)^{22, 23}. W swoim reaktorze do produkcji wodoru wykorzystali oni półprzewodzącą trójwymiarową makroporowatą fotoanodę, opartą na czwartorzędowym oksyazotku o wzorze CaTaO_2N , osadzonym chemicznie na podłożu $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$, która zapewniała przepuszczalność światła widzialnego powyżej 60% i dużą sprawność energetyczną jego wykorzystania. W reaktorze tym gęstość fotoprądu równą $0,21 \text{ mA}/\text{cm}^2$ osiągnięto przy niskim potencjale ($0,4 \text{ V vs. RHE}$)

Naukowcy z Wojskowej Akademii Technicznej koordynują również działanie innego polsko-niemieckiego zespołu (WAT, Warszawa, Uniwersytet Jagielloński, Kraków, Humboldt-Universität zu Berlin, Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie GmbH)²⁴⁻²⁷. Opracowany przez nich fotoelektrokatalizator to wypełnione złotymi nanodrutami AuNW (*nanowires*) nanorurki tlenku tytanu TNT o strukturze rdzeń-powłoka (*core-shell*), stanowiące absorber światła. Fotokatalizator ten został zastosowany w postaci membrany fotoreaktora. Badaniom poddano mikrostrukturę tej membrany oraz morfologię jej powierzchni. Katalizator wykazał 4-krotnie większą aktywność katalityczną niż zastosowana w celach porównawczych membrana TNT-Ti otrzymana metodą anodyzacji. W przypadku naświetlania promieniami nadfioletowymi gęstość prądu wytwarzanego na fotoanodzie wynosiła $8 \text{ mA}/\text{cm}^2$ pod napięciem $1,65 \text{ V}$, a sprawność energetyczna układu wynosiła 35%. Układ ten charakteryzował się dużą stabilnością. Po przechowywaniu go w powietrzu przez 1 miesiąc nie zaobserwowano spadku sprawności układu.

Greccy naukowcy z Aristotle University of Thessaloniki, University of Crete, International Hellenic University (Kavala)

oraz Institute of Electronic Structure and Laser (Heraklion)²⁸ przygotowali nikielowe Ni(II) fotoelektrokatalizatory oparte na mononuklearnych kompleksach o wzorach $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N}}\text{S})_3]$ i $[\text{Ni}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{L}^{\text{N}}\text{S})_2]$ oraz na heksanuklearnym kompleksie $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{N}}\text{S})_6]$. W kompleksach tych $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ oznacza diiminę, a $\text{L}^{\text{N}}\text{S}$ heterocykliczny tioamidany z różnymi podstawnikami. Kompleksy te były aktywowane N-dotowanymi kropkami węglowymi. Najbardziej aktywny okazał się kompleks heksanuklearny o silnych właściwościach elektronodonorowych (TON powyżej 1550). Podobne fotoelektrokatalizatory badali włoscy naukowcy z University of Trento oraz University of Catania²⁹ z wykorzystaniem metody spektroskopii fotoelektronowej.

Bardzo intensywne prace badawcze prowadzone są w Chinach. Naukowcy z Nankai University³⁰, Tianjin, osadzili kompleksowy związek $[\text{NdCo}_3(\text{btp}-3\text{H})_2(\text{Ac})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot (\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ na wanadanie bizmutu BiVO_4 i otrzymaną fotoanodę $\text{BiVO}_4/\text{NdCo}_3$ wykorzystali do fotoelektrochemicznego rozkładu wody przy gęstości prądu $2,25 \text{ mA}/\text{cm}^2$ przy potencjale $1,23 \text{ V vs. RHE}$ i naświetlaniu $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$.

Fotoanodę z wanadanu bizmutu BVO zmodyfikowali również naukowcy z Shanxi Normal University, Xi'an, oraz Chińskiej Akademii Nauk w Dalian³¹ przez magnetronowy natrysk nikielu oraz elektrochemiczne osadzenie nanowarstwy LDH (*layered double hydroxides*) wodorotlenków Ni i Fe. Na takiej fotoanodzie (NiFe-LDH) BiVO_4 osiągnęto gęstość fotoprądu $4,50 \text{ mA}/\text{cm}^2$, 2,4-krotnie większą niż w przypadku niemodyfikowanej fotoanody z wanadanu bizmutu. Naukowcy z Chińskiej Akademii Nauk z Dalian³² dokonali również analizy tworzenia się fotochemicznie generowanych ładunków na modyfikowanych fotoanodach.

Naukowcy z University of Electronic Science and Technology of China³³, Chengdu, wykorzystali cienkie warstwy siarczku antymonu(III) jako anizotropowego materiału półprzewodnikowego do przygotowania PEC do rozkładu wody. Warstwy te wytwarzano przez siarkowanie bimetalicznego prekursora Ag/Sb. Stwierdzono, że istotną rolę odgrywa tu orientacja kryształów Sb_2S_3 . Bardziej korzystna okazała się orientacja $[hk1]$, która umożliwiła uzyskanie gęstości fotoprądu $9,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$ przy napięciu 0 V vs. RHE .

Z kolei chińsko-szwedzki zespół naukowców³⁴ z KTH Royal Institute of Technology (Sztokholm), Uppsala University, Dalian University of Technology oraz Westlake University (Hangzhou, Chiny) opracował oparty na bromku ołowiu(III) fotoelektrokatalizator nikielowo-żelazowy, $\text{NiFe}/\text{PbBr}_3$, który wykorzystany jako fotoanoda zapewnił gęstość prądu ok. $8,5 \text{ mA}/\text{cm}^2$ przy potencjale poniżej 0 V vs. RHE i stabilność pracy przez 100 h w elektrolizerze alkalicznym z naświetleniem słonecznym.

Wszystkie te badania w zakresie fotoelektrokatalizatorów mają charakter podstawowy i praktyczne wykorzystanie ich wyników to sprawa przyszłości. Można się jednak spodziewać, że prace rozwojowe w tym zakresie nie zostaną zaniechane ze względu na obiecujące efekty przeprowadzonych prac.

Efekt Marangoniego

Ograniczeniem sprawności pracy elektrolizerów jest nie tylko polaryzacja elektrod, której przyczyną jest spowolniony przebieg co najmniej jednego z etapów procesu elektrodowego (transport reagentów, przebieg reakcji elektrochemicznej), ale również zmniejszenie czynnej powierzchni elektrod, spowodowane „pułapkowaniem” pęcherzyków wydzielających się na nich gazów. W przypadku wytwarzania wodoru takimi gazami są zarówno wodór (katoda), jak i tlen (anoda). Mechanizm tego „pułapkowania” można wytłumaczyć znanym od dawna efektem Marangoniego. To zjawisko przypowierzchniowych przepływów masy wywołanych gradientem napięcia powierzchniowego w cieczach. Jeśli przyczyną jest gradient ciepła, to wówczas występuje termokapilarny efekt Marangoniego, a jeśli gradient stężenia któregoś ze składników, to jest to efekt solutokapilarny. Obydwa te efekty konkurują ze sobą na granicy pęcherzyka. W wyniku tej konkurencji dochodzi do stabilizacji górnej jego części. „Szywność” powierzchni kontaktu fazy gazowej z fazą ciekłą może być opisana bezwymiarową liczbą elastyczności (liczba Marangoniego), równą stosunkowi naprężeń solutokapilarnych i termokapilarnych w funkcji temperatury.

Występowanie efektu Marangoniego w elektrolizerach zostało opisane już kilka lat temu^{35, 36}. Pęcherze gazu pokrywające powierzchnię elektrody działają jak elek-

tryczny izolator, zmniejszając przepływ prądu i ograniczając przebieg jonowej reakcji rozkładu wody. Z tego względu szybkie ich usuwanie z elektrod jest koniecznym warunkiem poprawy sprawności procesu elektrolizy. Holenderscy naukowcy z University of Twente, Enschede, i z Leiden University³⁷⁾ oraz z Eindhoven University of Technology³⁸⁾ badali dynamikę ulatniania się pęcherzyków gazowego wodoru wydzielającego się na platynowej mikrokatodzie w roztworach kwasów. Stwierdzili oni, że efekt ten zależy od właściwości elektrolitu. Powstawanie tych pęcherzyków jest wynikiem reakcji elektrochemicznej, ale w ich tworzeniu ważną rolę gra wymiana międzyfazowa w układzie ciecz-gaz, napięcie powierzchniowe na granicy faz oraz zwilżalność powierzchni elektrody. Badania znaczenia efektu Marangoniego dla szybkiego usuwania pęcherzyków gazu było przedmiotem również kilku innych prac badawczych^{38, 39)}, a także przedmiotem obszernego przeglądu literatury, dokonanego przez naukowców z francuskiego Institut de Recherche Dupuy de Lôme w Lorient⁴⁰⁾. Badania te miały w większości przypadków charakter badań podstawowych i wykorzystanie ich wyników w praktyce przemysłowej jest sprawą najbliższej przyszłości.

Zgazowanie i piroliza odpadów

Gospodarka odpadami, zwłaszcza komunalnymi, to „słaby punkt” w rozwoju gospodarczym wielu krajów przemysłowych, w których „produkcja” tych odpadów jest znaczna. Truizmem jest stwierdzenie, że stanowią one wartościowy surowiec wtórny, gdyż ich zagospodarowanie wymaga zarówno nakładów finansowych na inwestycje, jak i wysiłków organizacyjnych oraz logistycznych, zwłaszcza w przypadku bioodpadów i odpadów organicznych (zmieszane materiały polimerowe). Dość rozpowszechniony proces spalania takich odpadów, umożliwiający odzysk zawartej w nich energii (*waste-to-energy*), jest mniej korzystny niż ich zgazowywanie do gazu opałowego. Znacznie korzystniejsza jest jednak oparta na zgazowaniu parą wodną (*steam gasification*) ich konwersja do wodoru WTH lub gazu syntezowego (*waste-to-hydrogen* lub *waste-to-syngas*). Wprawdzie przemysł dysponuje znacznym doświadczeniem w zakresie parowego

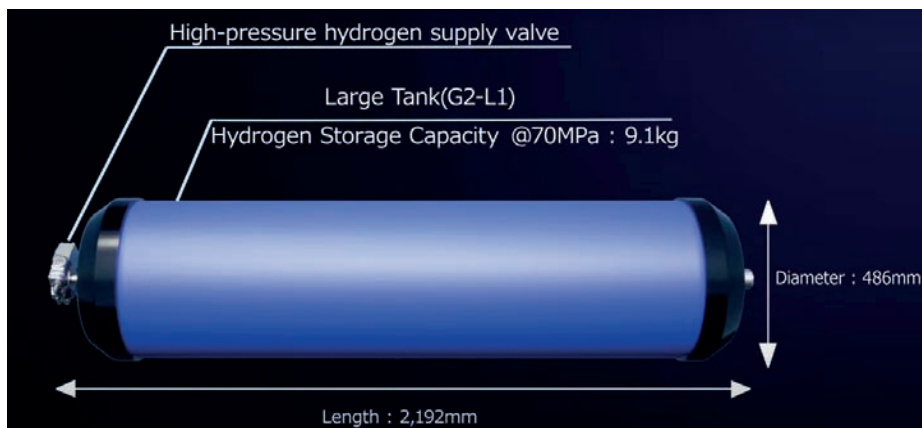
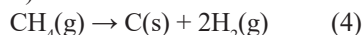


Fig. 1. Toyota G2-L1 hydrogen tank⁴¹⁾

Rys. 1. Zbiornik G2-L1 na wodór firmy Toyota⁴¹⁾

zgazowania paliw kopalnych (węgiel, gaz ziemny) w celu zapewnienia surowca do produkcji amoniaku i metanolu, ale zgazowanie odpadów ma swoją specyfikę, która wymaga prowadzenia prac badawczych i rozwojowych, choć podejmowane są już pierwsze próby komercjalizacji takiego procesu. W przypadku odpadów bogatych w wodór, takich jak odpady niektórych materiałów polimerowych (poliolefiny), możliwa jest również ich piroliza (koksowanie), ale proces parowego zgazowania odpadów jest wyjątkowo wydajny, gdyż źródłem wodoru są nie tylko same odpady, ale również woda biorąca udział w reakcji.

Zarówno piroliza odpadów organicznych, jak i ich reforming to procesy silnie endotermiczne i do ich przeprowadzenia konieczne jest doprowadzenie znacznych ilości ciepła. Ilości te można oszacować dla modelowego przypadku pirolizy i reformingu biometanu. W przypadku pirolizy (reakcja 4):



$\Delta H = 74,85 \text{ kJ/mol}$, a w przypadku reformingu (reakcja 5):



$\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$. W obu przypadkach energia niezbędna do przeprowadzenia reakcji musi albo zostać dostarczona z zewnątrz, albo zostać wygenerowana przez częściowe spalanie surowca. To duże wyzwanie dla technologii i inżynierii chemicznej!

Ukazały się już obszerne prace przeglądowe na temat zgazowania odpadów do gazu syntezowego, przygotowane przez kanadyjskich naukowców⁴¹⁾ z University of British Columbia, Kelowna, University of Calgary oraz portugalskich naukowców⁴²⁾ z Polytechnic Institute of Portalegre i Uni-

versidade Nova de Lisboa. W pracach tych cytowana jest bogata literatura z ostatnich 10 lat (ponad 250 publikacji). Obszernego przeglądu prac z zakresu wykorzystania odpadów do produkcji wodoru poprzez zgazowanie i pirolizę dokonali też naukowcy z tajwańskich uczelni National Cheng Kung University, Tunghai University i National Chin-Yi University of Technology oraz z Hong Kong Polytechnic University⁴³⁾.

Naukowcy z Polytechnic Institute of Portalegre realizują w latach 2021–2023 wspólnie ze szwedzkimi naukowcami z Kungliga Tekniska Hogskolan, włoskimi naukowcami z Agenzia Nazionale per le Nuove Tecnologie, L'energia e lo Sviluppo Economico Sostenibile i niemieckimi naukowcami z Karlsruher Institut für Technologie projekt *Producing hydrogen from waste biomass*⁴⁴⁾, którego budżet sięga 900 tys. euro. Projekt obejmuje nie tylko sam proces zgazowania odpadowej biomasy, ale również oczyszczanie i dalszy przerób gazu syntezowego. Można spodziewać się, że wyniki tego projektu zostaną wkrótce opublikowane.

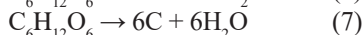
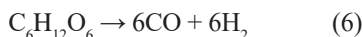
Oryginalne prace badawcze w zakresie zgazowania odpadów do gazu syntezowego koncentrują się na poszukiwaniu rozwiązań problemu dostarczania energii do reaktorów zgazowania lub pirolizy i obejmują 2 obszary. To zgazowanie prowadzone w łuku plazmowym i zgazowanie w wodzie w stanie nadkrytycznym.

Zgazowanie w reaktorze plazmowym

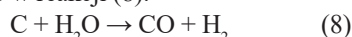
Reaktory plazmowe są znacznie bardziej efektywne energetycznie niż elektrolizery. Zdaniem firmy Alicat Scientific⁴⁵⁾ wytworzenie wodoru w elektrolizerze wiąże się ze

zużyciem energii równym ok. 53 kWh/kg, podczas gdy w reaktorze plazmowym zużycie to wynosi zaledwie 2 kWh/kg. Energia ta jest doprowadzana do zasilania plazmotronu w postaci energii elektrycznej.

Zgazowanie plazmowe odpadów ma dość złożony charakter. W przypadku zgazowania zawartych w biomacie węglowodanów może równolegle przebiegać zarówno reakcja zgazowania (6), jak i odgazowania (7):



W przypadku reakcji pirolizy (7) nie tworzy się wodor i konieczna jest następcza konwersja pierwiastkowego węgla do gazu wodnego w reakcji (8):



Plazmowe zgazowanie odpadów to względnie nowy pomysł, ale od razu wzbudził on zainteresowanie przemysłu. W tej chwili w USA firma SGH2 Energy Global Corporation (Alliance for Renewable Clean Hydrogen Energy Systems) przygotowuje się w Lancaster do rozruchu opartej na technologii SPEG (*Solena plasma-enhanced gasification*) wytwórni wodoru, w której zgazowaniu poddawana jest niesortowana makulatura papierowa (produkcja wodoru 12 t/d)⁴⁶.

Obszerne badania nad wykorzystaniem techniki plazmowej do produkcji wodoru prowadzą naukowcy z Fraunhofer Research Institution for Materials Recycling and Resource Strategies IWKS (Alzenau, Niemcy) oraz z University of Liverpool (Wlk. Brytania)⁴⁷.

Chińscy naukowcy⁴⁸ z Shandong University of Technology, Zibo, Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Deve-

lopment, Tianjin University, Shenzhen Polytechnic oraz eksperci z Shandong Yike Energy Saving Science and Technology Co., Zibo, dokonali oceny skuteczności plazmowego zgazowania bioodpadów i odpadów polimerowych (stosunek masowy 0,25) w temp. 800–1000°C do gazu syntezowego o zawartości wodoru 73,3%. Stwierdzili oni, że proces taki charakteryzuje się sprawnością energetyczną ponad 57,8% i nadaje się do przemysłowego wykorzystania.

Indonezyjscy naukowcy⁴⁹ z Diponegoro University, Semarang, badali plazmowe zgazowanie komunalnych stałych odpadów MSW (*municipal solid waste*) do gazu syntezowego i wodoru. Naukowcy ci stosowali plazmę parowo-powietrzną. Stosunek masowy pary wodnej do odpadu wynosił 0,08%, szybkość przepływu powietrza była równa 1,11 g/s, a pary wodnej 0,111 g/s. Otrzymano gaz z wydajnością 1,28 m³/kg (77,96%). Zawierał on 32,09%-mol wodoru, a konwersja węgla wynosiła 5,83%.

Arabscy naukowcy z University of Sharjah oraz Khalifa University of Sciences and Technologies (Abu Dhabi, Emiraty Arabskie) do zgazowania MSW zastosowali plazmę termiczną i otrzymali gaz syntezowy zawierający 50,66% wodoru i 44,67% monotlenku węgla⁵⁰.

Również w Polsce działają zespoły zajmujące się wykorzystaniem reaktorów plazmowych do produkcji wodoru. To Instytut Maszyn Przepływowych PAN w Gdańsku oraz Uniwersytet Morski w Gdyni, gdzie wykorzystywana jest plazma mikrofalowa do reformingu biogazu⁵¹. W Warszawie działa też prywatne laboratorium A. Czernichowskiego, w którym z powodzeniem badana jest plazmowo-katalityczna konwersja zawartej w odpadach „palnej

materii węglonośnej” do czystego gazu syntezowego⁵².

Zgazowanie w warunkach nadkrytycznych

Gazy w stanie nadkrytycznym nie ulegają skropleniu nawet pod wysokimi ciśnieniami i dzięki temu mają zdolność łatwej penetracji w głąb poddawanej ich działaniu fazy stałej i rozpuszczania jej. Woda w stanie nadkrytycznym (powyżej 22,1 MPa i 374°C) wykazuje znaczne powinowactwo do biomasy poddawanej zgazowaniu przy jej użyciu, a równocześnie jej entalpia w tych warunkach wystarcza do przeprowadzenia endotermicznej reakcji zgazowania. W związku z tym zgazowanie wodą w stanie nadkrytycznym SCWG (*supercritical water gasification*) jest szczególnie perspektywiczne w przypadku zgazowania odpadowej biomasy, która nie wymaga w tym przypadku wstępnego suszenia i oddzielania jej od „plastikowych” opakowań, które ulegną zgazowaniu wraz z nią.

Badania procesu SCWG biomasy są prowadzone w wielu ośrodkach naukowych. W kanadyjskim University of Saskatchewan (Saskatoon)⁵³ przeprowadzone zostały szczegółowe badania procesu zgazowania w warunkach nadkrytycznych surowców lignocelulozowych (słoma sojowa i lniana) w obecności różnych katalizatorów. Najwyższą wydajność wodoru (6,62 mmol/g) uzyskano w przypadku katalizatora Ni/ZrO₂ (zawartość niklu 10% mas.). Aktywność katalizatora zwiększono przez jego dutowanie cerem. W przypadku słomy sojowej proces prowadzono przez 45 min w 500°C, przy stosunku biomasa:woda jak 1:10 oraz po rozdrobnieniu biomasy do wielkości cząstek 0,13 mm.

Kanadyjscy naukowcy z University of Western Ontario (London), University of Waterloo i University of Saskatchewan (Saskatoon) dokonali przeglądu opisanych w literaturze prac dotyczących przerobu biomasy metodą SCWG⁵⁴. W szczególności zebrali oni dane na temat wpływu parametrów procesu na jego efektywność. Przeglądu prac dotyczących zgazowania biomasy oraz odpadów komunalnych w warunkach nadkrytycznych w temp. 700°C i pod ciśnieniem 350 bar dokonali również naukowcy z Central University of Kerala Kasaragod (Indie) oraz z University of Auckland (Nowa Zelandia)⁵⁵.

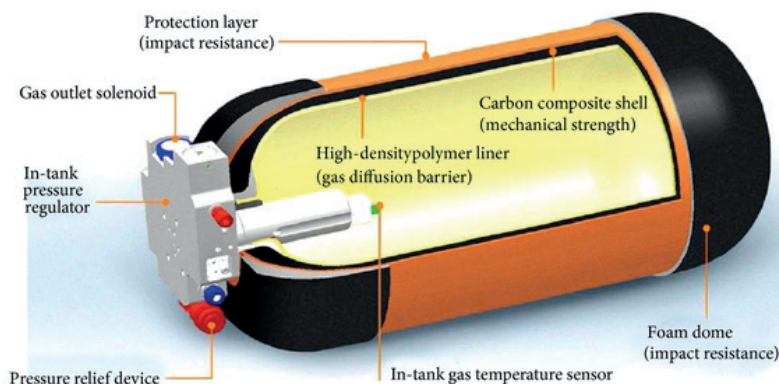


Fig. 2. Exemplary construction of type IV hydrogen tank (Quantum Technologies, Inc.)⁸⁴

Rys. 2. Przykładowa konstrukcja zbiornika typu IV na wodor (Quantum Technologies, Inc.)⁸⁴

Zgazowanie odpadowej biomasy w warunkach nadkrytycznych było również przedmiotem badań prowadzonych w University of Campinas i Federal University of São Carlos (Brazylia)⁵⁶. Procesowi zgazowania SCWG poddawano tam nie tylko odpady rolnicze i rolno-spożywcze, ale również odpady komunalne.

Podobne badania prowadzone są także w ośrodkach chińskich. Prowadzili je naukowcy z North China Electric Power University (Hebei)⁵⁷, Xi'an Jiaotong University⁵⁸, Electric Power Research Institute, Xi'an Jiaotong University⁵⁹, Zhejiang University of Technology (Hangzhou)⁶⁰ oraz University of Science and Technology Beijing⁶¹.

Praktyczne wykorzystanie zielonego wodoru

Wykorzystanie wodoru w przemyśle chemicznym (synteza metanolu i amoniaku, hydrorafinacja olejów i benzyn, uwodornienie związków nienasyconych) ma wieloletnią tradycję i zgromadzone już bogate doświadczenie technologiczne w tym zakresie. Inna sytuacja panuje w obszarze wykorzystania wodoru w ogniwach paliwowych, stosowanych do napędu pojazdów samochodowych i szynowych oraz samolotów i statków morskich. W tym zakresie stale prowadzone są prace badawcze, dotyczące zarówno konstrukcji tych ogniw, jak i systemów ich zasilania (magazynowanie wodoru).

Ogniwa paliwowe

Ogniwa paliwowe generują energię elektryczną w procesie utleniania wodoru i działają bezpośrednio po doprowadzeniu paliwa. Najważniejszym typem zasilanych wodorem ogniw paliwowych są ogniwa alkaliczne AFC (*alkaline fuel cell*), które pracują w zakresie temp. 80–120°C i mają dobre parametry prądowo-napięciowe w porównaniu z innymi typami ogniw, ale wymagają zasilania czystym wodorem i tlenem. Ich wadą jest mała tolerancja na monotlenek węgla, który „truje” platynowy katalizator, oraz na ditlenek węgla, który reaguje z wodorotlenkiem potasu. Odporne na zatrucie ditlenkiem węgla są ogniwa z membraną polimerową PEMFC (*polymer exchange membrane fuel cell*), które pracują w zakresie temp. 80–140°C. Inne typy ogniw paliwowych pracują w wysokich

temperaturach i są mniej przydatne do stosowania w pojazdach⁶².

Prace badawcze w obszarze ogniw paliwowych prowadzone są w wielu ośrodkach badawczych na całym świecie (USA, Japonia, Niemcy, Chiny, Korea Południowa). Naukowcy z Kasetsart University (Tajlandia) oraz z University of Economics and Technology (Ankara, Turcja) opublikowali obszerny przegląd prac badawczych dotyczących wykorzystania zasilanych wodorem ogniw paliwowych w pojazdach elektrycznych FCEV (*fuel cell electric vehicle*)⁶³. Podobny przegląd opublikowali wcześniej chińscy naukowcy z University of Hong Kong, z Chińskiej Akademii Nauk oraz z Hong Kong Productivity Council⁶⁴. Przegląd wynalazków dokonanych w tym obszarze został opublikowany przez chińskich naukowców z Sichuan Agricultural University oraz Huazhong University of Science and Technology⁶⁵.

Przykładem ośrodka badawczego, w którym prowadzone są badania nad katalitycznymi membranami w ogniwach paliwowych jest amerykańskie Los Alamos National Laboratory⁶⁶. Badano tam bimetaliczne układy Pt-Co. Podobne, osadzone na czerni węglowej Vulcan XC-72R Carbon, materiały elektrodowe Pt-Mo otrzymali i zbadali tureccy naukowcy z Istanbul Technical University, Harran University, Sivas Science and Technology University oraz Siirt University. Przeprowadzone przez nich badania wykazały, że gęstość mocy prądu generowanego na takiej elektrodzie rosła ze wzrostem temperatury pracy ogniwa z 85 mW/cm² w 40°C do 137 mW/cm² w 70°C. Była też większa, gdy zamiast tlenu stosowano ozon jako utleniacz⁶⁷.

Niezawierające platyny elektrody do ogniw paliwowych zostały opracowane przez polskich naukowców z Wojskowej Akademii Technicznej, Instytutu Chemii Przemysłowej (Sieć Łukasiewicz) oraz Akademii Górniczo-Hutniczej⁶⁸. To elektrokatalizatory Fe-N-C otrzymane przez pirolizę polimerów zawierających atomy azotu lub azotu i siarki oraz przez następczą impregnację produktu pirolizy chlorkiem żelaza(III).

Otrzymywany przez zgazowanie odpadów organicznych gaz syntezowy można przerobić zarówno na wodór w reakcji *shift*, jak i wykorzystać do syntezy metanolu, którym można również zasiląć ogniwa paliwowe. To zmodyfikowane ogniwa polimerowe PEMFC. Są one o tyle korzystne, że stosowane w nich paliwo jest cieczą

w warunkach normalnych. Niestety, mogą one zapewniać jedynie niewielkie moce, które można wykorzystywać w przenośnych urządzeniach elektrycznych. Do przygotowania elektrod w tych ogniwach paliwowych wykorzystuje się platynę (rozkład metanolu) i ruten (rozkład wody). Ogniwa te mają niewielką sprawność i są podatne na zatrucie tlenkiem węgla (CO), który może pojawiać się w trakcie rozkładu metanolu. Dlatego też nie są one przedmiotem szerszego zainteresowania badaczy, choć działający od 1989 r. międzynarodowy Methanol Institute (oddziały w Singapurze, Waszyngtonie, Brukseli, Pekinie i Deli) usilnie promuje ten kierunek zastosowania metanolu⁶⁹. Przegląd prac z tego zakresu zawarty jest w pracy przeglądowej, opublikowanej przez naukowców z Universiti Kebangsaan Malaysia⁷⁰.

W przeciwieństwie do ogniw paliwowych zasilanych metanolem znacznie większe zainteresowanie budzą ogniwa paliwowe zasilane kwasem metanowym (mrówkowym) DFAFC (*direct formic acid fuel cell*). Kwas mrówkowy łatwo rozkłada się na ditlenek węgla i wodór, nie generując niebezpiecznego tlenku węgla, zatrującego elektrody z metali szlachetnych. Hinduscy naukowcy z Indian Institute of Technology Madras⁷¹ opublikowali ostatnio przegląd najnowszych prac z zakresu wytwarzania bezpośrednich ogniw paliwowych DFAFC i wykazali ich przewagę nad ogniwami paliwowymi zasilanymi metanolem. Poprzednio podobne przeglądy literaturowe opublikowali kanadyjscy naukowcy z Polytechnique Montréal⁷² oraz naukowcy z King Abdullah University of Science and Technology (Arabia Saudyjska)⁷³. Ostatnio chińscy naukowcy⁷⁴ z Xinjiang University, Urumqi, i Southwest University, Chongqing, opracowali elektrodę z węgla szklatego GCE (*glassy carbon electrode*), modyfikowaną elektroosadzonym sandwichowym katalizatorem Pd/PPy-Gns/Pd (Pd/polipirol-grafen/Pd), która wykorzystana w ogniwie paliwowym DFAFC była odporna na dezaktywację i umożliwiła uzyskanie aktywności równej 917 mA/mg.

Z przyjemnością można odnotować fakt, że zasilane kwasem mrówkowym ogniwa paliwowe DFAFC były już znacznie wcześniej przedmiotem zainteresowania polskich naukowców z Instytutu Chemii Fizycznej PAN⁷⁵, którzy opracowali i opatentowali⁷⁶ osadzone na nośniku węglowym ruteno-

wo-palladowy elektrokatalizator RuPd/C. Katalizator ten zawierał pallad i ruten w stosunku 0,2–1,5 i sam się aktywował poprzez samorzutne oscylacje napięcia ogniwa, niewymagające doprowadzania energii z zewnątrz. Ruten występował w nim w postaci metalicznej i nie tworzył stopu z palladem.

Kilka lat później naukowcy ci podjęli współpracę z naukowcami z Politechniki Warszawskiej i opatentowali jeszcze lepszy katalizator Pd/ZrO₂/C⁽⁷⁷⁾. Prace badawcze nad ogniwami paliwowymi na Politechnice Warszawskiej prowadzone są do dziś⁽⁷⁸⁾ i umożliwiły opracowanie nowego, naniesionego na podłoże CNT katalizatora PtFe (50:50)⁽⁷⁹⁾, dla którego uzyskano niewiele gorsze wyniki, niż dla drogiego katalizatora platynowego.

Ogniwa paliwowe zasilane metanolem lub kwasem mrówkowym zapewne nie będą konkurencyjne dla ogniw paliwowych zasilanych wodorem ze względu na znacznie większą gęstość energii zawartej w wodrze niż w metanolu, a zwłaszcza w kwasie mrówkowym, ale magazynowanie ciekłych paliw jest znacznie łatwiejsze niż paliw gazowych. Ponadto metanol jest trucizną, a kwas mrówkowy ma silne działanie żrące i parzące.

Magazynowanie wodoru

Ważną zaletą wodoru jako paliwa jest możliwość jego magazynowania, w przeciwieństwie do energii elektrycznej, jednak nie są tu przydatne rozwiązania stosowane w magazynowaniu i transporcie gazu ziemnego, gdyż wodór przenika przez sieci krystaliczne większości metali (w przypadku stali węglowej powoduje jej kruchość), zwłaszcza gdy znajduje się pod wysokim ciśnieniem. Sprężanie (lub nawet skraplanie) wodoru umożliwia zwiększenie jego gęstości energetycznej. Problem magazynowania wodoru pojawił się w całej rozciągłości w tym momencie, gdy wodór stał się paliwem motorowym i trzeba go było gromadzić na stacjach tankowania oraz w bakach samochodowych. Może on być magazynowany jako gaz sprężony lub w formie płynnej w temp. poniżej -253°C. Przechowywanie wodoru w ciekłej postaci oznacza konieczność zastosowania wielowarstwowych zbiorników zawierających warstwę próżni i wyposażonych w zawory bezpieczeństwa oraz odpowiednią izolację termiczną.

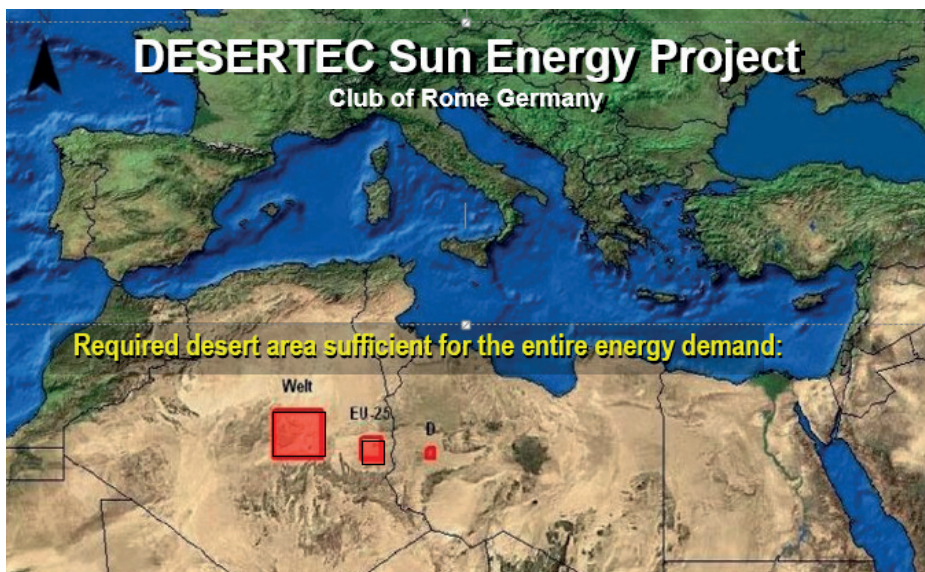


Fig. 3. Part of the Sahara desert surface where the sun energy is accumulated in an amount necessary to meet the world (left red small square) and EU (middle red small square) energy needs⁽⁹⁰⁾

Rys. 3. Ułamek powierzchni Sahary, na który pada ilość energii słonecznej, wystarczającej do zaspokojenia energetycznych potrzeb całego świata (lewy czerwony kwadracik) i Unii Europejskiej (środkowy czerwony kwadracik)⁽⁹⁰⁾

Na szczęście okazało się, że nieprzepuszczalne dla wodoru są materiały polimerowe, które można stosować jako wykładziny zbiorników i rurociągów stalowych lub jako materiały konstrukcyjne. To materiały kompozytowe zbrojone włóknami (tkaninami) o dużej wytrzymałości mechanicznej. Stworzyło to pole do działania licznych grup badawczych specjalizujących się w obszarze kompozytów. Można z nich wytwarzać zarówno duże zbiorniki magazynowe, zbiorniki do pojazdów HFCV (*hydrogen fuel cell vehicles*), takich jak samochody osobowe, pociągi, autobusy i ciężarówki, jak i niewielkie zbiorniczki do urządzeń elektrycznych⁽⁸⁰⁾.

Kompozytowe zbiorniki składają się ze specjalnej warstwy przeciwwuderzeniowej, warstwy zewnętrznej kompozytowej, wewnętrznej warstwy wykonanej z włókna węglowego oraz warstwy polimeru. Ciśnienie, pod jakim przechowywany jest wodór zależy od końcowego przeznaczenia. W samochodach osobowych zazwyczaj stosuje się zbiorniki utrzymujące ciśnienie 70 MPa, a w autobusach oraz pociągach stosowane jest ciśnienie 35 MPa. W przypadku samochodu osobowego Toyota Mirai zbiornik taki ma objętość 142,2 L (5,6 kg wodoru) i jest wykonany z warstwy aluminium, warstwy z włóknami helikalnie skręconymi oraz warstwy z włóknami w kształcie obręczy.

Zbiorniki te pracują pod ciśnieniem 70 MPa, mają korpus długości 684–2060 mm, średnicę 299–702 mm, objętość 25,3–458,3 L,

masę 22,6–243,8 kg i mogą pomieścić 1,0–18,8 kg wodoru. Przykład takiego zbiornika przedstawiony jest na rys. 1.

Obszerny przegląd zbiorników na wodór został ostatnio opublikowany przez chińskich naukowców z Tongji University, Shanghai⁽⁸²⁾. Dokonali oni analizy wymogów technicznych dla zbiorników typu IV z wykładziną polimerową i podali wskazówki dla przyszłych badaczy i projektantów z tego zakresu. Niemieccy naukowcy z Forschungszentrum Jülich oraz RWTH Aachen University⁽⁸³⁾ dokonali oceny zbiorników na wodór z ekologicznego punktu widzenia. Przykładowa konstrukcja zbiornika typu IV na wodór pokazana jest na rys. 2.

W Polsce prace badawcze i rozwojowe w obszarze zbiorników na sprężony wodór prowadzone są na Politechnice Wrocławskiej^(85–87) w ramach międzynarodowego konsorcjum „Road TRHYP”, w którego skład wchodzi europejskie firmy z dużym doświadczeniem w rozwijaniu technologii wodorowych i kompozytowych (Air Liquide, Covess NV Belgium, Arkema France, Segula Slovensko i Envitest J. Pacholski). Za część badawczą odpowiada Politechnika Wrocławska (Katedra Mechaniki, Inżynierii Materiałowej i Biomedycznej) i francuskie Centre National de la Recherche Scientifique. Finansowanie projektu zapewnia dotacja Komisji Europejskiej w wysokości 2,5 mln euro. Konsorcjum będzie zaś tworzyło zbiorniki piątej generacji, które nie będą

miały wykładziny (*liner*), a szczelność będzie zapewniała warstwa wewnętrzna wykonana z termoplastycznego tworzywa, która w procesie produkcyjnym przeniknie w strukturę kompozytową zbiornika niczym żywica (?). Zbiorniki będą służyć nie tylko do przewożenia wodoru do stacji tankowania pojazdów wodorowych, ale także do magazynowania wodoru w dużych ilościach (nawet do 1,5 t pod ciśnieniem 700 bar). Nie będą one praktycznie miały w sobie żadnych elementów metalowych, a za zatrzymanie wodoru wewnątrz zbiornika będzie odpowiadał polietylen.

Duże doświadczenie w projektowaniu i wytwarzaniu kompozytowych zbiorników do magazynowania wodoru ma też polska firma Amargo z Ożarowa Mazowieckiego⁸⁸, która wspólnie z naukowcami z Politechniki Warszawskiej i Politechniki Wrocławskiej zrealizowała projekt badawczo-rozwojowy, w ramach którego opracowana została konstrukcja ciśnieniowego zbiornika kompozytowego do magazynowania wodoru.

Pewną alternatywę dla magazynowania wodoru pod ciśnieniem stanowią metody chemiczne (związki wodoru) i fizyczne (sorpcja). Największą zawartością wodoru charakteryzuje się metan (gaz ziemny), ale odzyskanie wodoru z metanu w postaci czystej jest energochłonne. Bardziej obiecujące są wodorki metali, ulegające rozkładowi z wydzieleniem wodoru. Austriaccy naukowcy z firmy HyCentA Research GmbH oraz z Graz University of Technology⁸⁹ przedstawili przegląd prac prowadzonych w zakresie wykorzystania wodorków metali jako „magazynów” wodoru. W szczególności wzięli oni pod uwagę 3 wodorki metali (MgH_2 , $LiBH_4$, $NaAlH_4$) i 3 stopy metali pochłaniające wodór ($TiFe$, $TiMn_2$, $LaNi_5$), które tworzą niestechiometryczne wodorki międzywęzłowe. Najlepszym (i najtańszym) z nich okazał się MgH_2 , który zawiera w swojej masie 7,6% wodoru i w odróżnieniu od innych wodorków charakteryzuje się podatnością na recykling. Wymaga on jednakże temperatur pracy powyżej 300°C i, niestety, koszt magazynowania w nim wodoru sięga 10 euro/kg. Ten sposób magazynowania wodoru ma niewielkie szanse na praktyczne wykorzystanie.

Podsumowanie i wnioski

Oparcie narodowej gospodarki energetycznej na zielonym wodorze stanowi w wielu krajach poważne wyzwanie na

najbliższe lata. Aby mu sprostać, zarówno przedsiębiorstwa przemysłowe i administracja państwowa, jak również uczelnie, instytuty naukowe oraz firmy innowacyjne czynią znaczne wysiłki w kierunku opracowania nowych procesów technologicznych i konstrukcji urządzeń, które są niezbędne do osiągnięcia postępu technicznego.

Szczególnie obiecujące prace prowadzone są w zakresie nowych elektrokatalizatorów i fotoelektrokatalizatorów, których zastosowanie może poprawić sprawność procesu elektrolizy wody i obniżyć związane z nim koszty, a także w zakresie zjawisk dyfuzyjnych zachodzących w elektrolicie (efekt Marangoniego), których znajomość może usprawnić prowadzenie tego procesu. Nowym źródłem zielonego wodoru może być piroliza i zgazowanie odpadowej biomasy i organicznych odpadów komunalnych. Tutaj duże nadzieje wiązane są z procesami plazmowymi oraz z procesami prowadzonymi w warunkach nadkrytycznych. W obszarze wykorzystania zielonego wodoru szczególnie ważne wydaje się doskonalenie wodorowych ogniw paliwowych, zwłaszcza poprzez dobór nowych materiałów elektrodowych. Próby zastąpienia wodoru metanolem lub kwasem mrówkowym jako paliwem w ogniwach budzą pewne zainteresowanie, ale nie można tu liczyć na sukcesy technologiczne. Wiele prac poświęconych jest też problematyce magazynowania wodoru, które jest niezwykle ważne w przypadku jego powszechnego zastosowania. Szczególne zainteresowanie budzą zbiorniki wykonane z materiałów kompozytowych. Wykorzystanie metod chemicznych (wodorki metali) lub fizycznych (sorpcja) do magazynowania wodoru wydaje się mniej perspektywiczne.

Przedstawione w pracy kierunki badań prowadzonych na całym świecie (również w Polsce) pokazują jak wiele problemów pozostaje jeszcze do rozwiązania. Te prace badawcze i rozwojowe, które dość subiektywnie zostały wybrane do zaprezentowania spośród setek prac opublikowanych w ostatnich latach należy traktować jedynie jako luźną wskazówkę do podejmowania własnej działalności naukowo-badawczej i rozwojowej. Dotyczy to zwłaszcza branż pokrewnych, takich jak energetyka, transport i hutnictwo, których specyfika określa potrzebę odpowiednio ukierunkowanych prac badawczych.

Szczególnym wyzwaniem stojącym przed nauką jest jednak opracowanie metod pozyskiwania energii z odnawialnych źró-

deł, niezbędnej do wytwarzania zielonego wodoru w zamierzonej skali. Czy jest to w ogóle możliwe? Pesymiści twierdzą, że nie, a optymiści, że tak. Do optymistów należał zmarły w 2021 r. prof. R.R. Ernst z ETH w Zurichu, laureat Nagrody Nobla z zakresu chemii w 1991 r., który na Zjeździe Naukowym SHP w Toruniu⁹⁰ powiedział, że *ropy naftowej wystarczy nam na 42 lata, gazu ziemnego na 65 lat, węgla na 169 lat, ale energii słonecznej nigdy nie zabraknie*. I pokazał mapę Sahary (rys. 3), na której zaznaczył małymi kwadracikami powierzchnie, na które padają ilości energii słonecznej potrzebne do zaspokojenia zapotrzebowania energetycznego Unii Europejskiej i całego świata. Oby miał rację!

Za pomoc w opracowywaniu materiałów źródłowych autor dziękuje mgr Teresie Kowalczyk z Warszawy.

LITERATURA

- [1] J. Polaczek, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 9, 846.
- [2] T. Sadler (Franklin Templeton), *Green hydrogen. Challenges and uncertainty mean valuations still appear lofty*, <https://www.franklintempletonoffshore.com/en>, Jul 1, 2022.
- [3] Anonim, *Making the hydrogen economy possible. Accelerating clean hydrogen in an electrified economy*, April 2021, Version 1.2, Wyd. Energy Transitions Commission, <https://www.energytransitions.org/wp-content/uploads/2021/04/ETC-Global-Hydrogen-Report.pdf>.
- [4] Anonim, *REPowerEU Plan*, <https://www.cleanhydrogen.europa.eu>, Brussels, May 18, 2022.
- [5] K. Balaraman, *Biden-Harris Administration launches interagency task force to build clean hydrogen economy*, <https://pv-magazine-usa.com>, Aug 21, 2023.
- [6] Anonim, *Green hydrogen in China: A roadmap for progress*, World Economic Forum, <https://www3.weforum.org>, Jun 2023.
- [7] Anonim, *UK hydrogen strategy*, <https://assets.publishing.service.gov.uk>, Aug 2021, www.gov.uk/official-documents.
- [8] Anonim, *Clean energy strategy to achieve carbon neutrality by 2050*, <https://www.japan.go.jp/kizuna>, Jun 23, 2022.
- [9] Anonim, *Hydrogen strategy update to the market*, UK Department for Energy Security & Net Zero, Aug 2023.
- [10] Ministerstwo Klimatu i Środowiska, *Polska strategia wodorowa do roku 2030 z perspektywą do roku 2040*, Warszawa, październik 2021 r.
- [11] K. Świsłowski, *Setki milionów złotych pomocy publicznej na produkcję zielonego wodoru w Gdańsku. Przy rafinerii stanie elektrolizer*, <https://www.green-news.pl>, 13 kwietnia 2023 r.
- [12] Anonim, *Nowe technologie w zakresie energii*, <https://www.gov.pl/web/ncbr/nowe-technologie-w-zakresie-energii>, 13 sierpnia 2021 r.
- [13] Anonim, *IPCEI wodorowy*, <https://www.gov.pl/web/ncbr/aktualnosci-ipcei-wodorowy>, 15 lutego, 15 marca, 6 kwietnia, 31 maja i 23 sierpnia 2023 r.
- [14] G. Junne, *Acad. Lett.*, Nov 2021, Article 4154, <https://doi.org/10.20935/AL4154>.
- [15] P. Colombari, *Solid State Ionics* 2019, **334**, 125, doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032.
- [16] Y.S. Adam, E. Telli, M. Farsak, G. Kardaş, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, w druku, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.344

- [17] J. Islam, S.-K. Kim, M.M. Rahman, P.T. Thien, M.-J. Kim, H.-S. Cho, Ch. Lee, J.H. Lee, S. Lee, *Mater. Today* 2023, **32**, 101237, doi.org/10.1016/j.mten-er.2022.101237
- [18] W. Zhu, X. Song, F. Liao, H. Huang, Q. Shao, K. Feng, Y. Zhou, M. Ma, J. Wu, H. Yang, H. Yang, M. Wang, J. Shi, J. Zhong, T. Cheng, M. Shao, Y. Liu, Z. Kang, *Nat. Commun.* 2023, **14**, 5365, doi.org/10.1038/s41467-023-41036-9.
- [19] Ch. Cai, C. Gao, S. Lin, Bin Cai, *Catalysts* 2023, **13**, nr 10, 1317, DOI: 10.3390/catal13101317.
- [20] H.B. Dehkordi, M. Zhiani, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, w druku, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.346.
- [21] M. Alsawat, N.A. Alshehri, A.A. Shaltout, S.I. Ahmed, H.M.O. Al-Malki, R. Boukherroub, M.A. Amin, M.M. Ibrahim, *Catalysts* 2023, **13**, nr 8, 1192, doi://doi.org/10.3390/catal13081192.
- [22] M. Wrzos, *Fotoelektroliza. Nowy obiecujący sposób na pozyskiwanie wodoru*, https://www.wojsko-polskie.pl/wat, 9 marca 2023 r.
- [23] C. Lu, J. Chen, K. Piętaś, A. Rokicińska, P. Kuśtrowski, R. Dronsowski, J. Yuan, S. Budnyk, S. Złotnik, R.H. Coridan, A. Slabon, *Chem. Mater.* 2022, **34**, nr 15, 6902, https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.2c01290.
- [24] M. Wrzos, *Technologia fotoelektrokatalitycznego rozkładu wody zrewolucjonizuje pozyskiwanie czystego wodoru*, https://www.wojsko-polskie.pl/wat/articles/, 31 maja 2023 r.
- [25] E. Wierzbicka, *Mater. Horiz.* 2022, **9**, 2471, doi:10.1039/D2MH90063G.
- [26] E. Wierzbicka, *Mat. 12th Intern. Congr. Soc. Humboldtiana Polonorum*, Łódź, 30 czerwca–2 lipca 2023 r., 61.
- [27] E. Wierzbicka, T. Schultz, K. Syrek, G.D. Sulka, N. Koch, N. Pinna, *Mater. Horiz.* 2022, **9**, 2797, doi.org/10.1039/D2MH00718E.
- [28] D.K. Gioxtsidou, G. Landrou, Ch. Tzatzta, A. Hatzidimitriou, E. Orfanos, G. Charalambidis, K. Ladomenou, A.G. Coutsolelos, P.A. Angaridis, *Dalton Trans.* 2023, **52**, 9809, doi.org/10.1039/d3dt01052j.
- [29] M. Fedel, F. Parrino, S. Scirè [w:] *Photoelectrocatalysis. Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2023, 307, doi.org/10.1016/B978-0-12-823989-6.00008-4.
- [30] G. Gao, R. Chen, Q. Wang, D.W.F. Cheung, J. Zhao, J. Luo, *ACS Appl. Energy Mater.* 2023, **6**, nr 7, 4027, doi.org/10.1021/acsaem.3c00290.
- [31] X. Wang, Y. Lei, Y. Gao, X. Yun, Z. Wang, F. Fan, Y. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2022, **14**, nr 43, 48682, https://doi.org/10.1021/acsaami.2c13897.
- [32] Ch. Ding, J. Shi, Z. Wang, C. Li, *ACS Catal.* 2017, **7**, nr 1, 675, doi.org/10.1021/acscatal.6b03107
- [33] M. Yang, Z. Fan, J. Du, R. Li, D. Liu, B. Zhang, K. Feng, Ch. Feng, Y. Li, *ACS Catal.* 2022, **12**, nr 14, 8175, doi.org/10.1021/acscatal.2c01384.
- [34] H. Yang, Y. Liu, Y. Ding, F. Li, L. Wang, B. Cai, F. Zhang, T. Liu, G. Boschloo, E.M.J. Johansson, L. Sun, *Nat. Commun.* 2023, **14**, 5486, doi.org/10.1038/s41467-023-41187-9.
- [35] A. Miniewicz, C. Quintard, H. Orlikowska, S. Bartkiewicz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017, **19**, nr 28, 18695.
- [36] X. Yang, D. Baczymalski, Ch. Cierpka, G. Mutschke, K. Eckert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, **20**, 11542, doi.org/10.1039/C8CP01050A.
- [37] S. Park, L. Liu, Ç. Demirkir, O. van der Heijden, D. Lohse, D. Krug, M.T.M. Koper, *Nat. Chem.* 2023, doi.org/10.1038/s41557-023-01294-y.
- [38] A.M. Meulenbroek, A.W. Vreman, N.G. Deen, *Electrochim. Acta* 2021, **385**, 138298, doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138298.
- [39] J. Massing, G. Mutschke, D. Baczymalski, S.S. Hossain, X. Yang, K. Eckert, Ch. Cierpka, *Electrochim. Acta* 2019, **297**, 929, doi.org/10.1016/j.electacta.2018.11.187.
- [40] F. Struyven, M. Sellier, P. Mandin, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, w druku, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.333.
- [41] S.Ch. Wijayasekera, K. Hewage, O. Siddiqui, P. Hettiaratchi, R. Sadiq, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, **47**, nr 9, 5842, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.11.226.
- [42] S.M. Santos, A.C. Assis, L. Gomes, C. Nobre, P. Brito, *Waste* 2023, **1**, nr 1, 140, doi.org/10.3390/waste1010011.
- [43] J. Lui, W.-H. Chen, D.C.W. Tsang, S. You, *Renew. Sust. Energy Rev.* 2020, **134**, 110365.
- [44] Anonim, *Waste to hydrogen. Horizon 2020*, https://cordis.europa.eu/project/id/952593, DOI10.3030/952593, May 26, 2022
- [45] Anonim, *Waste to hydrogen with plasma gasification*, Alicit Scientific, https://www.alicat.com, dostęp 12 września 2023 r.
- [46] Anonim, *SGH2 Greener-than-green hydrogen plant gets green light*, https://globalenergyinfrastructure.com, Sep 2, 2023.
- [47] G. Chen, X. Tu, G. Homm, A Weidenkaff, *Nat. Rev. Mater.* 2022, **7**, 333, doi.org/10.1038/s41578-022-00439-8.
- [48] Y. Zhao, J. Yao, G. Chen, J. Liu, Z. Cheng, L. Wang, W. Yi, S. Xu, *Energy Convers. Manag.* 2023, **295**, 117623, doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117623.
- [49] P.A. Sesotyo, M. Nur, J.E. Suseno, The 2nd Int. Conf. Smart City Innov. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 2019, 2019396, doi: 10.1088/1755-1315/396/1/012002.
- [50] A. Nemmour, A. Inayat, I. Janajreh, Ch. Ghenaï, *Fuel* 2023, **349**, 128698, doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128698.
- [51] B. Hrycak, J. Mizeraczyk, D. Czyłkowski, M. Dors, M. Budnarowska, M. Jasiński, *Sci. Rep.* 2023, **13**, 2204, doi.org/10.1038/s41598-023-29433-y.
- [52] A. Czernichowski, M. Tyksiński, *Przem. Chem.* 2023, **102**, nr 4, 362.
- [53] J.A. Okolie, *Supercritical water gasification of lignocellulosic biomass materials for hydrogen production*, praca doktorska, University of Saskatchewan, Saskatoon, Canada, 2021.
- [54] J.A. Okolie, R. Rana, S. Nanda, A.K. Dalai, J.A. Koziński, *Sustain. Energy Fuels* 2019, nr 3, 578, doi.org/10.1039/C8SE00565F.
- [55] A.A. Gado, A. Muthukumar, M. Muthuchamy, T.M. Thompson, [w:] *Bioprocess engineering for bioremediation. The handbook of environmental chemistry* (red. M. Jerold, S. Arockiasamy, V. Siv-subramanian) Springer, 2020, t. 104, 177, https://doi.org/10.1007/978_2020_582.
- [56] D. Lachos-Perez, J.M. Prado, P. Torres-Mayanga, T. Forster-Carneiro, M.A.A. Meireles, *Food Public Health* 2015, **5**, nr 3, 92, doi: 10.5923/j.fph.20150503.05.
- [57] Z. Ma, J. Wang, Y. Feng, R. Wang, Z. Zhao, H. Chen, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, **48**, nr 79, 30702, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.04.268.
- [58] W. Cao, Y. Wei, H. Jin, S. Liu, L. Li, W. Wie, L. Guo, *Biomass Bioenergy* 2022, **163**, 106508, doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106508.
- [59] C. Wang, Ch. Zhu, J. Huang, H. Jin, X. Lian, *Int. J. Hydrogen Energy* 2022, **47**, nr 74, 31843, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.12.008.
- [60] H. Su, E. Kanchanapit, D. Wang, R. Zheng, Z. Huang, Y. Chen, I. Mubeen, M. Yan, *Waste Manage.* 2020, **102**, 520, doi.org/10.1016/j.wasman.2019.11.018.
- [61] W. Su, Ch. Cai, P. Liu, W. Lin, B. Liang, H. Zhang, Z. Ma, H. Ma, Y. Xing, W. Liu, *Int. J. Hydrogen Energy* 2020, **45**, nr 29, 14774, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.190.
- [62] J. Paska, M. Kłos, *Przełg. Elektrotech.* 2010, nr 8, 93.
- [63] A. Pramuanyaroenkij, S. Kakaç, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, **48**, nr 25, 9401, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.11.103.
- [64] Y. Luo, Y. Wu, B. Li, T. Mo, Y. Li, S.-P. Feng, J. Qu, P.K. Chu, *J. Energy Storage* 2021, **42**, 103124, doi.org/10.1016/j.est.2021.103124.
- [65] Y. Yuan, X. Yuan, *Energy* 2023, **272**, 127104, doi.org/10.1016/j.energy.2023.127104.
- [66] Ch. Wang, J.S. Spendelow, *Curr. Opin. Electrochem.* 2021, **28**, 100715, doi.org/10.1016/j.coelec.2021.100715.
- [67] Ö. Şahin, A. Akdag, S. Horoz, A. Ekinci, *Int. J. Hydrogen Energy* 2023, **48**, nr 44, 16829, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.01.135.
- [68] W. Kiciński, S. Dyjak, M. Gratzke, W. Tokarz, A. Błachowski, *Fuel* 2022, **328**, 125323, doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125323.
- [69] R. Schluter, *Methanol to H2 supply systems (MHSS). Fuel cell mobility*, CaFCP Working Group Meeting, https://www.methanol.org/fuel-cells, Jul 31, 2019.
- [70] M. Mansor, S.N. Timmiati, K.L. Lim, W.Y. Wong, S.K. Kamarudin, N.H.N. Kamarudin, *Int. J. Hydrogen Energy* 2019, **44**, nr 29, 14744, doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.100.
- [71] R. Bhaskaran, B.G. Abraham, R. Chetty, *Wiley Interdiscip. Rev. Energy Environ.* 2022, **11**, nr 2, e419, https://doi.org/10.1002/wene.419.
- [72] Z. Ma, U. LeGrand, E. Pahija, J.R. Tavares, D.C. Boffito, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021, **60**, nr 2, 803, doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04711.
- [73] J. Eppinger, K.-W. Huang, *ACS Energy Lett.* 2017, **2**, 188, doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00574.
- [74] Z. Lu, J. Ma, Y. Cao, S. Bao, *Molecules* 2023, **28**, nr 14, 296, doi.org/10.3390/molecules28145296.
- [75] A. Mikołajczuk, A. Borodziński, P. Kędzierzawski, L. Stobiński, B. Mierzwa, R. Dziura, *Appl. Surface Sci.* 2011, **257**, 8211.
- [76] P. Kędzierzawski, A. Mikołajczuk-Zychora, A. Borodziński, L. Stobiński, *Pat. pol.* PL224386 (2012).
- [77] A. Borodziński, K. Juchniewicz, P. Kędzierzawski, A. Zimoch, K.J. Kurzydłowski, A. Matolepszy, M. Mazurkiewicz, A. Mikołajczuk-Zychora, L. Stobiński, *Pat. pol.* PL234606 (2014).
- [78] M. Jałowicka, Z. Bojarska, A. Matolepszy, Ł. Makowski, *Chem. Eng. J.* 2023, **451**, Part 1, 138474, doi.org/10.1016/j.cej.2022.138474.
- [79] Sz. Jaworowski, *Badanie aktywności katalizatorów reakcji redukcji tlenu w ogniwie paliwowym*, praca dyplomowa inżynierska, Politechnika Warszawska, 2022.
- [80] G.R. Molaeimanesh, F. Torabi, [w:] *Fuel cell modeling and simulation*, Elsevier, 2023, 269.
- [81] Anonim, *Toyota develops storage module utilizing resin high-pressure hydrogen tanks*, https://global.toyota/en, Mar 15, 2022.
- [82] Ying Su, Hong Lv, Wei Zhou, Cunman Zhang, *World Electr. Veh. J.* 2021, **12**, nr 3, 130, doi.org/10.3390/wevj12030130.
- [83] A. Benitez, Ch. Wulf, A. de Palmaenaer, M. Lengersdorf, T. Röding, T. Grube, M. Robinus, D. Stolten, W. Kuckshinrichs, *J. Cleaner Prod.* 2021, **278**, 123277, doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123277.
- [84] M. Kunowski, J.P. Marco-Lózar, A. Linares-Solano, *J. Renew. Energy* 2013, doi.org/10.1155/2013/878329.
- [85] Anonim, *Powstaną ogromne zbiorniki na wodór. Pomogą naukowcy z Politechniki Wrocławskiej*, https://mywroclawianie.pl, 28 września 2022 r.
- [86] L. Róg, *Powstaną zbiorniki, które pomieszczą aż 1,5 tony wodoru*, https://pwr.edu.pl/, 9 września 2022 r.
- [87] W. Błażejowski, *Kompozyty wzmacniane włóknem ciągłym*, https://kimim.pan.pl/, Warszawa, 28 marca 2023 r.
- [88] Anonim, https://www.amargo.pl/, dostęp 22 września 2023 r.
- [89] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, A. Trattner, *J. Energy Storage* 2023, **72B**, 108456, doi.org/10.1016/j.est.2023.108456.
- [90] R. Ernst-Kielholz, *Zjazd Naukowy Societas Humboldtiana Polonorum*, Toruń 2008.