

Polimerowe ogniwa paliwowe

Cz. II. Rodzaje polimerów oraz zastosowania

Marek Malinowski¹⁾, Agnieszka Iwan^{1),*}

DOI: dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.708

Streszczenie: Artykuł stanowi II cz.***) pracy przeglądowej dotyczącej polimerowych ogniw paliwowych (*fuel cells*). Omówiono rodzaje polimerów wykorzystywanych w ogniwach paliwowych: polimery fluorowane, polimery sulfonowane i polimery aromatyczne oraz praktyczne zastosowania w skonstruowanych na ich podstawie ogniwach. Opisano zalety i wady omawianych polimerów w kontekście ich aplikacji w ogniwach paliwowych. Przedstawiono możliwości tworzenia mieszanek polimerowych na bazie polimerów [Nafion[®], poli(fluorek winylidenu) (PVDF), poli(2,6-dimetylo-1,4-tlenek fenylenu) (PPO)] i polibenzimidazoli (PBI) oraz domieszek zarówno organicznych (imidazol, dietyloamina, PBI), jak i nieorganicznych (ZrP, SiO₂, TiO₂, BPO₄, H₃PO₄, Sn_{0,95}Al_{0,05}P₂O₇-P_xO_y, CsHSO₄). Podano przykłady aplikacji ogniw paliwowych z podziałem ze względu na sposób ich wykorzystania: mobilny, stacjonarny i na potrzeby transportu.

Słowa kluczowe: polimery, wodór, ogniwa paliwowe z elektrolitem polimerowym, zastosowania ogniw paliwowych.

Polymer fuel cells. Part II. Types of polymers and applications

Abstract: In the first part of this review the mechanism of operation and kinds of fuel cells along with experimental methods used were described**). The following second part of the review includes the description of different kinds of polymers intended for fuel cells such as: (i) fluorinated polymers, (ii) sulfonated polymers and (iii) aromatic polymers. Advantages and disadvantages of each polymer in view of its use in various types of fuel cells were shown. The possibility to prepare the blends of polymers [Nafion[®], poly(vinylidene fluoride) (PVDF), poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) (PPO)] and poly(benzimidazole) (PBI) with organic (imidazole, diethyl amine or PBI) and inorganic (ZrP, SiO₂, TiO₂, BPO₄, H₃PO₄, Sn_{0,95}Al_{0,05}P₂O₇-P_xO_y, CsHSO₄) additives was discussed. Examples of applications of fuel cells divided with respect to the manner of their use: mobile, stationary and for transportation purposes were given.

Keywords: polymers, hydrogen, polymer electrolyte membrane fuel cells, applications of fuel cells.

POLIMERY W OGNIWACH PALIWOWYCH

Dowodem dużego zaawansowania prac – zarówno badawczych, jak i aplikacyjnych – dotyczących polimerowych ogniw paliwowych jest ukazywanie się każdego roku dużej liczby publikacji z tej tematyki np. [1–11] oraz obecne już zastosowania praktyczne. Pierwsze polimerowe ogniwo paliwowe, oparte na polistyrenie sulfonowanym, było badane w 1960 r. na zlecenie NASA (Gemini program) przez General Electric [1].

Aby membrana polimerowa, zwana potocznie „sercem” ogniwa paliwowego, mogła być zastosowana w og-

niwie paliwowym, powinna wykazywać duże przewodnictwo protonowe, dobrą izolację elektryczną, dużą stabilność mechaniczną i termiczną oraz oksydacyjną i hydrolytyczną, charakteryzować się korzystnymi właściwościami barierowymi a także długim czasem życia. Ważne też jest by koszty jej wytworzenia były relatywnie niewysokie [2].

W ogniwie paliwowym membrana polimerowa bierze udział w procesie przenoszenia ładunku, zapobiega bezpośredniemu mieszanemu się wodoru i tlenu oraz służy jako izolacja elektronowa między elektrodami [12]. Membrany polimerowe stosowane w ogniwach paliwowych są oceniane pod względem właściwości mechanicznych, stabilności termicznej, przewodnictwa protonowego, chłonności wody oraz przydatności w danej konstrukcji ogniwa [2]. Należy podkreślić, że ważnym czynnikiem określającym przydatność polimeru do zastosowań w ogniwie paliwowym jest rozpuszczalność w rozpuszczalniku wysokowrzącym [np. DMA, H₂SO₄,

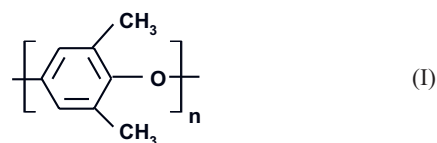
¹⁾ Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, ul. M. Skłodowskiej-Curie 55/61, 50-369 Wrocław.

^{*}) Autor do korespondencji; e-mail: a.iwan@iel.wroc.pl

^{**)} Cz. I *Polimery* 2014, 59, 451.

poli(kwas fosforowy) (PPA)], warunkująca wytworzenie membrany [1–10].

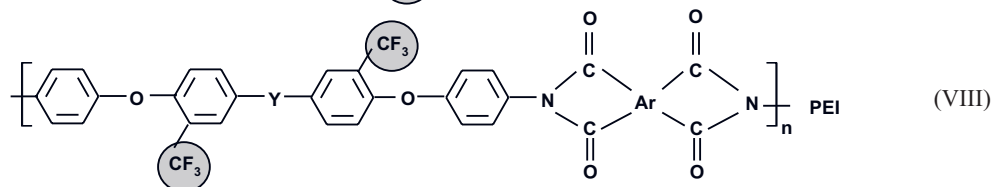
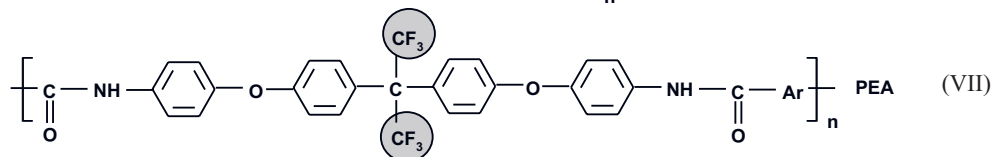
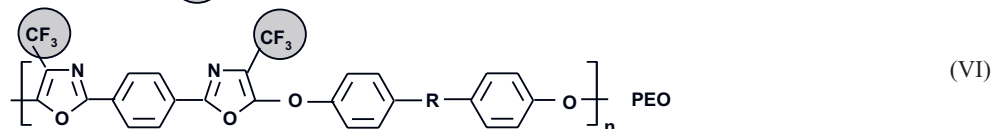
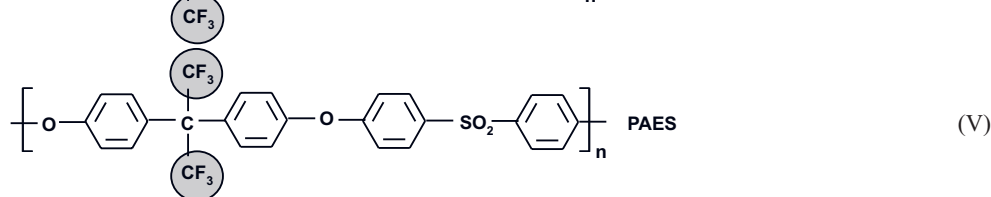
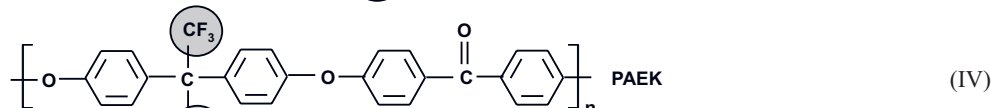
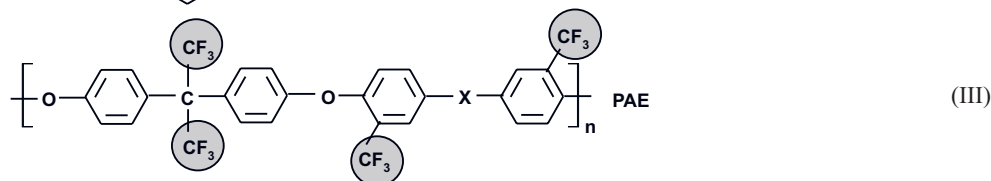
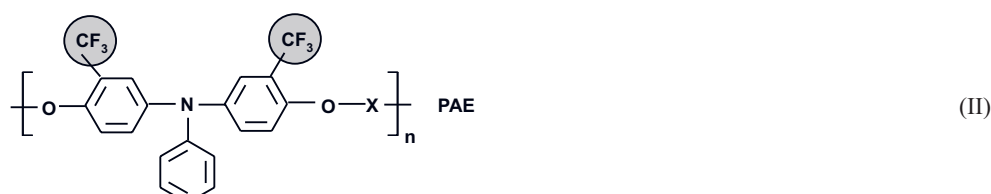
Biorąc pod uwagę budowę chemiczną polimerów wykorzystywanych jako membrany w polimerowych ogniwach paliwowych, można wyróżnić trzy grupy: (i) polimery fluorowane [1, 2, 4], (ii) polimery sulfonowane [5–8, 13] oraz polimery aromatyczne [9, 10]. Od 1962 r. najbardziej powszechnymi, dostępnymi w handlu polimerami stosowanymi w ogniwach paliwowych są Nafion[®] (DuPont) i Flemion[®] (Asahi Glass Co.) oraz, ostatnio, Fumion[®] (Fumatech) i Tosflex[®] (Tosoh Co. Ltd.) – dzięki bardzo dobrym właściwościom elektrochemicznym w temperaturze poniżej 80 °C i w warunkach dużej wilgotności [1]. Budowę chemiczną Nafionu[®] przedstawiono w I cz. pracy. W sprzedaży znajduje się Nafion[®] 112, 212, 115 i 117, różniący się grubością membrany (odpowiednio, 51, 51, 127 i 183 μm) oraz równoważnikiem masowym – masą równoważnikową wyrażoną w g/mol (*equivalent weight*) określającą masę elektrolitu zawierającą jeden mol grup SO₃H (odpowiednio 1100 g/mol –

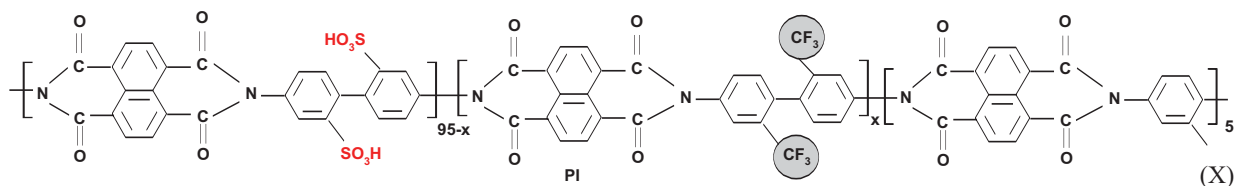
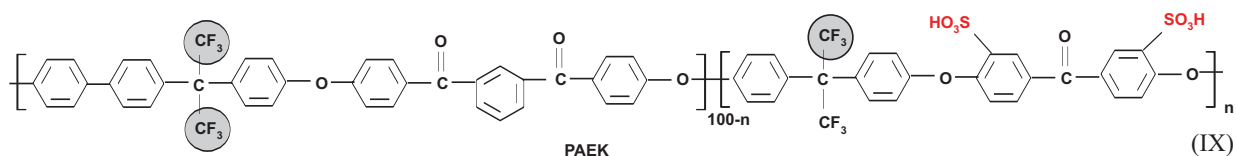


Nafion[®] 112, 115 i 117 oraz 2100 g/mol – Nafion[®] 212) [1]. Dwie pierwsze cyfry w zapisie nazwy Nafionu informują o wartości równoważnika wagowego, natomiast trzecia cyfra oznacza grubość membrany wyrażoną w tysięcznych częściach cala (mil).

Rodzaje Nafionu[®] różnią się właściwościami fizykochemicznymi, np. Nafion[®] 117: chłonność wody 23 %, temperatura pracy 80 °C, napięcie ogniwa 0,2 V, gęstość prądu 600 mA/cm², konduktywność minimum 0,10 S/cm, natomiast Nafion[®] 115: chłonność wody 32 %, temperatura pracy 110 °C, napięcie ogniwa 0,4 V, gęstość prądu 95 mA/cm², konduktywność minimum 0,10 S/cm [2].

Prowadzone są badania nad możliwością zastąpienia Nafionu[®] przez poli(2,6-dimetylo-1,4-tlenek fenylenu) [PPO, wzór (I)] [3], wykazujący wysoką temperaturę





zeszklenia ($T_g = 210\text{ }^\circ\text{C}$), dużą wytrzymałość mechaniczną i bardzo dobrą stabilność hydrolytyczną.

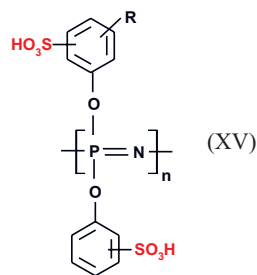
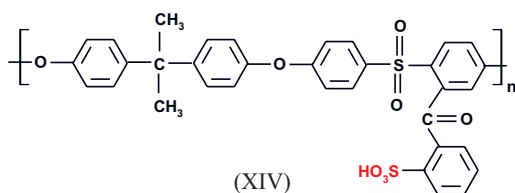
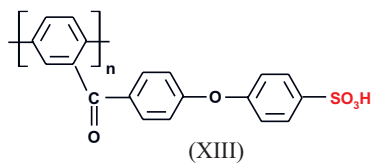
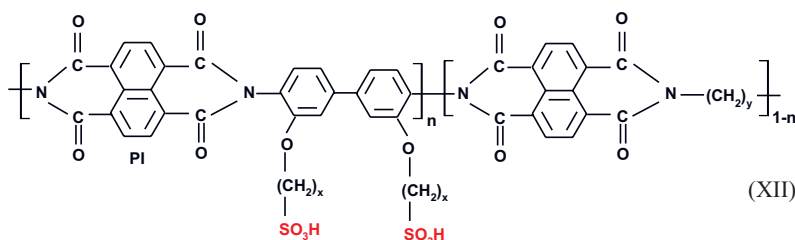
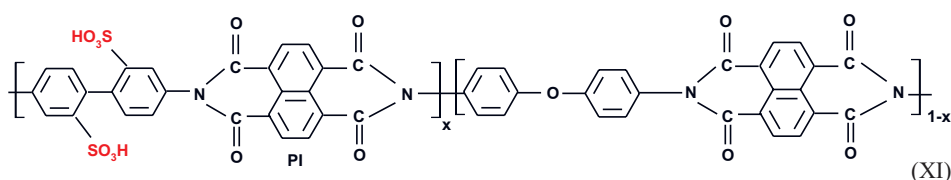
PPO sulfonowany (SPPO) za pomocą stężonego kwasu siarkowego lub kwasu chlorosulfonowego jest materiałem o dobrym przewodnictwie protonowym i dużej stabilności termicznej [3], jednak wciąż jeszcze lepszymi właściwościami odznacza się Nafion[®] 112. Na przykład SPPO: chłonność wody 0,6–24 %, odpowiednio, ze wzrostem stopnia sulfonowania 0–40 % mol, IEC (*Ion Exchange Capacity*) 0–2,63 mmol/g, przewodnictwo $2,5 \cdot 10^{-5}$ – $1,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm, natomiast Nafion[®] 112: chłonność wody 16 %, IEC 0,91 mmol/g, przewodnictwo $8,7 \cdot 10^{-2}$ S/cm [3].

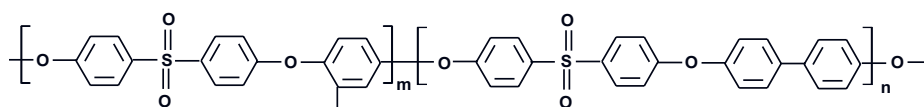
Spośród polimerów fluorowanych, badanych w kierunku zastosowań w ogniwach paliwowych, należy wymienić poli(aryloetery) (PAE), poli(aryloeteroketony) (PAEK), poli(aryloeterosulfony) (PAES), poli(eterooksazole) (PEO), poli(eteroamidy) (PEA) i poli(eteroimidy) (PEI) o budowie przedstawionej wzorami (II)–(VIII).

Wprowadzenie grupy $-\text{CF}_3$ do struktury polimeru wpływa na poprawę: (i) rozpuszczalności polimeru oraz jego przetwarzalności, (ii) stabilności termicznej, (iii) przezroczystości i (iv) odporności na palenie, ale równocześnie powoduje zmniejszenie krystaliczności polimeru, stałej dielektrycznej oraz absorpcji wody [4].

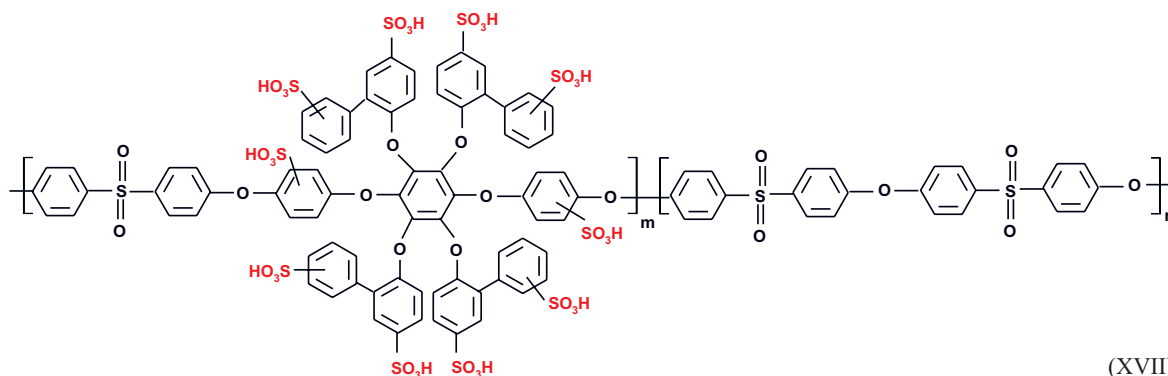
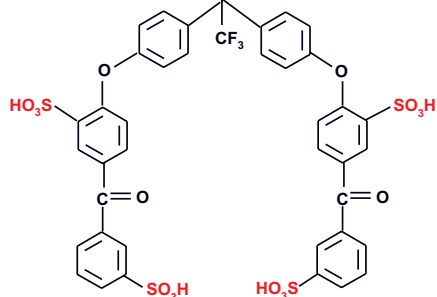
Polimery zawierające ugrupowanie $-\text{CF}_3$, przeznaczone do wykorzystania w ogniwach paliwowych, poddaje się intensywnej modyfikacji na drodze wprowadzania do łańcucha pierścieni fenylowych, tiofenowych, pirydynowych, grup karbazolowych lub *cardo*, atomów fluoru, siarki, grup SO_2 , SO_3H , SO_3Na bądź fosforowych [4]. Przykładową budowę polimerów zawierających ugrupowania $-\text{SO}_3\text{H}$ i $-\text{CF}_3$ przedstawiają wzory (IX) i (X).

Badania dotyczące polimerowych ogniw paliwowych prowadzi się również w kierunku syntezy polimerów sulfonowanych, które mogą być alternatywą dla polimerów fluorowanych, np. Nafionu[®] [5–8]. Polimery fluorowane stosowane jako membrany w ogniwach paliwo-

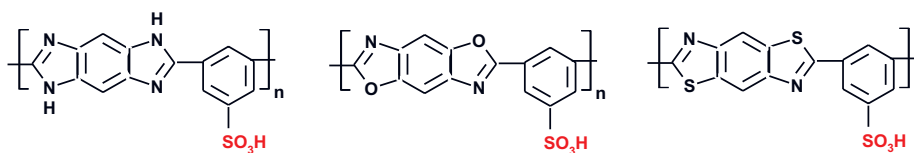




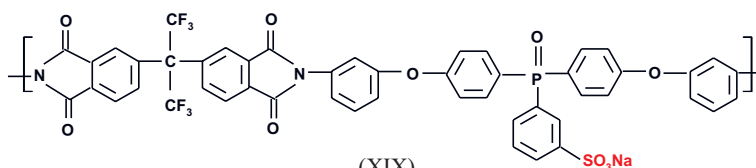
(XVI)



(XVII)



(XVIII)



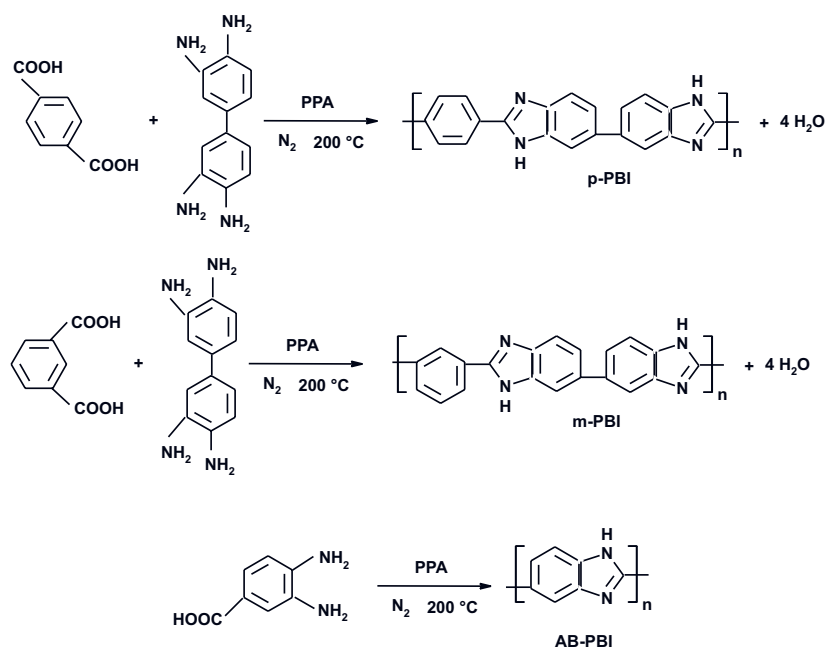
(XIX)

wych mają duże przewodnictwo protonowe (10^{-2} S/cm) i są stabilne chemicznie i mechanicznie w zakresie umiarkowanych wartości temperatury [1, 7]. Należy jednak zaznaczyć, że właściwości te ulegają pogorszeniu w temperaturze powyżej temperatury zeszklenia polimeru, tj. $T_g = 110$ °C [7]. W tej grupie polimerów należy wymienić sulfonowane: kopolimery styrenu (SPSa), poliimidy, poli(fenyleny), poli(aryleny), poli(fosfazeny), poli(benzimidazole), poli(benzoksazole), poli(benzotiazole), poli(eteroketony) i poli(sulfony). Przykładową budowę chemiczną różnych polimerów zawierających ugrupowania $-SO_3H$ przedstawiają wzory (XI)–(XVIII).

Na szczególną uwagę wśród polimerów sulfonowanych zasługują poliimidy sześciocząłkowe [6–8]. Poli-

imidy pięciocząłkowe podczas pracy w ogniwie paliwowym ulegają szybko degradacji z powodu zmniejszania się ich masy molowej, czego konsekwencją jest kruchość membrany [8]. Budowę chemiczną poliimidu pięciocząłkowego używanego w ogniwach paliwowych przedstawia wzór (XIX).

Sulfonowane, sześciocząłkowe poliimidy używane jako membrany w ogniwach paliwowych charakteryzują się większym przewodnictwem protonowym niż polimery fluorowane [7]. Na przykład kopolimid zawierający benzydinę sulfonowaną w pozycji 2,2' wykazywał większe przewodnictwo ($\sigma = 0,13$ S/cm) niż Nafion[®] 112 ($\sigma = 8,7 \cdot 10^{-2}$ S/cm [3]), w całym zakresie wilgotności, ale jego mała stabilność hydrolytyczna jest przeszkodą w za-



Schemat A

stosowaniu w ogniwach paliwowych [7]. Rozgałęzione lub usieciowane sulfonowane poliimidy w pojedynczej celce pomiarowej H_2/O_2 wykazują większą wytrzymałość mechaniczną niż Nafion[®] 112 a w 120 °C ich przewodnictwo wynosi 0,02–0,3 S/cm, w warunkach wilgotności równej 50–100 % [7].

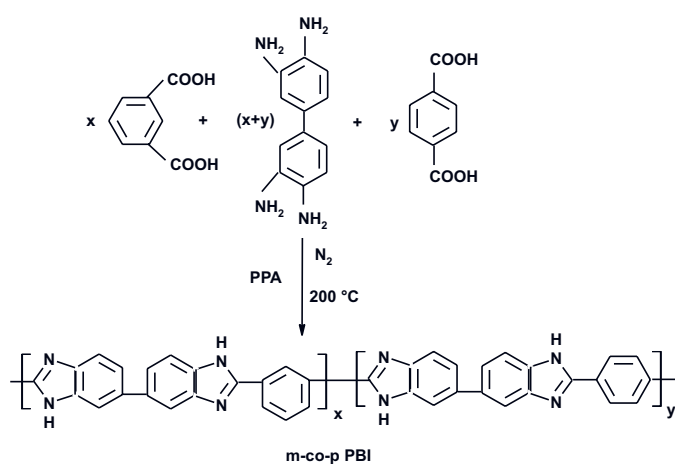
Wśród polimerów badanych pod kątem przydatności do zastosowań w ogniwach paliwowych na uwagę zasługują polibenzimidazole (PBI). Prace w kierunku udoskonalenia metody ich syntezy mają na celu uzyskanie polimerów rozpuszczalnych i przetwarzalnych [9, 10]. Schemat A przedstawia reakcje otrzymywania *p*-PBI, *m*-PBI i AB-PBI.

PBI jest syntezowany najczęściej z kwasu izoftalowego (*m*-PBI) lub tereftalowego (*p*-PBI) i 3,3'-diaminobenzydyny (lub tetrahydrochlorku-3,3'-diaminobenzydyny) w roztworze poli(kwasu fosforowego) (PPA) w temp.

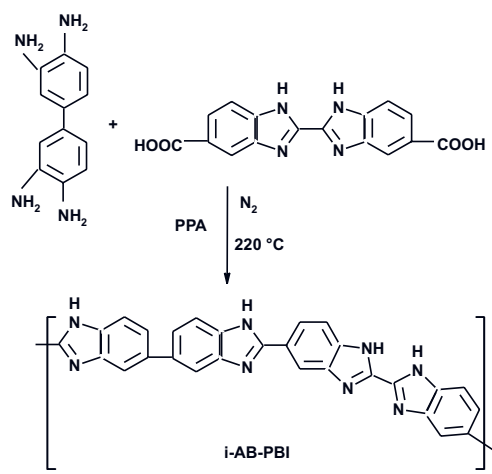
170–200 °C w ciągu ok. 20 h [9, 10, 14]. Polimer PBI jest dostępny w handlu jako polimer o małym ($\overline{M}_w = 11\ 200$) średnim ($\overline{M}_w = 27\ 200$) lub dużym ($\overline{M}_w = 50\ 300$) ciężarze cząsteczkowym [9]. Otrzymywane są również kopolimery PBI (*m*-co-*p* PBI) (schemat B) [15].

PBI wykazują dobrą stabilność termiczną i dobre właściwości mechaniczne w wysokiej temperaturze (200 °C), ponadto dobrą przewodność protonową w środowisku bezwodnym [16]. Wadą PBI jest zła rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych, *p*-PBI jest rozpuszczalny w 95-proc. kwasie siarkowym, *m*-PBI – w DMA, DMSO i H_2SO_4 [14, 17].

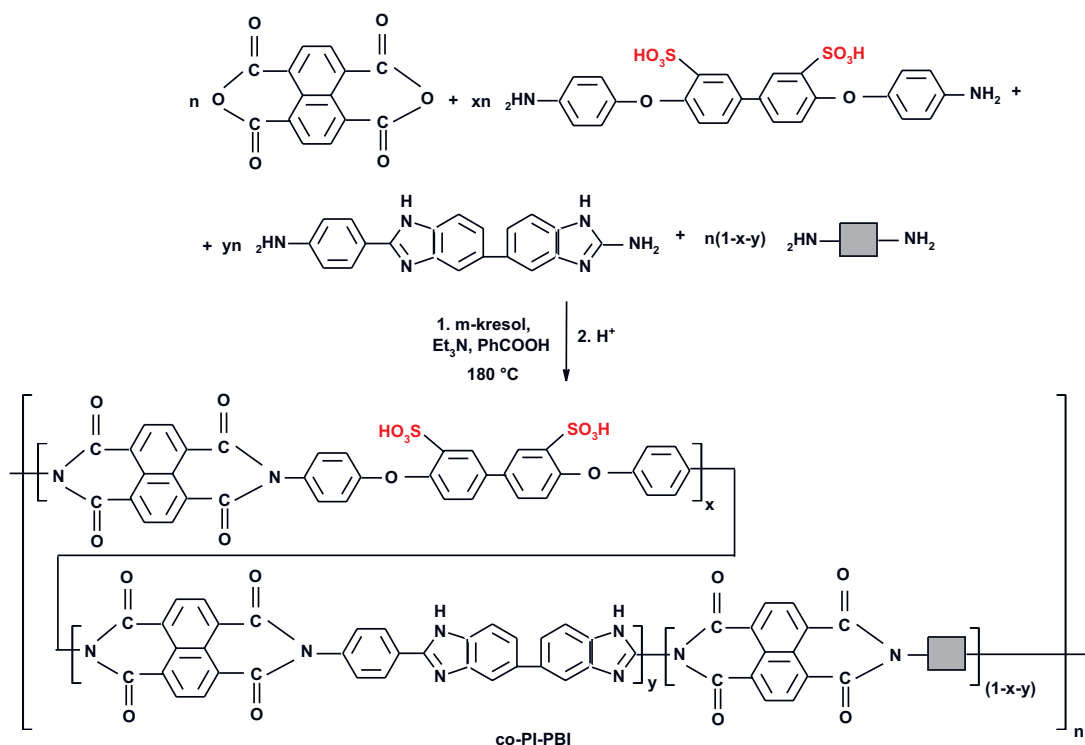
Gulledge i wsp. zaproponowali interesującą metodę wytwarzania PBI (i-AB-PBI), charakteryzującego się nową sekwencją ugrupowań, na drodze syntezy dikwasu karboksylowego zawierającego grupy benzimidazolowe (schemat C) [18].



Schemat B



Schemat C

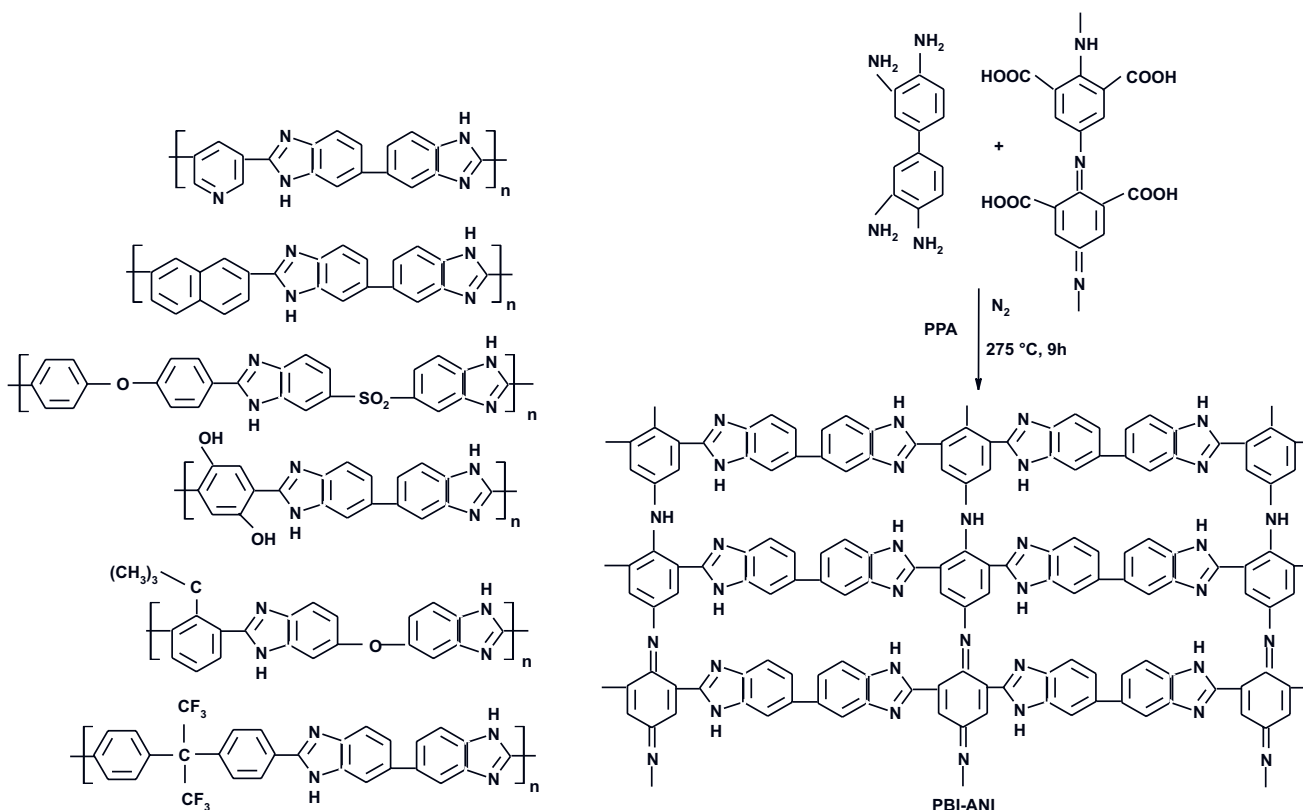


Schemat D

Z kolei Gu i wsp. [19] zaproponowali syntezę sulfonowanych kopolimidów zawierających ugrupowania benzimidazolowe (co-PI-PBI) pochodzące od zastosowanej diaminy (schemat D). Przewodnictwo protono-

we co-PI-PBI mieściło się w przedziale 0,02–0,15 S/cm [19].

Modyfikacje budowy chemicznej PBI, polegające na wprowadzeniu różnych grup np. SO_2 , CF_3 , $-\text{O}-$, OH ,



Schemat E

SO₃H, polianiliny lub pirydyny (schemat E) miały na celu przede wszystkim otrzymanie polimerów przetwarzalnych [6, 9, 10].

Łańcuchy polimerów PBI zawierają aromatyczne heterocykliczne ugrupowania o charakterze zarówno protonodonorowym (-NH-), jak i protonoakceptorowym (-N=) co wpływa na ich specyficzne zachowanie w rozpuszczalnikach protonowych i aprotonowych [20]. Możliwość tworzenia wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami PBI a polimerami mającymi w łańcuchu ugrupowania COOH lub SO₃H pozwala na uzyskanie domieszkowanych mieszanek polimerowych [1–6, 8–10, 14, 17, 21–27]. Membrany polimerowe do zastosowań w ogniwach paliwowych przygotowuje się wylewając je bezpośrednio z roztworu reakcyjnego (bez oczyszczenia otrzymanego polimeru) albo po wytrąceniu polimeru i rozpuszczeniu go w rozpuszczalniku np. DMA, PPA, kwasie metanosulfonowym (MSA) lub H₂SO₄ z dodatkiem LiCl (lub bez jego udziału) bądź imidazolu (membrana polimerowa), a w przypadku gdy otrzymany polimer nie wykazuje dobrych właściwości foliotwórczych membrany uzyskuje się tworząc mieszaninę PBI z innymi polimerami, np. Nafionem[®], polifluorkiem winylidenu (PVDF) czy PPO [1–6, 8–11, 13, 18–24]. Różnice właściwości elektrycznych i mechanicznych membran polimerowych wynikają m.in. ze sposobu wytwarzania mieszanin [14, 26]. Membrany na bazie *p*-PBI i *m*-PBI, otrzymane na drodze bezpośredniego wylania polimeru z roztworu reakcyjnego, wykazywały wyższy stopień dopowienia kwasem (PPA) i lepszą chłonność wody niż membrany przygotowane z roztworu rozpuszczalnika MSA [14]. Membrana *p*-PBI odznaczała się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi (wytrzymałość na rozciąganie 57 MPa w temp. 22 °C i wilgotności 24 %) i dużą wartością przewodności protonowej (0,15 S/cm w temp. 180 °C i wilgotności 1 %) [14]. Z kolei membrany uzyskane z PBI z udziałem grupy CF₃ pochodzącej od użytego dikwasu karboksylowego (schemat E), w wyniku rozpuszczenia w DMA wytrąconego i oczyszczonego polimeru (przed pomiarami membrany moczo w kwasie fosforowym), wykazywały przewodnictwo rzędu $1,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm w temp. 160 °C i przepuszczalność metanolu w temperaturze pokojowej: PBI – $9,8 \cdot 10^{-9}$ cm²/s, PBI-1,2 H₃PO₄ – $52 \cdot 10^{-9}$ cm²/s i PBI-3 H₃PO₄ – $99 \cdot 10^{-9}$ cm²/s w 6-proc. CH₃OH [17]. Dla porównania przepuszczalność metanolu w temperaturze pokojowej w przypadku Nafionu[®] 117 wynosiła $1300 \cdot 10^{-9}$ cm²/s [17].

Membrany polimerowe mogą zawierać domieszki nieorganiczne różnego rodzaju, takie jak: ZrP, SiO₂, TiO₂ (Nafion[®] – TiO₂ otrzymywany w procesie zol-żel), BPO₄, H₃PO₄, Sn_{0,95}Al_{0,05}P₂O₇-P_xO_y czy CsHSO₄ [6, 9, 10, 22] oraz domieszki organiczne: imidazol, dietyloaminę bądź PBI (mieszanina Nafionu[®] lub PVDF z domieszką organiczną) [8, 9, 25, 27, 28]. Właściwości membran polimerowych do zastosowań w ogniwach paliwowych zależą od temperatury, czasu wymaczania, rodzaju rozpuszczalnika oraz rodzaju i ilości domieszki.

ZASTOSOWANIE OGNIW PALIWOWYCH

Typ aplikacji ogniw paliwowych można podzielić na trzy grupy: stacjonarne, mobilne – przenośne i przewoźne – i na potrzeby transportu. Ogniwa można również klasyfikować ze względu na paliwa wykorzystywane do ich zasilania oraz wielkość mocy nominalnej jaką wytwarzają. Ogniwa paliwowe w wielu wypadkach są zamiennikami baterii i akumulatorów galwanicznych oraz spalinowych generatorów prądotwórczych a nawet elektrowni małych mocy. Sposób działania ogniw paliwowych umożliwia ich wykorzystanie także tam, gdzie, z powodów technicznych bądź ekonomicznych, inne konwertyery energii nie są używane (np. w załogowych misjach kosmicznych – obecnie lotach na stację ISS).

Jedno z najbardziej interesujących zastosowań ogniw paliwowych dotyczy transportu. Rozwój sieci stacji tankowania wodoru na całym świecie [29] umożliwia upowszechnianie pojazdów elektrycznych typu FCEV (*Fuel Cell Electric Vehicle*). Zgodnie z przewidywaniami [30–32] rok 2015 będzie przełomowy dla procesu wprowadzenia takich pojazdów na rynek na skalę przemysłową. Pierwsza firma, która – po wielu latach testów – rozpoczęła w 2013 r. masową produkcję elektrycznego samochodu osobowego wykorzystującego energię ogniw paliwowych, jest Hyundai (model pojazdu – ix35 Fuel Cell) [33] (rys. 1). Obecnie większość producentów samochodowych dysponuje już prototypami takich pojazdów [31–34]. Ogniwa paliwowe zastosowano także



Rys. 1. Pierwszy komercyjny pojazd typu FCEV (Hyundai ix35 Fuel Cell) na stacji tankowania wodoru

Fig. 1. World's first commercial Fuel Cell Electric Vehicle (Hyundai ix35 Fuel Cell) at the hydrogen station

http://assets.eexpresspacks.com/hyundai/2RiKw/images/1024/ix35fuelcell_130.jpg

Materiały dla prasy i zgoda na ściąganie/opublikowanie / Press releases and downloading/publishing approval: <http://www.hyundaimedia-fuelcell.co.uk/#/default/default-page1.html> + HELP

w elektrycznych autobusach (FCEB, *Fuel Cell Electric Buses*). Przykładem jest tabor autobusowy w Stanach Zjednoczonych, głównie w Kalifornii, w skład którego wchodzi 25 autobusów regularnie kursujących na długich tra-

sach [35], autobusy (37) wykorzystywane w czterech aglomeracjach (trzy europejskie i jedna kanadyjska) w ramach zerowej fazy projektu *Clean Hydrogen In European Cities* (CHIC) [36] lub 47 pojazdów typu FCEB zasilanych wodorem, realizujących potrzeby transportu publicznego w 10 miastach na trzech różnych kontynentach, zgodnie z projektem *HyFLEET:CUTE* [37]. Ogniw paliwowe służą ponadto jako ciche zasilacze napędu nowoczesnych łodzi podwodnych (np. typu 212), elektrycznych skuterów [38] oraz wózków widłowych będących obecnie jednymi z najbardziej rozpowszechnionych aplikacji tych konwerterów energii [39, 40]. W transporcie wykorzystuje się głównie ogniwa polimerowe typu PEMFC, bezpośrednio zasilane wodorem.

Drugim sposobem użytkowania ogniw paliwowych jest zastosowanie stacjonarne mocy elektrycznych od niewielkich, rzędu kilkudziesięciu watów, do nawet kilku/kilkunastu MW. Można tu wyróżnić układy μ CHP (*micro Combined Heat and Power*), przeznaczone do jednoczesnego wytwarzania z dużą sprawnością energii cieplnej i elektrycznej na potrzeby energetyki rozproszonej [41–44], systemy awaryjnego zasilania (*back-up power systems*) oraz systemy rozproszonej generacji energii elektrycznej w miejscach pozbawionych dostępu do linii elektroenergetycznych, głównie na potrzeby centrów telekomunikacyjnych i serwerowych oraz telekomunikacyjnych stacji bazowych [45–48]. Skalowalność stosów ogniw paliwowych pozwala dodatkowo na wykorzystanie ich np. w budowie elektrowni (elektrociepłowni) o dużej mocy, rzędu MW [49]. W zastosowaniach stacjonarnych ogniwa paliwowe mogą być zasilane nie tylko wodorem, lecz także innymi paliwami, np. gazem ziemnym lub metanolem. Dlatego, obok ogniw typu PEMFC, powszechne są również stałotlenkowe ogniwa paliwowe typu SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) i ogniwa zasilane metanolem DMFC (*Direct Methanol Fuel Cell*).

Trzecim sposobem wykorzystania ogniw paliwowych jest aplikacja mobilna (przenośna lub przewoźna), w której stosuje się małą moc, rzędu kilku-kilkuset watów. Najbardziej powszechnymi urządzeniami są ładowarki oraz przenośne magazyny energii dla urządzeń elektronicznych zasilanych typowo przez złącze USB [47, 50, 51] oraz systemy zasilania autonomicznego, przeznaczone zarówno na rynek cywilny [47, 52], jak i wojskowy [51, 53]. Ogniwa paliwowe konstruowane do zastosowań mobilnych, to ogniwa typu PEMFC oraz DMFC, wykorzystujące na ogół wodór lub paliwa w postaci cieczy (np. metanol), wyjątkiem jest np. kieszonkowa ładowarka/bateria do telefonów komórkowych, działająca na bazie ogniwa wysokotemperaturowego (temperatura pracy 600–800 °C) typu SOFC [50, 54].

Interesującymi zastosowaniami są zestawy edukacyjne zarówno w zakresie ogniw paliwowych, jak i – szerzej – promowania idei gromadzenia energii odnawialnej w postaci wodoru. Zestawy takie prezentują elektrolizę wody przeprowadzoną z użyciem energii odnawialnej, w celu wytworzenia i gromadzenia wodoru i następ-

nie jego wykorzystanie w wyniku obciążenia celki/stosu ogniwa paliwowego z podłączonym odbiornikiem elektryczności [46, 47, 55].

W Instytucie Elektrotechniki we Wrocławiu są prowadzone badania nad syntezą polimerów i membran [17, 56] oraz zastosowaniem opracowanych ogniw paliwowych w praktyce. Są to przykładowo: skuter elektryczny zasilany sprężonym wodorem i za pomocą ogniwa paliwowego typu PEMFC [57, 58] oraz zasilacz awaryjny typu on-line UPS wykorzystujący ogniwo paliwowe o mocy 500 W i superkondensatory oraz wodór zmagazynowany w wodorkach stopów różnych metali [59, 60].

PODSUMOWANIE

Zainteresowanie tematyką polimerowych ogniw paliwowych wynika z potrzeby wdrażania nowych wydajnych sposobów gromadzenia i przetwarzania energii. Liczne, obecne zastosowania oraz wieloletnie plany rozwoju pozwalają przypuszczać, że już w najbliższej przyszłości polimerowe ogniwa paliwowe oraz technologie wodorowe związane z gromadzeniem energii staną się ważną częścią wielu gałęzi gospodarki na całym świecie.

LITERATURA

- [1] Souzy R., Ameduri B.: *Prog. Polym. Sci.* **2005**, 30, 644. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2005.03.004> [2] Mishra A.K., Bose S., Kuila T., Kim N. H., Lee J. H.: *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 842. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.11.002> [3] Xu T., Wu D., Wu L.: *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 894. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.002> [4] Dhara M.G., Banerjee S.: *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 1022. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.04.003> [5] Park C.H., Lee C.H., Guiver M.D., Lee Y.M.: *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 1443. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.06.001> [6] Bose S., Kuila T., Nguyen T.X.H., Kim N.H., Lau K., Lee J.H.: *Prog. Polym. Sci.* **2011**, 36, 813. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.01.003> [7] Liaw D.-J., Wang K.-L., Huang Y.-C., Lee K.-R., Lai J.-Y., Ha C.-S.: *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 907. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005> [8] Hickner M.A., Ghassemi H., Kim Y.S., Einsla B.R., McGrath J.E.: *Chem. Rev.* **2004**, 104, 4587. <http://dx.doi.org/10.1021/cr020711a> [9] Asensio J.A., Sanchez E.M., Gomez-Romero P.: *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 3210. <http://dx.doi.org/10.1039/B922650H> [10] Li Q., Jensen J.O., Savinell R.F., Bjerrum N.J.: *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 449. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.003> [11] Chandan A. i in.: *J. Power Sources.* **2013**, 231, 264. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.126> [12] Bujło P.: „Polimerowe, superjonowe membrany dla ogniw paliwowych typu PEMFC”, Politechnika Wrocławska, Wrocław 2006. [13] Liao H. i in.: *Polym. Chem.* **2014**, 5, 412. <http://dx.doi.org/10.1039/c3py00821e> [14] Kim T.-H., Lim T.-W., Lee J.-C.: *J. Pow. Sour.* **2007**, 172, 172. <http://>

dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.07.040 [15] Sannigrahi A., Arunbabu D., Sankar R.M., Jana T.: *J. Phys. Chem., B* **2007**, *111*, 12 124. <http://dx.doi.org/10.1021/jp073973v> [16] Chuang S.-W., Hsu S.L.-C.: *J. Polym. Sci., Part A* **2006**, *44*, 4508. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.21555> [17] Malinowski M., Iwan A., Pasciak G., Parafiniuk K., Gorecki L.: *High Perform. Polym.* **2014**, *26*, 436. [18] Gullledge A.L., Gu B., Benicewicz B.C.: *J. Polym. Sci., Part A* **2012**, *50*, 306. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.25034> [19] Gu X., Xu N., Guo X., Fang J.: *High Perform. Polym.* **2013**, *25*, 508. <http://dx.doi.org/10.1177/0954008312471836> [20] Sannigrahi A., Arunbabu D., Sankar R.M., Jana T.: *Macromolecules* **2007**, *40*, 2844. <http://dx.doi.org/10.1021/ma070049q>

[21] Celik S.U., Bozkurt A., Hosseini S.S.: *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 1265. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.11.006> [22] Tripathi B.P., Shahi V.K.: *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 945. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.005> [23] Lin H.-L., Chen Y.-C., Li C.-C., Cheng C.-P., Yu T.L.: *J. Pow. Sour.* **2008**, *181*, 228. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.01.035> [24] Guan Y., Pu H., Pan H., Chang Z., Jin M.: *Polymer* **2010**, *51*, 5473. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2010.09.057> [25] Aili D., Hansen M.K., Pan C., Li Q., Christensen E., Jensen J.O., Bjerrum N.J.: *Inter. J. Hydrog. Ener.* **2011**, *36*, 6985. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.058> [26] Lee J.W., Lee D.Y., Kim H.-J., Nam S.Y., Choi J.J., Kim J.-Y., Jang J.H., Cho E., Kim S.-K., Hong S.-A., Lim T.-H.: *J. Membr. Sci.* **2010**, *357*, 130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2010.04.010> [27] Arunbabu D., Sannigrahi A., Jana T.: *J. Phys. Chem., B* **2008**, *112*, 5305. <http://dx.doi.org/10.1021/jp711860v> [28] Ainla A., Brandell D.: *Solid State Ion.* **2007**, *178*, 581. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2007.01.014> [29] www.h2stations.org [30] California Fuel Cell Partnership: "A California Road Map: The Commerciali-

zation of Hydrogen Fuel Cell Vehicles", 2012, www.cafcp.org

[31] Fuel Cell Today: "Fuel Cell Electric Vehicles: The Road Ahead", 2012, www.fuelcelltoday.com [32] American Council On Renewable Energy: "Transportation Industry Review", 2013, www.acore.org [33] <http://www.hyundaimedia-fuelcell.co.uk> [34] "Fuel Cell Vehicles (From Auto Manufacturers)", Fuel Cells 2000, 11.2012, www.fuelcells.org [35] "Fuel Cell Buses in U.S. Transit Fleets: Current Status 2012", National Renewable Energy Laboratory, raport techniczny, 11.2012, www.nrel.gov [36] chic-project.eu [37] www.global-hydrogen-bus-platform.com [38] www.apfct.com [39] www.plugpower.com [40] www.nuvera.com

[41] www.bluegen.info [42] www.hexis.com/en [43] www.clearedgepower.com [44] www.topsoefuelcell.com [45] www.ballard.com [46] www.heliocentris.com [47] www.horizonfuelcell.com [48] <http://future-e.de/en> [49] www.fuelcellenergy.com [50] www.nectarpower.com

[51] www.neahpower.com [52] www.efoy.com [53] www.acumentrics.com [54] Schaevitz S.B.: *Micromach. Microfabric. Proc. Technol.* **2012**, *XVII* (8248), 15. [55] www.h-tec.com [56] Bujło P., Mazurek B., Paściak G., Halama A., Chmielowiec J.: Biblioteka Wiadomości chemiczne (Ogniwa paliwowe. Nowe kierunki rozwoju), 2005, str. 17–32, ISSN 83-2292084-9. [57] Bujło P., Sikora A., Paściak G., Chmielowiec J.: *Przegląd Elektrotechniczny* **2010**, *3*, 271. [58] Bujło P. i in.: Proceedings of 17-th World Hydrogen Energy Conference, Brisbane, Australia 15–19 czerwca 2008. [59] Malinowski M., Paściak G., Dębowski L.: PCIM Europe 2011, 17–19 maja 2011, Nuremberg, Germany, str. 1181–1186. [60] Malinowski M., Chmielowiec J., Paściak G., Świeboda T.: *Przegląd Elektrotechniczny* **2013**, *8*, 201.

Otrzymano 2 IX 2013 r.

