

Charakteristika a účinnost palivového článku PEM a PEM elektrolyzéro

Související témata

Elektrolýza, polarizace elektrody, rozkladné napětí, galvanické prvky, Faradayův zákon.

Podstata úloh

V PEM elektrolyzéro se elektrolyt skládá z protony-vedoucí membrány a vody (PEM = Proton-Exchange-Membrane). Použije-li se elektrické napětí, tvoří se vodík a kyslík. PEM palivový článek vytváří elektrickou energii z vodíku a kyslíku. Elektrické vlastnosti elektrolyzéro a palivového článku jsou zkoumány zaznamenáváním volt-ampérové charakteristiky. Pro stanovení účinnosti, jsou plyny ukládány v malých plynoměrech, aby bylo možné měřit množství vytvořeného a spotřebovaného plynu.

Zařízení

PEM palivový článek	06747.00	1
Pem elektrolyzér	06748.00	1
spojovací skříňka	06030.23	1
odpor v odporové skříňce 10 Ohm	06056.10	2
odpor v odporové skříňce 5 Ohm	06055.50	1
odpor v odporové skříňce 2 Ohm	06055.20	1
odpor v odporové skříňce 1 Ohm	06055.10	2
zkratová zástrčka, černá	06027.05	2
plynový zásobník	40466.00	1
odměrný válec, 100ml, plastový	36629.01	1
gumová hadička, průměr 4mm	39280.00	1
gumová hadička, průměr 6mm	39282.00	1
škrtička, šířka 10mm	43631.10	4
hadičková spojka, ID 3-6/7-11mm	47517.01	2
promívací baňka, plastová, 500ml	33931.00	1
kádinka, 250ml, plastová	36013.01	1
stopky, digitální, 1/100s	03071.01	1
barometr/manometr, ruční	07136.00	1
laboratorní teploměr, -10...+100° C	38056.00	1
digitální multimetr	07	Připojte přibližně 40 cm dlouhý kus

tenké gumy

trubky ($d_i = 4 \text{ mm}$), aby horní výstup připojení

skladovací kontejner z electrolyser.

Naplňte obě vodní nádrže až k "Gas test" souladu s destilované vody. Přitom držet hadičku tak, aby také vyplní vodou.

Uzavřete naplněný vodou kusy pryžové hadice s hadicí

svorka přibližně 2 cm od konce a připevněte je k gasometers.

Dejte pryžové zátky do skladovacích kontejnerů v takovém způsobem, že žádné vzduchové bubliny se tvoří v nich a pak stiskněte je v těsně, takže žádný plyn uniká.

Otevřete hadicové svorky.

Připojte electrolyser k napájení dle

Obr. 2, a nastavte proud přibližně 1 s ak-pronájem nastavovacím knoflíkem. 134.00 2

napájení, univerzální	13500.93	1
spojovací kabel, l=500mm, červený	07361.01	3
spojovací kabel, l=500mm, modrý	07361.04	2
spojovací kabel, l=750mm, červený	07362.01	1
spojovací kabel, l=750mm, modrý	07362.04	1
voda, destilovaná, 5l	31246.81	1

Úkoly

1. Zaznamenání charakteristiky PEM elektrolyzéro.
2. Zaznamenání charakteristiky PEM palivového článku.
3. Stanovení účinnosti PEM elektrolytické soustavy.
4. Stanovení účinnosti PEM palivového článku.

Sestavení a postup

1. Charakteristika PEM elektrolyzéro

- Naplňte obě nádržky vodou mezi riskami minima a maxima.
- Připojte elektrolyzér k napájení na stejnosměrný proud podle obrázku 1 a schématu na obrázku 2.
- Je vhodné začít s nejvyšším napětím $U=2V$. V průběhu může na krátký čas proud překročit hodnotu maximálního stálého proudu $I=2A$. Přibližně po 1 minutě se hodnoty napětí a proudu ustálí.
- K postupnému snižování proudu z napájení použijte otočný knoflík pro regulaci proudu. V průběhu napájení upravuje hodnoty napětí tak, aby měl proud určenou hodnotu. Tento postup má tu výhodu, že hodnoty napětí a proudu jsou ustáleny rychleji než v elektrolyzéro. Ve chvíli, kdy je otočný knoflík pro regulaci proudu na svém minimu, mohou být dosaženy ještě menší hodnoty pomocí otočného knoflíku pro regulaci napětí. Před zaznamenáváním měřené hodnoty počkejte asi 1 minutu, než se hodnoty napětí a proudu ustálí.

2. Charakteristika PEM palivového článku

- Pro zaznamenání charakteristiky je nejjednodušší připojit palivový přímo k elektrolyzéro. Ačkoliv je také možné použít plyn z plynového zásobníku, jak je

popsáno v odstavci o měření účinnosti.

- Sestavení pokusu je znázorněno na obr.3 a schématem na obr.4.

- Příprava elektrolyzéry: Připojte tenké gumové hadičky, které jsou přibližně 40 cm dlouhé ($d=4\text{mm}$), na horní výstup zásobníků elektrolyzéry. Naplňte oba zásobníky destilovanou vodou nad rysku GAS TEST. V průběhu plnění zásobníku držte hadičky tak, aby se také naplnily vodou. Nasaďte gumové zátky na plastové zásobníky takovým způsobem, aby se nevytvořily vzduchové bubliny a pevně je stiskněte. Namočené zátky nasaďte na kádinky plné destilované vody. Připojte elektrolyzér k napájení, jak je ukázáno na obr. 2 a nastavte proud maximálně na 2A a provozní napětí na maximálně 2V.

- Když je v kádinkách dostatečné množství vodíku a kyslíku, stiskněte krátce konce hadiček, odpojte od zásobníků a připojte k hornímu vstupu palivového článku. Kapky vody, které by mohly být stále přítomné v hadičkách, mohou přerušit dodávku plynu do palivového článku. Pokud se tak stane, výstupní napětí klesne. Zvedněte hadičky krátce tak, aby voda mohla odtéct.

- Údaje palivového článku jsou závislé na průchodnosti plynu a vlhkosti membrány. K vytvoření stálého provozu palivového článku nechte článek běžet přibližně 5 minut bez zátěže a potom přibližně 5 minut se stálou zátěží, např. 2 ohmy.

-Připojte odpory různých velikostí k palivovému článku podle schématu na obr. 4. Pro každý odpor změřte hodnoty napětí U a proudu I . Nejdříve měřte nezatížené napětí a potom měřte případy s nejvyššími hodnotami odporu. Vzhledem k tomu, že vnitřní odpor ampérmetru nemůžeme zanedbat s ohledem na zatížení odporem, vždy použijte měřicí rozsah 10-A. Pro odporové hodnoty menší než 1 ohm hodnoty napětí a proudu nemusí být stabilní při nedostatečné dodávce plynu ze zásobníku. Před zahájením měření nechte obvod zapojený přibližně 30 vteřin s dobrou dodávkou plynu. Vyhnete se zkratování palivového článku (max. 10 sekund)!

3. Účinnost PEM elektrolyzéry

- Příprava plynového zásobníku se dvěma plynoměry: plynový zásobník se skládá z Erlenmeyerovy baňky s válcovitou nálevkou a připojené zahnuté skleněné trubičky. Připojte redukční nástavec s krátkým kouskem gumové hadičky ($d=6\text{mm}$) na každou skleněnou trubičku plynoměru. Plňte válcovité nálevky destilovanou vodou, dokud Erlenmeyerovy baňky a skleněné trubičky nejsou naplněny tak, že neobsahují skoro žádné bubliny. Voda odtéká skleněnou trubičkou a je shromážděna v kádince. Plnicí výšky válcovitých nálevek jsou kalibrovány. Je vhodné zkontrolovat přesnost těchto značek tím, že naplníme celou nálevku destilovanou vodou a necháme ji odtéct do odměrného zařízení.

- Sestavení pokusu je ukázáno na obr.5.

- Připojte zhruba 40cm dlouhý kus úzké gumové hadičky ($d=4\text{mm}$) na horní výstup nádržek elektrolyzéry.

- Naplňte obě nádržky nad značku GAS TEST destilovanou vodou. V průběhu držte hadičku tak, aby se také naplnila vodou.

-Gumovou hadičku naplněnou vodou stáhněte svorkou přibližně 2cm od jejího konce a připojte k plynoměru.

- Umístěte gumové zátky na skladovací nádržky takovým způsobem, že se nevytvoří žádné vzduchové bubliny a stiskněte je tak, aby žádný plyn nemohl uniknout.
- Uvolněte svorky.
- Připojte elektrolyzér ke zdroji napájení podle obr. 2 a nastavte proud přibližně 1A pomocí otočného knoflíku pro regulaci proudu.
- Elektrolyzér tvoří vodík a kyslík v poměru 2:1.

Objem V_{H_2} vytvořeného vodíku je měřen jako funkce času t . Začněte měřit čas ve chvíli, kdy voda ve válcovité nálevce (H_2) dosáhne spodní rysky.

- V průběhu elektrolýzy měřte napětí U a proud I .
- Měřte pokojovou teplotu q a okolní tlak p_0 .
- K uzavření pokusu vypněte elektrolyzér a uzavřete hadičky plynoměru svorkami.
- Opakování tohoto měření pro jinou hodnotu proudu (např. 2A) může být ulehčeno, pokud ho spojíme s pokusem s palivovým článkem.

4. Účinnost PEM palivového článku

-Ke zjištění účinnosti PEM palivového článku naplňte oba plynoměry plynem, jak jen je to možné.

Toho dosáhnete tak, že připojíte plynoměry k elektrolyzérovi (svorky jsou otevřené). Pracujte s elektrolyzérovi s maximálním napětím (2V) nebo maximálním proudem (2A). Pokud výroba plynu přesáhne maximální objemovou kapacitu plynoměru (přibližně 250ml), přebytečný plyn unikne skrze nálevky do atmosféry. Díky tomu může být naplněn nejen plynoměr s H_2 , ale i s O_2 .

Po naplnění plynoměru vypněte elektrolyzér a pevně sevřete hadičky za elektrolyzérovi.

- Oba plynoměry by měly být naplněny přibližně 250ml plynu.
- Sestavte pokus podle obr.6 a schématu na obr.4.
- Pevně sevřete spotní výstup krátkým kouskem hadičky ($d=4mm$) a svorkou.
- Připojte oba horní vstupy palivového článku k plynoměru.
- Uvolněte svorky na spojení mezi plynoměrem a palivovým článkem.
- Připojte zatěžovací odpor 1 Ohm k palivovému článku podle schématu na obr.4.
- Palivový článek spotřebovává vodík a kyslík v poměru 2:1. Měřte objem V_{H_2} spotřebovaného vodíku jako funkci času t .

Pozn. : Hodnoty pro napětí a proud nejsou konstantní po delší časový úsek. Od doby, kdy začneme dodávat elektrodě plyn, začíná klesat. Z tohoto důvodu je vhodné měřit čas pro spotřebování 25ml vodíku v každém z měření a vyprázdnění palivového článku vodíkem a kyslíkem mezi měřeními.

- Uvolněte opatrně svorky na spodním výstupu na kyslíkové straně palivového článku a nechte projít přibližně 25ml kyslíku. Utáhněte svorku.
- Poté nechte vodík projít palivovým článkem stejným způsobem do té doby, než hladina vody ve válcové nálevce nedosáhne přibližně 1mm nad kalibrační rysku a utáhněte svorku.

Začněte měřit čas ve chvíli, kdy hladina vody dosáhne kalibrační rysky a ukončete měření ve chvíli, kdy je spotřebováno 25ml vodíku.

- Měřte napětí U a proud I na začátku a na konci časového intervalu.

- Znovu vyprázdněně palivový článek pomocí kyslíku a vodíku a proveďte nové měření pro spotřebování 25ml vodíku.
- Měřte pokojovou teplotu q a okolní tlak p_0 .
- Opakování tohoto měření pro jinou hodnotu zátěžového odporu (např. 2 Ohm) může být ulehčeno, pokud ho spojíme s pokusem s elektrolyzérem.

Teorie a výpočty

Hlavní část PEM elektrolyzéro a PEM palivového článku je elektrodová membrána. Vrstva katalyzačního materiálu byla použita na obou stranách tenké proton-vedoucí membrány (PEM= proton exchange membrane). Tyto dvě vrstvy tvoří anodu a katodu elektrochemické buňky.

Na straně anody plynného kyslíku se tvoří elektrony a ionty H^+ , když je zapojeno externí napětí. Ionty H^+ jdou skrze proton-vedoucí membránu ke katodě a tvoří plyný vodík a tam s elektrony proudí skrze vnější elektrický obvod.

Palivový článek funguje na inverzním principu. V elektrolyze je elektrická energie přeměněna do chemické energie a je uchována ve formě vodíku a kyslíku; v palivovém článku je chemická energie ve formě vodíku a kyslíku přímo převedena, tj. bez spalovacího procesu, do elektrické energie. Vodík a kyslík reagují za vzniku vody a vydávají elektřinu a teplo.

Jakmile plynný vodík, který je přiváděn na katodu, zoxidován, rozloží se katalytickým působením elektrody (např. platina) na protony a elektrony. Ionty H^+ přejdou skrz proton-vedoucí membránu na stranu katody. Elektrony jdou skrz uzavřený vnější elektrický obvod na katodu a tím vytváří elektrický proud. Plynný kyslík, který je přiváděn na katodu, je redukován. V průběhu toho, je kromě elektronů a protonů vytvářena i voda. Pokud jsou vodík a kyslík přítomny na elektrodě v elektrolyzéro nebo palivovém článku, vzniká mezi dvěma elektrodami rozdíl potenciálů ΔE . To závisí na teplotě, jeho teoretická hodnota se může spočítat z volné entalpie reakce ΔG a je roven $\Delta E=1,23V$ při $25^\circ C$.

Aby při elektrolyze mohl protékat proud, musí být aplikované napětí velké nejméně tak, jako je teoretické napětí článku. V palivovém článku může být maximální mezní napětí velké, jako je teoretická hodnota. V obou elektrolyzerech a palivovém článku se na elektrodě objevuje dodatečný potenciál. V elektrochemické rovnováze se fázové rozhraní potenciálů mezi elektrodou a membránou vyskytuje také na elektrodách. V průběhu dochází k rovnoměrné výměně nábojů mezi oběma, ale celková reakce je rovna nule. Pokud navíc elektrolyzérem nebo palivovým článkem protéká proud, elektrochemická rovnováha na elektrodách je narušena. Potenciál na elektrodách nabývá jiné hodnoty, která závisí na proudové hustotě vzhledem k různým reakcím na elektrodě. Tato odchylka od rovnovážné hodnoty se nazývá „elektrická polarizace“, např. polarizování elektrody.

Charakteristická křivka elektrolyzéro a palivového článku vykazuje téměř lineární průběh kromě vyšších hodnot proudu. V této oblasti je pohyb iontů přes membránu rozhodující.

Množství látky n uvolněné na elektrodě může být spočítáno užitím Faradayova zákona. (1)

V tomto experimentu vznikají plyny. Objem látky množství n může být určen užitím obecné plynové rovnice. (2)

Pokud proud I protéká elektrolyzérem, následující objem plynu za jednotku času, je určen

rovnici (1) a (2).

Aby v palivovém článku mohl vznikat proud, je potřeba tento objem plynu za jednotku času.

K určení účinnosti elektrolyzátoru a palivového článku, se elektrická W_{el} a chemická W_{H_2} energie spočítá na základě vytvořeného nebo spotřebovaného vodíku. (4), (5)

Rozlišujeme mezi dolním kalorickým obsahem H_U a horním kalorickým obsahem H_O .

Rozdíl mezi nimi je molární entalpie vypařování (kondenzace entalpie) q vody.

Účinnost elektrolyzátoru je značně závislá na příslušných provozních podmínkách. Pokud nebyl dlouho používán, může být intenzita proudu při 2V menší, než jak je uvedena v tabulce. Při delší době provozu může být mnohem větší (např. větší než 4A).

Tabulka 1 V-A charakteristika PEM elektrolyzátoru

Naměřené hodnoty v tabulce 1 jsou vyneseny na obr. 9. Z lineárního úseku charakteristické křivky je rozkladné napětí U_z určeno jako průsečík prodloužené přímky s osou U .

$$U_z = 1,60V$$

Tabulka 2 charakteristická křivka PEM elektrického článku

Účinnost palivového článku je funkcí tlaku plynu, průtoku plynu, vlhkosti membrány a teploty. Naměřené hodnoty v tabulce 2 jsou zobrazeny na obr. 10. Bezzátěžové napětí je $U_0 = 0,93V$.

Pro větší hodnoty proudu charakteristická křivka na obr. 10 vykazuje téměř lineární průběh. Pokud se charakteristická křivka odlišuje od lineárního průběhu, je možné, že v této oblasti byly nedostatečné dodávky vodíku a kyslíku do palivového článku.

Tabulka 3 účinnost PEM elektrolyzátoru

Naměřené hodnoty v tabulkách 3.1 a 3.2 jsou zobrazeny na obr. 11. Ze sklonu přímků můžeme určit vytvořený objem plynu za jednotku času V_{H_2}/t (měřeno).

Ty porovnáme s teoretickými hodnotami z rovnice (3) a z výnosu plynu vypočteme tzv. proudový výtěžek.

Tlak vytvořený ve sloupci vody v plynoměru musí být připočten k naměřenému okolnímu tlaku P_{ok} . To má průměrnou hodnotu přibližně 20HPa. Na druhou stranu je produkován vodík nasycen párou, jejíž parciální tlak je 23HPa. Tyto dva efekty se navzájem kompenzují, takže nemusíme provádět žádnou korekci tlaku.

Chybějící plyn je v důsledku difuze ztracen v článku.

Účinnost elektrolyzátoru můžeme spočítat užitím rovnic (4) a (5).

Užitím obecné plynové rovnice (2) naměřené hodnoty objemu vodíku V převedeme na množství látky n . Tak získáme následující vztah pro účinnost: (8).

Kromě toho je třeba vzít v úvahu korekční faktor v případě, že objemová značka na plynoměru byla kontrolována zařízením měřící objem. V našem případě měření ukázalo toto: 250ml v plynoměru = 255ml v měřícím zařízení. $V_{kor} = 1,02 \cdot V_{H_2}$.

Tabulka 4: účinnost PEM palivového článku

Tlak vytvořený ve sloupci vody v plynoměru musí být připočten k naměřenému okolnímu tlaku P_{ok} . To má průměrnou hodnotu přibližně 20HPa. Na druhou stranu je produkován vodík nasycen párou, jejíž parciální tlak je 23HPa. Tyto dva efekty se navzájem kompenzují, takže nemusíme provádět žádnou korekci tlaku.

$$P = P_{ok}$$

Teoreticky požadovaný objem plynu určený vztahem (3) srovnáme s naměřenou hodnotou a z toho spočítáme využití plynu.

Chybějící plyn je v důsledku difuze ztracen v článku.

Účinnost palivového článku můžeme spočítat užitím rovnic (4) a (5).

Vzhledem k reakci, ke které dochází v palivovém článku, musíme k výpočtu účinnosti použít horní kalorický obsah H_O . V průmyslu je běžné počítat s dolním kalorickým obsahem H_U , protože se kondenzací vytváří pouze teplo a ne elektrická energie. Tyto dva výsledky jsou porovnány v tabulce 4.4.

Užitím obecné plynové rovnice (2) naměřené hodnoty objemu vodíku V převedeme na množství látky n . Tak získáme následující vztah pro účinnost: (8).

Kromě toho je třeba vzít v úvahu korekční faktor v případě, že objemová značka na plynoměru byla kontrolována zařízením měřící objem. V našem případě měření ukázalo toto: 250ml v plynoměru=255ml v měřícím zařízení. $V_{kor}=1,02 \cdot V_{H_2}$.