

Martin Tomáš; Tomáš Remiš

Role polymerních membrán v obnovitelných zdrojích energie

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 62 (2017), No. 2, 121–128

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/146815>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 2017

Institute of Mathematics of the Czech Academy of Sciences provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This document has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://dml.cz>

Role polymerních membrán v obnovitelných zdrojích energie

Martin Tomáš, Tomáš Remiš, Plzeň

Abstrakt. První syntézy polymerů otevřely širokou oblast nových materiálů, které mají řadu pozoruhodných vlastností. Polymery se snadno uplatnily v našem každodenním životě, příkladem může být teflon, polystyren či polyethylentereftalát (PET láhve). Cílem tohoto článku je ukázat možnosti využití polymerních membrán, které často tvoří nedílnou součást velmi zajímavých a perspektivních zařízení. Článek se soustředí na polymerní membrány (PEM — proton exchange membrane) používané ve vodíkových palivových článcích, elektrolyzérech, v jednotkách pro výrobu ozónu a ve vanadových bateriích. Syntéza a modifikace těchto materiálů jsou z fyzikálního pohledu nad rámec tohoto článku, akcentován bude spíše princip činnosti jednotlivých zařízení.

1. Vodíkové palivové články

Základní informace o vodíkových palivových článcích byly publikovány například ve skvělé Larminieho knize [10], v češtině pak i v tomto časopise [15]. Ústřední komponentu palivových článků obvykle tvoří porézní polymerní membrána ve formě tenkého filmu na bázi teflonu, která odděluje část redukční od části oxidační. Jen z tohoto popisu je zřejmé, že membrána je vystavena chemicky agresivnímu prostředí. Odolnost vůči těmto vlivům je zásadním požadavkem, který polymerní membrána musí splňovat. Podstatné jsou ale její elektrické vlastnosti. Pro elektrony musí tvořit neprostupnou bariéru, zatímco kladně nabitě částice (v tomto případě protony) musí odvádět z anodické části na katodickou. Stěny pórů membrány obsahují záporně nabitě skupiny SO_3^- , které umožňují pohyb kladně nabitých částic. Na pohybu částic se podílejí i další mechanismy, jako je difuze či elektroosmóza.

Palivový článek funguje na základě rozkladu molekul vodíku na anodické části, kde se oddělují elektrony a jádra vodíku (protony). Elektrony jsou odváděny do vnějšího okruhu a mohou konat práci. Na katodické části dochází, díky elektronům z vnějšího okruhu, k podobnému rozkladu molekul kyslíku, které se v přítomnosti přivedených vodíkových protonů a elektronů slučují do elektricky neutrálních molekul vody. Vznikající voda je důležitou součástí fungování palivového článku. Nezavlhčená membrána není protonově vodivá. Přílišné množství vznikající vody však může ucpat přívody paliva a článek tak neposkytuje požadovaný výkon.

Nároky na membránu jsou tedy poměrně značné. V současnosti se jako standard v této oblasti používá membrána typu Nafion, která je tvořena dlouhými řetězci tetrafluoretylénu se začleněnými postranními perfluorovinyleterovými skupi-

PhDr. MARTIN TOMÁŠ, Ph.D., Mgr. TOMÁŠ REMIŠ, Nové technologie – výzkumné centrum, Západočeská univerzita v Plzni, Veveřská 42, 301 00 Plzeň, e-mail: {mtomas,tremis}@ntc.zcu.cz

nami ([11] a odkazy v této publikaci). Jednotlivé boční řetězce jsou zakončeny skupinou SO_3^- , která tvoří povrch pórů uvnitř membrány. Póry jsou za provozu vyplněny vodou, a tak je umožněn přenos protonů z anody na katodu.

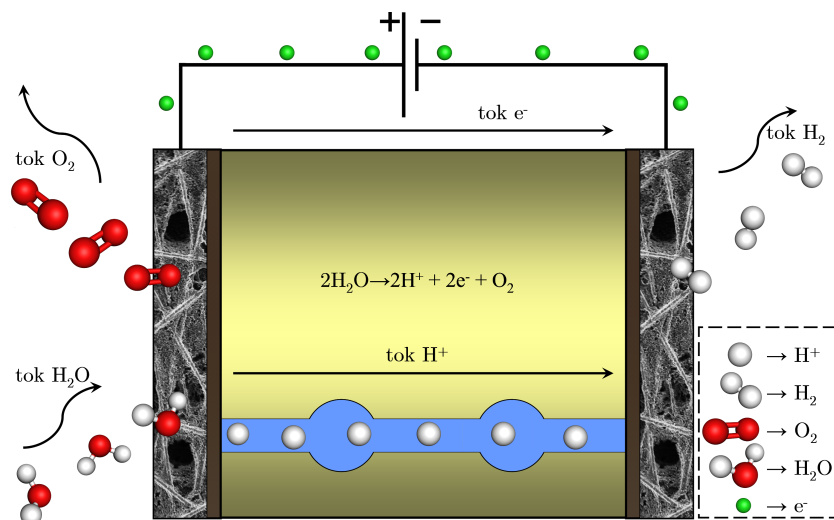
Vznikající voda může být při vysokých výkonech problematická, byla tedy vyvinuta membrána, která odolá teplotám nad 100°C , což umožní vodě snadno opustit palivový článek ve formě páry. Membrána Nafion se pro tyto účely nehodí, protože není nad teplotou 120°C stabilní. Využit byl tedy mimo jiné další polymer — polybenzimidazol (PBI) [18]. Tento polymer skvěle odolává zvýšeným teplotám a dokonce se používal jako ochranný materiál v hasičských oblecích či ve skafandrech pro pobyt v kosmu. Vysoké protonové vodivosti se dosahuje dopováním PBI kyselinou fosforečnou. Vysokoteplotní vodíkové palivové články jsou výhodnějším typem palivového článku, protože zvýšení teploty pozitivně ovlivňuje kinetiku chemických reakcí, toleranci k nečistotám (např. oxid uhelnatý) a využitelnost odpadního tepla [8].

Membrány v palivových člancích jsou vystaveny některým problémům, které limitují jejich využití [4]. Především se jedná o chemickou stabilitu membrány. Během reakcí uvnitř palivového článku dochází k tvorbě nežádoucích produktů, jako jsou peroxid vodíku či kyselina sírová. Tyto sloučeniny mohou narušit strukturu membrány a vytvořit drobné trhliny, kde dochází k přímému styku vodíku a kyslíku. Palivo reaguje silně exotermickou reakcí, což ještě dále zhoršuje situaci. Trhlina se tak šíří a vede k fatálnímu selhání palivového článku. Během činnosti palivového článku dochází též k tzv. Fentonově reakci, což je produkce velmi reaktivních hydroxylových a hydroperoxylových radikálů. Tyto radikály napadají makromolekuly polymeru a způsobují jejich rozpad. Dlouhodobý vliv těchto radikálů vede k úplné degradaci materiálu membrány.

2. PEM elektrolýza

Elektrolýza vody je jedním ze způsobů výroby vodíku a kyslíku. Reakce vedoucí k rozdělení molekuly vody není energeticky příliš výhodná, vodík je tedy pro účely palivových článků a dalších aplikací vyráběn jiným procesem. Příkladem může být reformace zemního plynu, která ovšem produkuje vodík s malým množstvím nečistot (sirovodík, oxid uhelnatý a oxid uhlíčitý). Tyto nečistoty jsou pro palivový článek silně toxické a způsobují tzv. otravu článku. V budoucnu se předpokládá využití vodíku, který bude produkován vysokoteplotní elektrolýzou během činnosti jaderných reaktorů 4. generace. Vysokoteplotní elektrolýza umožní přeměnu přebytečného tepla z reaktoru a jeho udržení v optimálních provozních podmínkách. Nevýhodnost reakce je vyvážena pozitivními dopady zařazení tohoto typu elektrolýzy do systému. Klasická elektrolýza využívá vysokých proudových hustot k výrobě vodíku a kyslíku, a proto se o jejím uplatnění hovoří především v souvislosti s obnovitelnými zdroji elektrické energie [2].

Princip jednotek pro elektrolýzu je stejný jako v případě palivových článků [6]. Celé zařízení jen funguje opačně (obr. 1). Molekuly vody jsou rozděleny na ionty kyslíku a vodíku, přičemž vodíkový proton opět putuje přes membránu. Výsledné produkty se tak tvoří v oddělených oblastech a není problém je jímat a uskladňovat. Oba produkováné plyny navíc dosahují vysoké čistoty. Pro reakci je však nutné dodávat elektrický proud a složení elektrod je v případě jednotek pro elektrolýzu odlišné od elektrod pro palivové články. Nicméně i v tomto směru byl učiněn pokrok a byl sestaven tzv. regenerativní palivový článek [1], který kombinuje obě zařízení. V případě dodávání



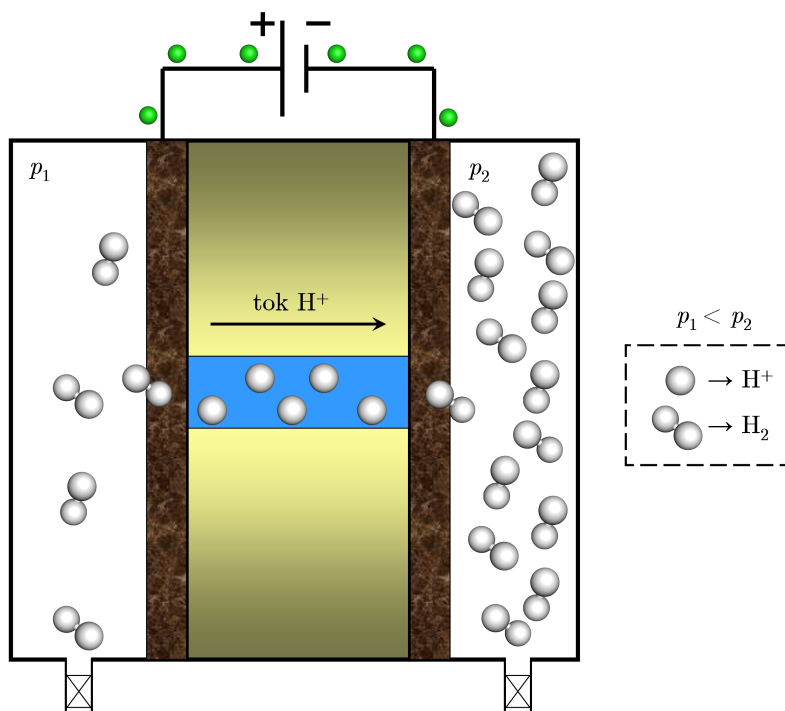
Obr. 1. Schematický popis PEM elektrolýzy

elektrického proudu článek produkuje vodík a kyslík, zatímco při zásobování pracovními plyny vyrábí článek elektrický proud. Tyto regenerativní palivové články mají ovšem problémy s životností a pro praktické aplikace se tak stále používají oddělené palivové články a elektrolýzery.

U všech těchto zařízení je možné zvyšovat účinnost snižováním tloušťky membrány. Proto jsou užívány membrány s typickou tloušťkou cca $50\ \mu\text{m}$. Tyto membrány jsou pak velmi náchylné k mechanickému poškození a tvorbě trhlin. V případě elektrolýzery je velmi důležitým parametrem čistota vstupní vody. I velmi malé množství minerálů či kovových částic vede k prudkému poklesu životnosti membrány.

Technologicky výhodné je spojení elektrolýzery, palivového článku a solární či větrné elektrárny do systému, který nezatěžuje rozvodnou elektrickou síť takovým způsobem jako samotné obnovitelné zdroje bez implementovaných vodíkových technologií [9]. Například u větrných elektráren vedou příznivé povětrnostní podmínky k vysokému výkonu dodávanému do rozvodné sítě, přičemž hrozí její kolaps. Naopak, poptávka po elektrické energii nemusí být uspokojena za bezvětří. Tento problém lze řešit konverzí elektrické energie na vodík pomocí elektrolýzery. V případě nedostatku elektrické energie lze dříve vyrobený vodík opět využít v palivovém článku a produkovat elektrickou energii pro pokrytí aktuální poptávky. Výhodou uvedeného systému konverze na vodík je možnost uskladnění a odložení spotřeby, což je u samotné elektrické energie z obnovitelných zdrojů ze zřejmých důvodů vyloučeno. Nezbytným předpokladem pro fungování takového systému je schopnost skladování velkého množství vodíku za vysokých tlaků. Kupodivu i při řešení tohoto problému se mohou uplatnit polymerní membrány.

Pomineme-li náročnou konstrukci nádoby ke skladování vodíku, pak dalším problematickým bodem bývá ukládání vodíku do nádoby pod požadovaným vysokým tlakem. Pro velké objemy vodíku se stále jeví jako nejvýhodnější varianta využití klasického



Obr. 2. Schéma vodíkového kompresoru

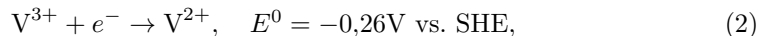
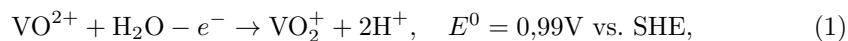
mechanického kompresoru. Pomocí polymerní membrány ale můžeme sestavit kompresor (obr. 2) neobsahující žádné pohyblivé části a založený na elektrochemických reakcích popsaných v předchozím textu.

Uprostřed kompresoru je opět membrána typu Nafion či PBI s anodickou katalytickou vrstvou rozkládající dvouatomové molekuly vodíku na protony a elektrony. Pokud je do zařízení dodáván elektrický proud, protony putují přes membránu na katodickou stranu, kde v katalytické vrstvě tvoří opět molekuly vodíku. Dochází tak k akumulaci vodíku na katodické straně a mimo jiné k produkci vodíku bez nečistot. Vysoký gradient tlaku způsobuje tzv. zpětnou difúzi vodíku, která snižuje účinnost kompresoru. Při zapojení několika jednotek do série lze dosáhnout skutečně vysokých tlaků (patentováno bylo zařízení s výstupním tlakem 857 bar [12]).

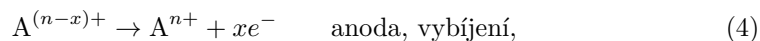
3. Vanadové baterie

Dalším typem zařízení, kde nacházejí uplatnění polymerní membrány, jsou vanadové průtočné baterie. Tento typ baterií využívá kapalného elektrolytu s obsahem vanadu, který se vyskytuje ve čtyřech oxidačních stavech [14]. Elektrolyt proudí k aktivní oblasti ze zásobníku a cirkulace je zajištěna čerpadly (obr. 3). Celé zařízení funguje na základě změny oxidačních stavů vanadu a elektrolyt tedy tvoří směs různých stavů těžké látky oddělených polymerní membránou. Mezi jednotlivými oxidačními stavy dochází

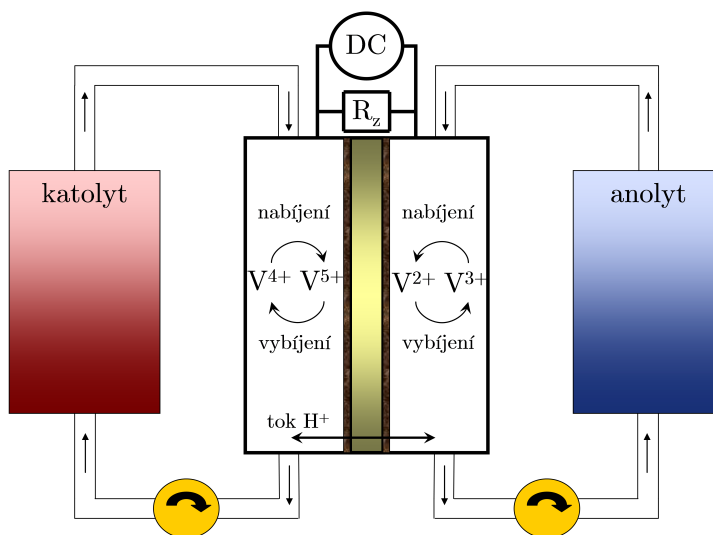
k přechodům, které uvolňují či spotřebovávají protony resp. elektrony. Můžeme je zapsat chemickými rovnicemi



kde E^0 značí standardní elektroodový potenciál a SHE standardní vodíkovou elektrodu. Velmi zjednodušeně můžeme tento potenciál chápat jako elektrické napětí mezi elektrodou umístěnou v elektrolytu a etalonem (SHE), podrobnější popis nalezne čtenář například v publikaci [3]. Reakce jsou řízeny nutným přechodem protonů přes polymerní membránu a pohybem elektronů ve vnějším okruhu. Základním principem vanadových baterií je oddělení nosiče energie (elektrolytu) a oblasti, která poskytuje požadovaný výkon (elektrochemický článek obsahující membránu) [17]. Elektrolyt je rozdělen na anolyt a katolyt a k jejich styku dochází kontrolovaně v elektrochemickém článku. Chemické reakce (3)–(6) spočívající ve změně oxidačního stavu jsou vratné a proces lze tedy libovolně měnit, což odpovídá nabíjení a vybíjení baterie (obr. 3). Obecně lze chemické rovnice v baterii zapsat jako



přičemž písmeny A a B označujeme oxidační stav vanadu (například $\text{A}^{n+} = \text{V}^{3+}$).



Obr. 3. Vanadová baterie se žlutě naznačenými čerpadly

Kapacita vanadové baterie je dána velikostí nádob s elektrolytem a její výkon závisí na velikosti elektrochemického článku a jeho uspořádání. Tato skutečnost vede k vysoké variabilitě baterií, které mohou velice efektivně skladovat i velké množství energie. Opět se nabízí kombinace s obnovitelnými zdroji elektrické energie, jejichž aktuální výkon nelze predikovat [17].

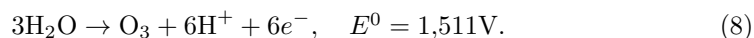
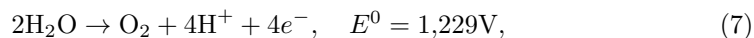
Jedna z výhod vanadové baterie spočívá v tom, že anolytem i katolytem jsou stejné materiály lišící se pouze oxidačními stavy. Takové uspořádání nevede v případě průsaku z anodické strany na katodickou k nijak bouřlivým reakcím, pouze se sníží kapacita celé baterie. K dalším výhodám patří možnost konstrukce baterií téměř libovolných rozměrů. V neposlední řadě je potřeba zmínit skutečnost, že vanadové baterie dosahují skvělé odezvy a hodí se v situacích, kdy je potřeba do systému rychle dodat elektrickou energii. Zařazením vanadové baterie dokáže systém reagovat na poptávku elektrické energie v řádu milisekund. V úvahách o konstrukci soběstačných budov se plánuje využití tohoto typu baterie k vyrovnání výkonových špiček, kdy například vodíkový palivový článek není schopen dostatečně rychle dodat potřebnou energii [9].

4. Ozónolýza vody

Poměrně závažným problémem současnosti je biologická kontaminace vody. V ČR je kvalita pitné vody na velmi vysoké úrovni, nicméně některé výrobní procesy vedou k znečištění vody biologickými polutanty, které je potřeba odstranit. K těmto účelům se využívá mnoho typů filtrace, jedním z nejzajímavějších způsobů je však využití ozónu. Molekula ozónu se rychle rozpadá a vzniklé vysoce reaktivní radikály napadají buněčnou stěnu biologických polutantů [7]. Rozpadem ozónu (20–90 minut v závislosti na podmínkách) dochází i k odstranění čisticí látky a vodu tedy není potřeba dále zpracovávat [5]. Pokud je voda čištěna chlórem, hrozí navázání tohoto plynu na další látky ve vodě. Výhodné je i rozpuštění ozónu přímo ve vodě, které je daleko efektivnější, než v případě výroby ozónu ve vzduchu a až následného sycení vody.

V současnosti jsou možnosti využití ozónu k čištění vody velmi dobře prozkoumány. Ozón samotný se obvykle vyrábí tichým výbojem, okolo kterého proudí vzduch nebo čistý kyslík. Koncentrace takto vyrobeného ozónu dosahuje v případě kyslíku přibližně 15 % hmotnosti v produkovaném plynu. Je-li použit vzduch, klesá koncentrace na přibližně 2 % hmotnosti a hrozí vznik oxidů dusíku. Průmyslová výroba ozónu a jeho následná distribuce je prakticky vyloučena, protože ve vysokých koncentracích je ozón silně výbušný a transport by byl příliš nebezpečný. Ozón se tak vyrábí přímo v místech, kde bude využit. Výroba ozónu s využitím polymerní membrány a vhodných elektrod je výhodnější než výroba tichým výbojem nebo UV absorpcí.

Princip elektrochemické výroby ozónu se příliš neliší od elektrolýzy. Výroba kyslíku a vodíku z vody probíhá za nižších anodických potenciálů (7), se zvyšujícím se elektrodovým potenciálem začne převládat reakce (8):



Elektrody ve styku s polymerní membránou jsou obvykle kovové [16]. V prvních pokusech byla využívána platina, další výzkum se soustředil na α -PbO₂ (ortorombická forma) a β -PbO₂ (tetragonální forma). Pro širší rozšíření elektrochemické ozónolýzy je

platina nevhodná z důvodu vysoké ceny. Skvělé vlastnosti oxidů olova poněkud zastiňuje zjištěné stopové množství olova ve vyčištěné vodě, což diskvalifikuje tento způsob čištění k získání pitné vody. V současnosti se tedy využívají méně běžné materiály jako skelný uhlík či borem dopovaný diamant [13].

5. Závěr

Polymerní membrány typu Nafion či PBI jsou součástí mnoha zajímavých zařízení a můžeme očekávat jejich další rozšíření. Další odklon od fosilních paliv a snaha o stavbu soběstačných budov povede k širšímu využití vlastností těchto materiálů. Kromě aplikací polymerních membrán v oblasti obnovitelných zdrojů energie je lze využít i při čištění vody či skladování vodíku.

Poděkování. Autoři srdečně děkují recenzentům PMFA za jejich cenné připomínky, které výrazně zlepšily kvalitu výsledného textu. Tento výsledek vznikl v rámci projektu CENTEM, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0088, který je spolufinancován z ERDF v rámci programu MŠMT OP VaVpI, a v jeho navazující fázi udržitelnosti je podpořen projektem CENTEM PLUS (LO1402) financovaným v rámci programu MŠMT NPU I.

L i t e r a t u r a

- [1] BARBERA, O., et al.: *Energy and provision management study: A research activity on fuel cell design and breadboarding for lunar surface application supported by European Space Agency*. Int. J. Hydrogen Energ. 39 (2014), 14079–14096.
- [2] BARBIR, F.: *PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources*. Sol. Energy 78 (2005), 661–669.
- [3] BARD, A. J., INZELT, G., SCHOLZ, F.: *Electrochemical dictionary*. Springer, Berlin, 2008.
- [4] COLLIER, A., et al.: *Degradation of polymer electrolyte membranes*. Int. J. Hydrogen Energ. 31 (2006), 1838–1854.
- [5] DA SILVA, A. M., SANTANA, M. H. P., BOODTS, J. F. C.: *Electrochemistry and green chemical processes: electrochemical ozone production*. Quim. Nova 26 (2003), 880–888.
- [6] GRIGORIEV, S. A., POREMSKY, V. I., FATEEV, V. N.: *Pure hydrogen production by PEM electrolysis for hydrogen energy*. Int. J. Hydrogen Energ. 31 (2006), 171–175.
- [7] HAN, S.-D., et al.: *Electrochemical generation of ozone using solid polymer electrolyte*. Indian. J. Chem. 43A (2004), 1599–1614.
- [8] CHANDAN, A., et al.: *High temperature (HT) polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) – A review*. J. Power Sources 231 (2013), 264–278.
- [9] IPSAKIS, D., et al.: *Power management strategies for a stand-alone power system using renewable energy sources and hydrogen storage*. Int. J. Hydrogen Energ. 34 (2009), 7081–7095.
- [10] LARMINIE, D., DICKS, A.: *Fuel cell systems explained*. John Wiley, Chichester, 2003.
- [11] MAURITZ, K. A., MOORE, R. B.: *State of understanding nafion*. Chem. Rev. 104 (2004), 4535–4586.
- [12] NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA: *Electrochemical hydrogen compressor*. Wong, T. Y. H., Girard, F., Vanderhoek, T. P. K., č. patentu WO 03/075379, 12. 9. 2003.

- [13] PARK, S. G., et al.: *Use of boron-doped diamond electrode in ozone generation*. J. New. Mat. Electrochem. Systems 8 (2005), 65–68.
- [14] PERRY, M. L., WEBER, A. Z.: *Advanced redox-flow batteries: a perspective*. J. Electrochem. Soc. 163 (2016), A5064–A5067.
- [15] TOMÁŠ, M., NOVOTNÝ, P.: *Poznátky ze současného vývoje palivových článků*. PMFA 58 (2013), 28–38.
- [16] WANG, Y.-H., CHEN, Q.-Y.: *Anodic materials for electrocatalytic ozone generation*. Int. J. Hydrogen Energ. 2013 (2013).
- [17] WEBER, A. Z., et al.: *Redox flow batteries: a review*. J. Appl. Electrochem. 11 (2011), 1137–1164.
- [18] ZHANG, J., et al.: *High temperature PEM fuel cells*. J. Power Sources 160 (2006), 872–891.