

ELEKTROLIZER MEMBRANOWY JAKO ELEMENT DOMOWEGO SYSTEMU ENERGII ODNAWIALNEJ - ANALIZA PARAMETRÓW PRACY

THE MEMBRANE ELECTROLYZER AS A COMPONENT OF A HOME RENEWABLE ENERGY SYSTEM - ANALYSIS OF OPERATING PARAMETERS

Monika Tkaczuk, Dorota Wałęcka - Wydział Mechaniczno-Energetyczny, Politechnika Wrocławska

DOI:10.5604/01.3001.0055.5138

Streszczenie

Szkodliwe zmiany klimatu w połączeniu z rosnącym zapotrzebowaniem na energię stanowią poważne wyzwanie dla ludzkości. Odnawialne źródła energii odegrają istotną rolę w zapobieganiu katastrofie klimatycznej. Pomimo licznych zalet, jednym z problemów związanych z odnawialnymi źródłami energii jest ich zależność od warunków pogodowych, co wymusza konieczność magazynowania energii. Jednym z rozwiązań w tym zakresie jest wytwarzanie wodoru. Elektrolizer membranowy stanowi przykład nowoczesnych technologii energetycznych istotnych z punktu widzenia transformacji energetycznej oraz zmian w sektorze górnictwa i energetyki.

Przeprowadzono badania procesu elektrolizy wody w 1-celkowym elektrolizerze PEM o powierzchni aktywnej membrany 25 cm² przy różnym natężeniu prądu w celu wytworzenia 50 ml wodoru. Zmierzono podstawowe parametry procesowe (czas, temperaturę, pH i przewodność wody), aby określić wydajność procesu i zmiany zachodzące w wodzie. Następnie, za pomocą chromatografii jonowej, zidentyfikowano przyczynę obserwowanej zmiany przewodności wody.

Słowa kluczowe: zielony wodór, elektroliza, membrana protonowymienna

Abstract

Harmful climate change combined with growing energy demand poses a serious challenge for humanity. Renewable energy sources will play a crucial role in preventing climate catastrophe. Despite numerous advantages, one of the problems associated with renewable energy sources is their dependence on weather conditions, which necessitates energy storage. One solution in this regard is the use of hydrogen. The membrane electrolyzer is an example of modern energy technologies relevant to the energy transition and changes in the mining and energy sectors.

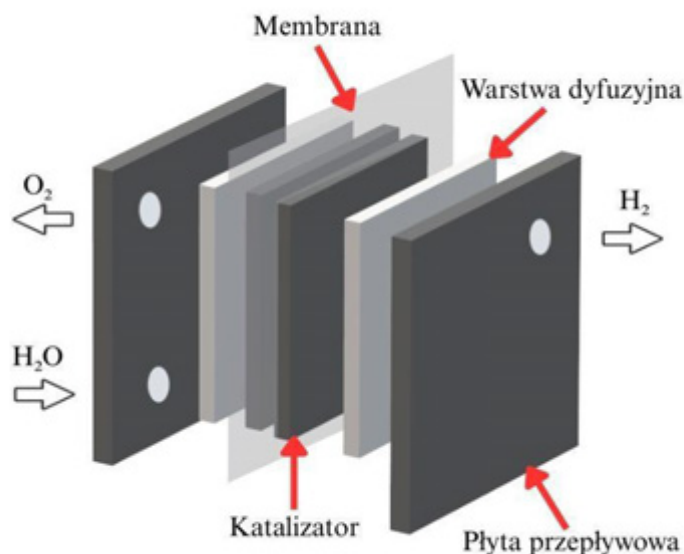
Research was conducted on the water electrolysis process in a 1-cell PEM electrolyzer with an active membrane area of 25 cm² at different current densities to produce 50 ml of hydrogen. Basic process parameters (time, temperature, pH and water conductivity) were measured to determine process efficiency and changes occurring in the water. Subsequently, using ion chromatography, the cause of the observed change in water conductivity was identified.

Keywords: green hydrogen, electrolysis, proton exchange membrane

Wstęp

Elektrolizery membranowe (PEMWE) z membraną protonowymienną to urządzenia służące do produkcji „zielonego” wodoru. Elektroliza wody z użyciem membrany polimerowej (PEMWE) jest kluczową techniką w dążeniu do bezemisyjnej produkcji wodoru. Technologie wytwarzania tego typu wodoru, wpisują się w trend odchodzenia od scentralizowanej energetyki opartej na paliwach kopalnych.

Poprzez integrację PEMWE z odnawialnymi źródłami energii (OZE), takimi jak energia wiatrowa, wodna czy słoneczna, możliwe jest wytwarzanie wodoru bez emisji CO₂ [1]. Jednym z głównych wyzwań związanych z PEMWE jest degradacja membrany oraz innych komponentów ogniwa, co może prowadzić do emisji jonów fluorkowych [2] [5]. Stąd istotne jest odpowiednie zaprojektowanie, budowa i użytkowanie tych urządzeń, co jak pokazuje praktyka, napotyka wiele trudności.



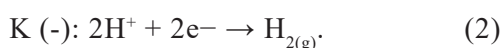
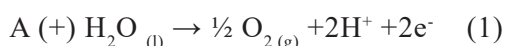
Rys. 1. Podstawowa komórka (celka) elektrolizera PEM
Fig. 1. Basic cell of a PEM electrolyzer

Podstawowa komórka elektrolizera PEM składa się z 2 elektrod, katody i anody, pokrytych katalizatorami (metale szlachetne- platyna, tlenek rutenu lub irydu), membrany polimerowej protonowymiennej oraz źródła prądu stałego. Schemat ogniwa PEMWE z jego podstawowymi komponentami przedstawiono na rysunku 1.

Ocena degradacji elektrolizera wody z membraną do wymiany protonów (PEMWE) jest kluczowa dla zrozumienia jego długoterminowej trwałości i wydajności w warunkach rzeczywistych. Niniejsze badania koncentrują się na określeniu wydajności elektrolitycznej oraz prądowej procesu elektrolizy, parametrów pracy takich jak temperatura, pH i przewodność wody, a także określeniu ilości fluorków, jako istotnego parametru podczas pracy PEMWE.

Elektroliza PEM

Elektroliza protonowymienna (PEM) wody to kolejna metoda, dzięki której można wytwarzać „zielony” wodór. W odróżnieniu od starszej technologii wytwarzania wodoru, elektrolizy alkalicznej (AEC), w której elektrolitem był roztwór wodny NaOH lub KOH o stężeniu około 20-30%, elektrolitem w tym przypadku jest polimerowa membrana o kwasowym charakterze, która umożliwia wymianę protonów (H^+). Stąd nazwa membrana protonowymienna (PEM). Membrana wraz z elektrodami tworzą tak zwany zespół elektrod membranowych (MEA). Na anodzie woda utlenia się do O_2 i uwalnia protony (1), które przepływają przez membranę i są redukowane na katodzie, tworząc H_2 (2) zgodnie z następującymi reakcjami:



Systemy PEMEC są oparte na koncepcji stałego elektrolitu polimerowego (SPE) do elektrolizy wody, która została po raz pierwszy wprowadzona w latach 60. przez General Electric w celu przezwyciężenia wad AEC. Technologia ta jest zatem mniej dojrzała niż AEC i wykorzystywana głównie do zastosowań na małą skalę.

Do przeprowadzenia reakcji elektrochemicznych w elektrolizerze PEM, ze względu na to, że medium jest woda dejonizowana, niezbędne są katalizatory o wysokiej aktywności. W tym celu warstwa platyny nanoszona jest po stronie katody, a po stronie anody konieczne jest użycie irydu ze względu na agresywne warunki reakcji wydzielania tlenu (OER). W związku z tym w komorze anodowej wymagane są również bardziej stabilne media dyfuzyjne. Materiały warstwy transportu porowatego (PTL) po stronie anody składają się z platynowanych włókien tytanowych lub materiału spiekane [4]. Po stronie katody mogą być stosowane warstwy dyfuzyjne gazu (GDL) na bazie węgla.

Kluczowe zalety tej technologii to wysoka gęstość mocy i sprawność ogniów, zapewnienie wysoko sprężonego i czystego wodoru oraz elastyczne działanie. Wady obejmują drogi katalizator platynowy i materiały fluorowanych membran, dużą złożoność systemu ze względu na działanie pod wysokim ciśnieniem i wymagania dotyczące czystości wody, a także krótszą żywotność niż AEC. Obecne wysiłki rozwojowe są zatem ukierunkowane na zmniejszenie złożoności systemu, aby umożliwić rozbudowę systemu i zmniejszenie kosztów kapitałowych dzięki tańszym materiałom i bardziej wyrafinowanym procesom wytwarzania stosów.

Membrana protonowymienna w procesie elektrolizy

Membrany polimerowe są stosowane zarówno w elektrolizerach, jak i w ogniwach paliwowych typu PEM.

Ich podstawową funkcją jest zatrzymanie protonów, stąd też ich nazwa. Wczesna wersja ogniwa PEM, zastosowana przez NASA w misji Gemini, miała długość życia szacowaną na około 500 godzin, ale była to wartość zadowalająca dla misji wczesnego podboju kosmosu. Program rozwoju tego typu ogniw został kontynuowany we współpracy z nowym typem polimerowej membrany, nazwanej w roku 1967 jako Nafion i zarejestrowanej pod znakiem handlowym firmy Dupont. Ten rodzaj membrany stał się standardem dla ogniw typu PEM i jest nim do dnia dzisiejszego.

Nafion składa się z głównego łańcucha politetrafluoroetylenowego (PTFE) z dołączonymi grupami perfluorowinyloeterowymi, zakończonymi grupami sulfonowymi. Dzięki obecności tych grup możliwy jest transport protonów. Grubość membrany wynosi zazwyczaj około 100 μm , przy czym obserwuje się tendencję do stosowania cieńszych materiałów [6]. Cieńsze membrany, choć oferują zalety takie jak niższy opór, mogą być mniej stabilne.

CZĘŚĆ BADAWCZA

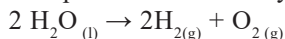
W ramach identyfikacji i analizy uwarunkowań opisywanego zjawiska wykonano badania nad cyklem składającym się z produkcji wodoru metodą elektrolizy wody oraz jego zużycia w ogniwie paliwowym w celu odzysku energii.

Stanowisko testowe (Rys. 2), znajdujące się w Katedrze Inżynierii Konwersji Energii Politechniki Wrocławskiej, zostało skonfigurowane z następujących elementów:

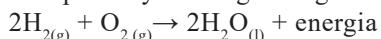
1. Zestaw Hydrogenius Proffesional, zawierający 1-celkowy elektrolizer PEM o powierzchni aktywnej membrany 25 cm^2 ,
2. Zasilacz prądu stałego Power Lab DC Power Supply 305 D,
3. Cyfrowy multimetr PowerfixProfi.

Podczas eksperymentów zasilacz (3) dostarczał prąd o zadanym natężeniu do elektrolizera PEM z membraną Nafion. W wyniku elektrolizy woda zdemineralizowana ulegała rozkładowi na wodór i tlen, które gromadziły się w odpowiednich pojemnikach. Po wytworzeniu 50 ml wodoru dopływ prądu był odłączany, a zgromadzone gazy kierowano do ogniwa paliwowego PEM, gdzie zachodziła reakcja chemiczna prowadząca do przekształcenia energii chemicznej zawartej w wodrze i tlenie w energię elektryczną.

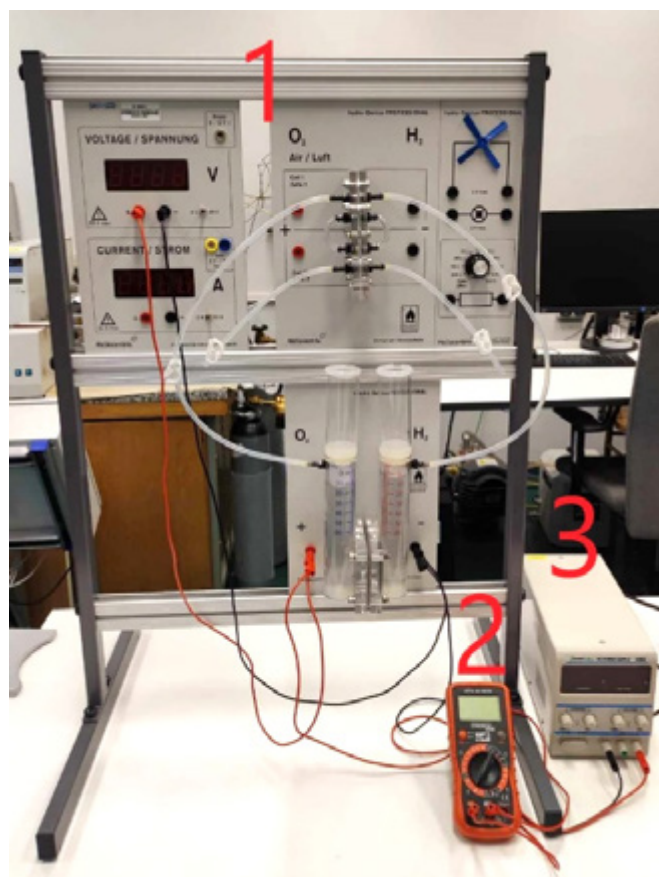
1 etap - elektroliza wody:



2 etap - odzysk energii w ogniwie paliwowym:



W celu dokładnego zbadania zjawiska część badawcza została podzielona na dwie części. Badanie rozpoczęto od przeprowadzenia 10 cykli tego procesu dla pięciu różnych wartości natężeń prądu (1, 2, 3, 4, 5 A), przy czym woda



Rys. 2. Stanowisko badawcze z 1-celkowym elektrolizerem PEM
Fig. 2. Test stand with a single-cell PEM electrolyzer

była utrzymywana w zamkniętej pętli obiegu. Do pomiaru natężenia prądu wykorzystano multimetr (2), natomiast napięcie rejestrowano za pomocą woltomierza będącego częścią systemu Hydrogenius (1).

Przed rozpoczęciem eksperymentu i po każdym cyklu mierzono przewodnictwo, temperaturę i pH wody. Do pomiarów przewodnictwa i temperatury użyto konduktometru CC – 411 Elmetron. Do pomiarów pH użyto pH-metru pH – 2 Pro.

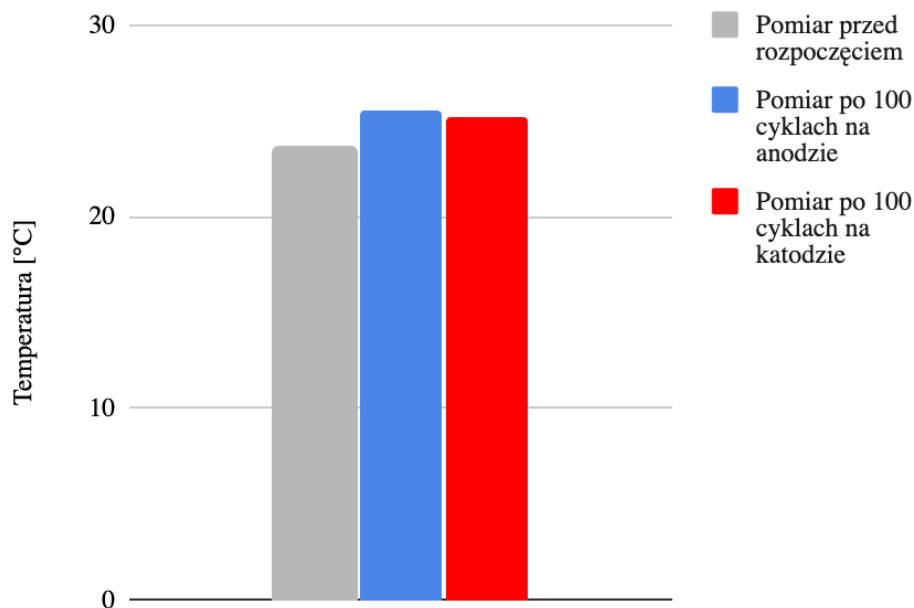
W celu wyeliminowania niekontrolowanych czynników mogących zakłócić wyniki eksperymentu, przeprowadzono drugi etap badań, w którym wykonano 100 cykli procesu w zamkniętej pętli przy natężeniu prądu 5 A i napięciu 1,7-1,8 V. Temperaturę, przewodnictwo i pH mierzono przed i po operacji przy użyciu urządzeń wykorzystanych w pierwszej fazie. W celu sprawdzenia składu wody po eksperymencie zastosowano chromatografię anionową na urządzeniu Dionex Aquion Ion Chromatography System (Rys. 4).

Wyniki badań przedstawione zostały w tabeli 1 oraz na rysunkach 3-5.

Tab.1. Parametry wody przed i po procesie elektrolizy

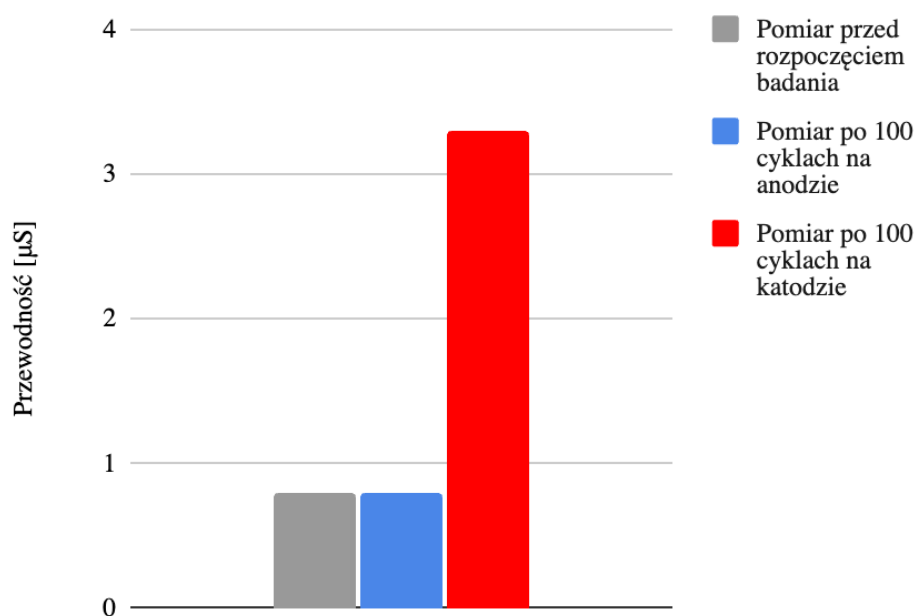
Tab.1. Water parameters before and after the electrolysis process

Jakość wody	Temperatura		Przewodność		pH	
	anoda	katoda	anoda	katoda	anoda	katoda
	°C	°C	μS	μS		
Przed badaniem	23.6		0.8		5.8	
Po 100 cyklach	25.5	25.2	0.8	3.3	5.5	5.3
Zmiana procentowa (%)	8.1	6.8	0.0	312.5	-5.2	-8.6



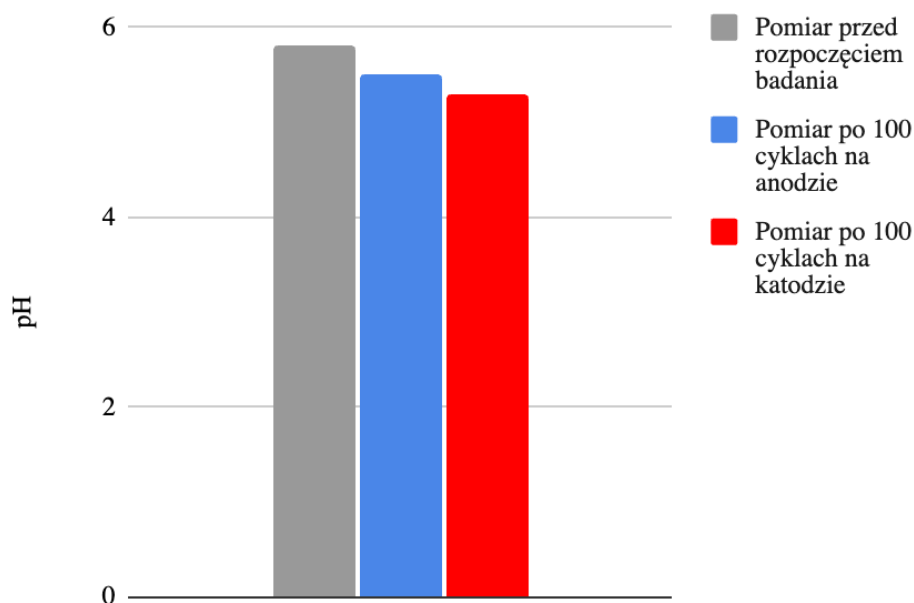
Rys. 3. Temperatura wody przed i po procesie elektrolizy

Fig. 3. Water temperature before and after the electrolysis process



Rys. 4. Przewodność wody przed i po procesie elektrolizy

Fig. 4. Water conductivity before and after the electrolysis process



Rys. 5. pH wody przed i po procesie elektrolizy
Fig. 5. Water pH before and after electrolysis

Rosnące przewodnictwo wody stanowi duży problem w elektrolizie PEM. Woda do procesu musi być bardzo czysta, więc w pewnym momencie zachodzi potrzeba wymiany wody - musi zostać ponownie oczyszczona.

Kolejnym etapem analizy było przeprowadzenie badania chromatografii jonowej w celu znalezienia jonów odpowiedzialnych za zanieczyszczenia. Badania wykonano na urządzeniu Dionex Aquion Ion Chromatography System.

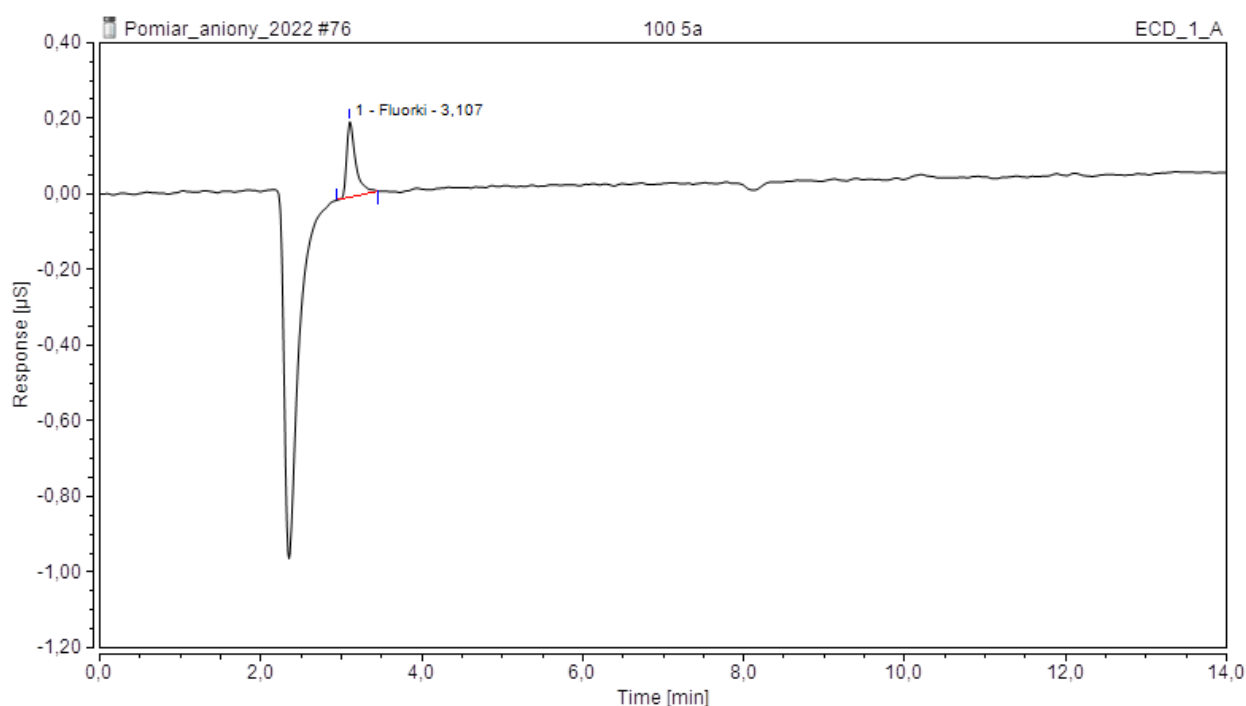
W tej części elektroliza wody została przeprowadzona 100 razy w zamkniętej pętli przy prądzie 5 A i napięciu około 1,7-8 V. Temperaturę, przewodność i pH mierzono przed i po operacji. W obu częściach zastosowano dokładnie te same urządzenia do przeprowadzania elektrolizy oraz pomiarów napięcia, prądu, temperatury, przewodności i pH.

W wodzie przed wykorzystaniem do badania nie wykryto zawartości anionów, natomiast woda z katody po 100 cyklach zawierała fluorki (0,3301 mg/l). Wyniki te przedstawiono na rysunku 6.

PODSUMOWANIE

Parametry badanej wody (temperatura, pH, przewodność) po przeprowadzeniu eksperymentu uległy zmianom.

Temperatura wody procesowej wzrosła zarówno po stronie anodowej, jak i katodowej (Rys. 3). Termodynamiczne napięcie odwracalne, czyli teoretyczne napięcie umożliwiające inicjację elektrolizy w warunkach standardowych wyznaczone na podstawie energii swobodnej Gibbsa wynosi 1,23 V.



Rys. 6. Wyniki oznaczeń chromatografią jonową dla próbki wody po elektrolizie
Fig. 6. Ion chromatography results for the electrolyzed water sample

Napięcie termoneutralne, wyznaczone na podstawie zmiany entalpii reakcji wynosi 1,48 V. Jest to wartość teoretyczna napięcia, przy której układ w warunkach standardowych nie będzie wydzieliał, ani pochłaniał ciepła. Dla wartości napięcia powyżej 1,23 V i mniejszej od 1,48 V układ będzie pobierać ciepło z otoczenia, natomiast dla napięcia powyżej 1,48V układ będzie ciepło oddawać. Podczas eksperymentu napięcie wynosiło między 1,7-1,8 V, zmuszając układ do oddania ciepła [7].

Wartości pH wody zmalały zarówno na anodzie, jak i katodzie, co widać na rysunku 5. Na anodzie zachodzi reakcja utleniania wody, wskutek czego powstają cząsteczki tlenu, a co za tym idzie silnie kwaśne środowisko, a także jony wodorowe, które obniżają pH w bezpośrednim otoczeniu anody. Z kolei na katodzie, mimo że dochodzi do redukcji protonów do wodoru, spadek pH może wynikać z transportu protonów przez membranę na drodze dyfuzji, a także intensywnej konsumpcji H^+ na katodzie, co może powodować zaburzenia w lokalnej równowadze pH. Transport jonów jest ograniczony tylko do protonów przez membranę, co może prowadzić do akumulacji jonów H^+ w różnych częściach komórki.

Przewodność po stronie katody zmieniała się diametralnie, chociaż patrząc na wartości liczbowe (Tab. 1) nadal jest to woda wysokiej czystości. Trzeba jednak pamiętać, że mamy tu do czynienia z małą skalą. Należałoby sprawdzić co się dzieje w urządzeniach o mocy rzędu 1MW.

Przewodność wody wzrosła szczególnie na katodzie. Takie zjawiska są niepożądane w przemyśle, ponieważ woda do procesu elektrolizy PEM, po przekroczeniu pewnego poziomu zanieczyszczenia nie może być w nim dłużej używana - musi zostać oczyszczona lub wymieniona. Aby znaleźć przyczynę tego problematycznego zjawiska wykonano chromatografię anionową wody z katody przed i po 100 cyklach elektrolizy. Badanie wykazało pojawienie się fluorków w wodzie po zakończeniu procesu. Najprawdopodobniej pochodzą one z membrany Nafion - jest ona perfluorowana. Wraz z użytkowaniem oddaje fluorki, głównie z katody, gdzie degradacja jest największa [3].

Degradacja membrany znacząco wpływa na wydajność systemu w czasie. Proces ten często ulega przyspieszeniu podczas cykli prądowych oraz przy narażeniu na napięcie obwodu otwartego w trakcie pracy. Jednym z głównych mechanizmów degradacji jest chemiczny atak na membranę PFSA przez wolne rodniki, takie jak rodnik hydroksylowy ($HO\bullet$) i nadoksylovowy ($HOO\bullet$), powstające m.in. w wyniku homolizy nadtlenu wodoru (H_2O_2). Degradacja ta prowadzi do uwalniania jonów fluorkowych do wody procesowej.

Warunki operacyjne, takie jak wysokie napięcia, temperatura oraz obecność zanieczyszczeń (np. chlorków) mogą zwiększać tempo degradacji membrany i emisji jonów fluorkowych. Stąd też niezwykle istotne jest odpowiednie przygotowanie wody oraz dobór odpowiednich parametrów pracy.

Strategie, takie jak optymalizacja warunków pracy, poprawa trwałości materiałów oraz wprowadzanie powłok ochronnych mają na celu ograniczenie emisji fluorków i wydłużenie żywotności elektrolizera.

Przeprowadzone badania wykazały, że elektrolizer membranowy może pełnić funkcję efektywnego elementu domowego systemu energii odnawialnej umożliwiającego konwersję nadwyżek energii elektrycznej z OZE na wodór. Analiza parametrów pracy potwierdziła wpływ warunków operacyjnych na temperaturę, pH, przewodność wody, a także ujawniła proces stopniowej degradacji membrany, prowadzącej do uwalniania jonów fluorkowych. Zidentyfikowane zjawiska wskazują na konieczność odpowiedniego przygotowania wody i optymalizacji warunków pracy w celu zwiększenia trwałości urządzenia.

Wyniki badań mają istotne znaczenie, pokazują zarówno potencjał, jak i ograniczenia elektrolizerów PEM w zastosowaniach prosumenckich. Mogą one stanowić podstawę dalszych prac nad poprawą trwałości materiałów, a w konsekwencji przyczynić się do szerszego wdrożenia technologii wodorowych w procesie transformacji energetycznej oraz do zmian w sektorze górnictwa i energetyki.

Literatura

- [1] A.Mohammadi, M. Mehrpooya, *A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources*, Energy, Vol.158, pp.632-655, 2018, ISSN 0360-5442, DOI: 10.1016/j.energy.2018.06.073
- [2] S.H. Frensch et al., *Impact of iron and hydrogen peroxide on membrane degradation for polymer electrolyte membrane water electrolysis: Computational and experimental investigation on fluoride emission*, Journal of Power Sources, Vol. 420, 30 April 2019, 54-62, ISSN 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2019.02.076
- [3] S. H. Frensch, F. Fouda-Onana, G. Serre, D. Thoby, S. S. Araya, and S. K. Kær, *Influence of the operation mode on PEM water electrolysis degradation*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 44, no. 57, pp. 29889–29898, Nov. 2019, ISSN 0360-3199, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.09.169
- [4] Stieber et al., *Porous Transport Layers for Proton Exchange Membrane Electrolysis Under Extreme Conditions of Current Density, Temperature, and Pressure*, Advanced Energy Materials, Vol.11, Issue33, 2021, ISSN 1614-6832, DOI: 10.1002/aenm.202100630, DOI: 10.1002/aenm.202100630
- [5] E. Kuhnert et al, *Fluoride emission rate analysis in proton exchange membrane water electrolyzer cells*, Front. Energy Res., 25 November 2024, ISSN 2095-1701, DOI:10.3389/fenrg.2024.1457310
- [6] X.Luo, G.Lau, M.Tesfaye, C.R.Arthurs, I.Cordova, Ch.Wang, M.Yandrasits and A. Kusoglu, *Thickness Dependence of Proton-Exchange-Membrane Properties*, Journal of The Electrochemical Society, Volume 168, Number 10, 2021, ISSN 0013-4651, DOI 10.1149/1945-7111/ac2973
- [7] W.Li, H.Tian, L.Ma, Y.Wang, X.Liu, X.Gao, *Low-temperature water electrolysis: fundamentals, progress, and new strategies*, Materials Advances, Vol. 3, Issue 14, 2022, Pages 5598-5644, ISSN 2633-5409, DOI: 10.1038/nature21672