



Ogniwo paliwowe

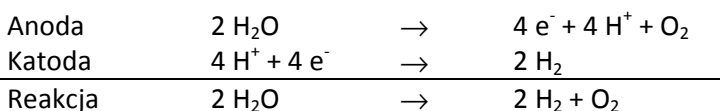
1. Zagadnienia

elektroliza, prawo Faraday'a, pierwiastki galwaniczne, ogniwo paliwowe

2. Opis



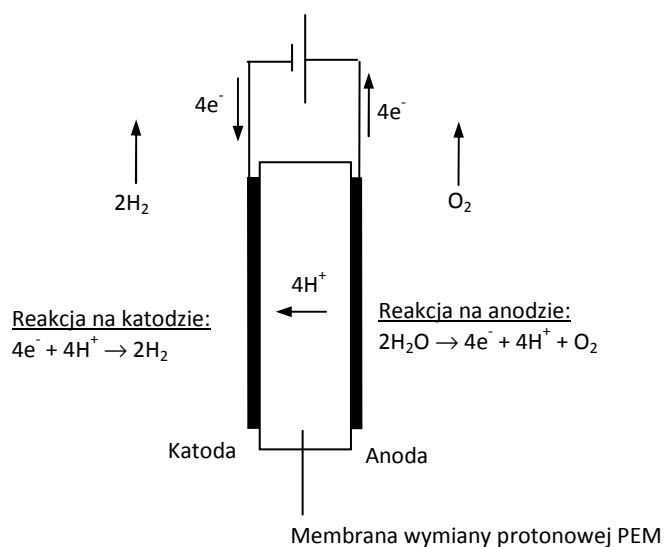
Główną częścią ogniwa paliwowego PEM (Proton Exchange Membrane) jest membrana złożona z katody i anody. Po obu stronach membrany zastosowano specjalną powłokę służącą jako katalizator. W procesie elektrolizy na każdej z elektrod przebiegają następujące reakcje



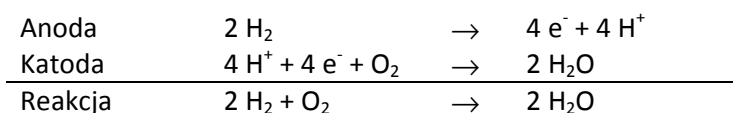
Po stronie anody powstają: tlen O_2 , elektrony i jony wodorowe H^+ . Jony H^+ przechodzą przez protonową membranę do katody i tworzą z elektronami zewnętrznego źródła prądu stałego cząsteczki wodoru H_2 . W procesie odwrotnym z tlenu i wodoru otrzymujemy wodę, prąd elektryczny i ciepło. Podczas elektrolizy energia elektryczna jest zamieniana w energię chemiczną w procesie tworzenia wodoru i tlenu bez procesu spalania.



Elektroliza PEM

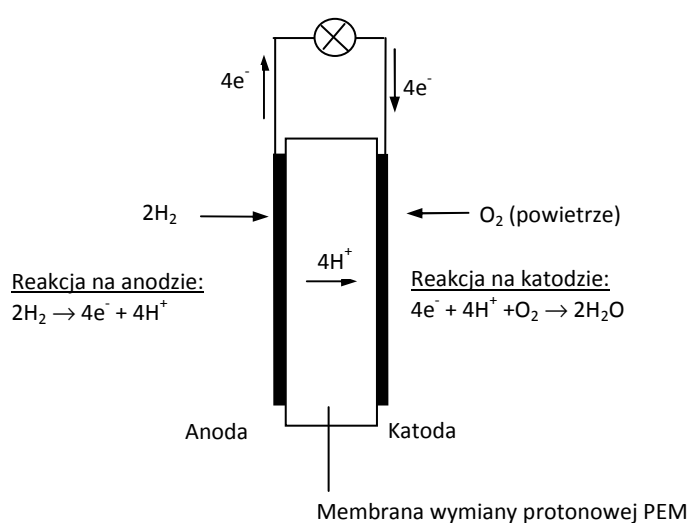


Reakcje na elektrodach ogniwa paliwowego:



Cząsteczki wodoru dostarczone do anody dysocjują w wyniku reakcji z katalizatorem elektrody (platyna) na protony i elektrony. Jony wodorowe przechodzą przez membranę protonową do katody. Elektrony przechodzące przez zewnętrzny obwód elektryczny do katody wykonują pracę prądu elektrycznego. Cząsteczki tlenu dostarczone do katody redukują się łącząc się w cząsteczki wody z protonami i elektronami.

Ogniwo Paliwowe PEM



Różnica potencjałów ΔE pomiędzy elektrodami: wodorową i tlenową może być obliczona ze swobodnej entalpii reakcji ΔG . Wartość ta zależy od temperatury i dla 25 °C wynosi $\Delta E = 1,23 \text{ V}$.



W procesie elektrolizy napięcie zasilające musi być mniejsze niż największe napięcie ogniwa, przy którym prąd może płynąć. Graniczna wartość napięcia ogniwa paliwowego może być równa wartości teoretycznej.

W równowadze elektrochemicznej również pojawia się potencjał pomiędzy elektrodą a membraną, pomiędzy którymi następuje ciągła wymiana ładunków. Liniowa charakterystyka prądowo-napięciowa elektrolizy pojawia się dopiero dla większych wartości przepływu prądu. W tym obszarze ruch jonów poprzez membranę jest decydujący.

Ilość substancji wydzielonej na elektrodzie może być obliczona przy zastosowaniu prawa Faraday'a.

$$n = \frac{I \cdot t}{z \cdot F} \quad (1)$$

gdzie: I – natężenie prądu, t – czas przepływu prądu, z – liczba elektronów potrzebna do wydzielienia cząsteczki, F – stała Faraday'a ($F = 96\,487 \text{ A}\cdot\text{s/mol}$).

Dla gazów, które wydzielają się w doświadczeniu ilość substancji może być wyznaczona z równania stanu gazu

$$\frac{pV}{T} = nR \quad (2)$$

gdzie: p – ciśnienie, V – objętość, T – temperatura absolutna, R – stała gazowa ($R = 8,31 \text{ J/mol K}$)

Objętość wydzielonego gazu w jednostce czasu podczas przepływu prądu o natężeniu I można wyznaczyć uwzględniając równanie (1) i (2)

$$\frac{V}{t} = \frac{I \cdot R \cdot T}{z \cdot F \cdot p} \quad (3)$$

Dla ogniwa paliwowego taka objętość gazu dostarczona w jednostce czasu jest wymagana, aby mógł płynąć prąd o natężeniu I .

W celu wyznaczenia wydajności elektrolizy i ogniwa paliwowego niezbędne jest obliczenie energii elektrycznej W_{el} i chemicznej W_{H_2} .

$$W_{el} = U \cdot I \cdot t \quad (4)$$

$$W_{H_2} = n \cdot H \quad (5)$$

gdzie: U – napięcie, I – natężenie prądu, t – czas, n – ilość moli wodoru, H – entalpia molowa reakcji dla wodoru.

Skrajne wartości entalpii dla wody

$$H_u = 242,0 \text{ kJ/mol}$$

$$H_o = 266,1 \text{ kJ/mol}$$

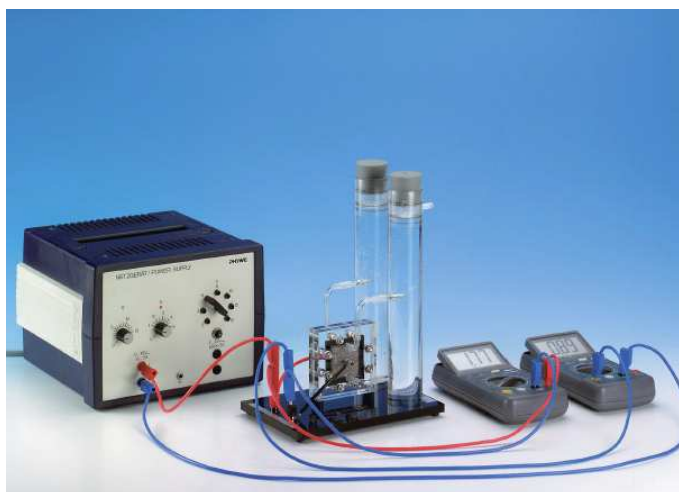
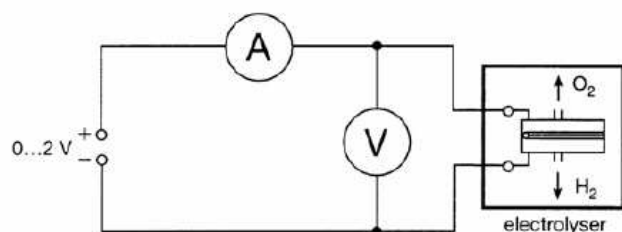
Różnica pomiędzy tymi wartościami jest molową entalpią parowania wody (entalpią skraplania wody) q .

$$q = H_o - H_u \quad (6)$$

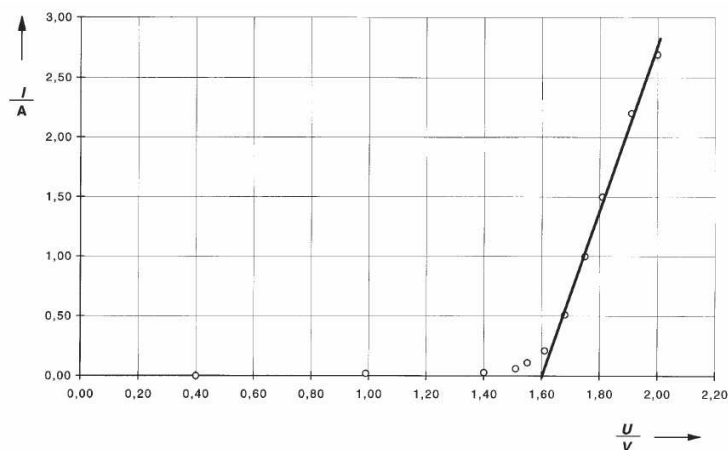
3. Doświadczenie

A) Wyznaczenie charakterystyki prądowo-napięciowej i wydajności elektrolizy

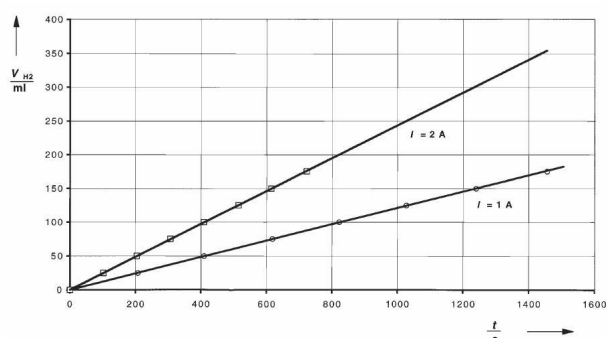
Przed przystąpieniem do wykonywania ćwiczenia należy uzupełnić oba zbiorniki wodą destylowaną do poziomu pomiędzy znacznikami „MIN” „MAX”. Podłączyć elektrolizer według schematu.



Na zasilaczu prądu stałego należy ustawić ograniczenie prądowe na wartość 3A. Rejestrację napięcia i prądu dobrze jest zacząć od wartości $U = 2V$ a następnie zmniejszać stopniowo do $0V$. Należy wykonać kilka pomiarów, gdy mierzone wartości będą stabilne. Dla przykładowych wartości liniową charakterystykę uzyskujemy dla wartości napięcia powyżej $U_z = 1,6 V$.



Aby wyznaczyć wydajność elektrolizy należy dołączyć do elektrolizera dwa naczynia (gazometry) dla obu gazów O_2 i H_2 . Gazometry należy wypełnić wodą destylowaną 250 ml i zarejestrować początkowy poziom wody w obu naczyniach. Dokonujemy pomiaru ciśnienia i temperatury w pomieszczeniu. Ustawiamy wartość prądu równą na przykład $I = 1 A$ i rejestrujemy objętość wydzielonego wodoru w czasie. W trakcie elektrolizy wydzielili się wodór i tlen w proporcji 2:1. Rejestrujemy również wartość płynącego prądu i napięcie na ogniwie.



Na podstawie wykonanego wykresu można określić objętość wodoru wydzieloną w czasie V_{H_2}/t i porównać tą wartość z wartością obliczoną ze wzoru (3). Ciśnienie wywierane przez kolumnę wody w gazometrze musi być dodane do ciśnienia otoczenia. Średnia wartość dodatkowego ciśnienia wynosi około 20 hPa. Z drugiej strony wodór jest saturowany przez parę wodną, którego cząstkowe ciśnienie wynosi około 23 hPa. Dwa wymienione efekty w zasadzie się kompensują, więc nie trzeba uwzględniać korekcji ciśnienia.

Wydajność elektrolizy można obliczyć przy użyciu wzorów (4) i (5)

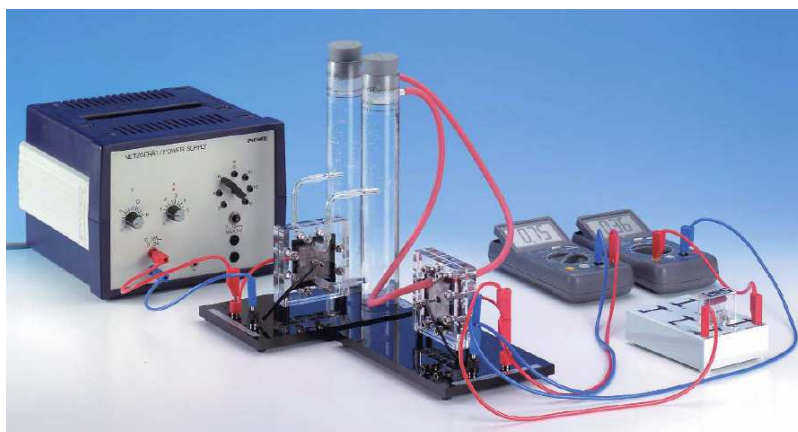
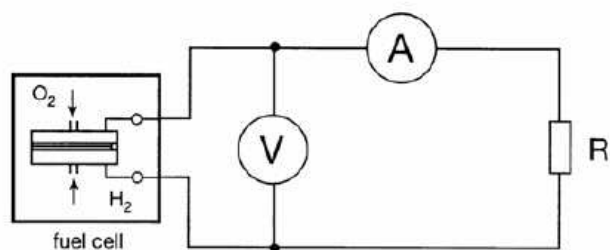
$$\eta = \frac{W_{H_2}}{W_{el}} = \frac{H_o \cdot n}{U \cdot I \cdot t} \quad (7)$$

Eliminując ilość moli n za pomocą równania (2) otrzymujemy

$$\eta = \frac{H_o \cdot p}{U \cdot I \cdot R \cdot T} \cdot \frac{V}{t} \quad (8)$$

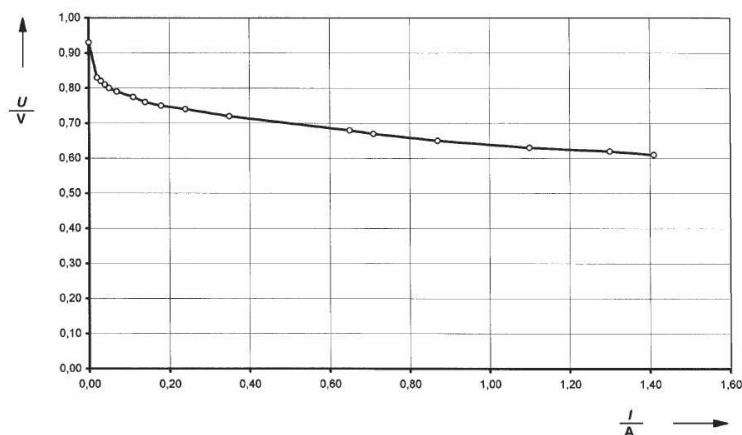
B) Wyznaczenie charakterystyki prądowo-napięciowej i wydajności ogniwa paliwowego

Aby wykonać charakterystykę prądowo-napięciową ogniwa paliwowego można połączyć bezpośrednio elektrolizer do ogniwa paliwowego lub wykorzystując wcześniej zebrane gazy w gazometrze. Podłączamy ogniwo paliwowe według schematu oraz zasilanie elektrolizera. Pamiętać należy, aby zasilanie elektrolizera nie przekraczało napięcia 2 V. Najlepiej ustawić wartość prądu około 1 A. Dla tej wartości charakterystyka prądowo-napięciowa jest liniowa.



Stabilne warunki pracy ogniwa uzyskuje się po około 5 min pracy. Dla każdej wartości oporu mierzymy napięcie i natężenie prądu zaczynając od nieobciążonego ogniwa ($R = \infty$) a następnie od największego do najmniejszego. Wartość oporu ustawiamy łącząc szeregowo oporniki dostępne w zestawie, do wartości 1Ω . Dla amperomierza stosujemy ten sam zakres np. 10 A. Dla wartości mniejszych od 1Ω wartości napięcia i prądu nie zawsze będą stabilne. W tym przypadku należy otworzyć obwód na 30 s, aby mieć pewność dopływu wystarczającej ilości gazów. Unikać zwarcia ogniwa (max 10 s)!

Przykładowy pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa paliwowego. Wydajność ogniwa paliwowego zależy od ciśnienia gazów zasilających, wilgotności membrany oraz temperatury. Dla nieobciążonego ogniwa paliwowego napięcie wynosi około $U_0 = 0,93 \text{ V}$. Dla większych wartości natężenia prądu charakterystyka ma postać funkcji liniowej. Jeżeli zaobserwujemy wahania od liniowości oznacza to niewystarczający dopływ gazów do ogniwa paliwowego.



W celu wyznaczenia wydajności ogniwa paliwowego oba naczynia gazometru powinny być maksymalnie napełnione ok 250 ml objętości. Do układu należy podłączyć opór $R = 1 \Omega$. Ogniwo paliwowe zużywa wodór i tlen w proporcji 2:1. Mierzmy czas zużycia wodoru o objętości 25 ml. Powtarzamy tą procedurę



cztery razy płukając ogniwo paliwowe tlenem a potem wodorem, objętością 25 ml. Za każdym razem zapisujemy wartości początkowe i końcowe napięcia i natężenia prądu. Zapisujemy również temperaturę i ciśnienie powietrza. Pomiary można powtórzyć dla innej wartości opornika i po uzupełnieniu gazometrów gazami.

Oznaczenie objętości	Objętość zużytego gazu	Czas zużycia 25 ml wodoru	Natężenie prądu I [A]	Napięcie U [V]
225 ml 200 ml	$V_{H_2} = 25 \text{ ml}$	$t_1 =$	$I_p =$ $I_k =$	$U_p =$ $U_k =$
175 ml 150 ml	$V_{H_2} = 25 \text{ ml}$	$t_2 =$	$I_p =$ $I_k =$	$U_p =$ $U_k =$
125 ml 100 ml	$V_{H_2} = 25 \text{ ml}$	$t_3 =$	$I_p =$ $I_k =$	$U_p =$ $U_k =$
75 ml 50 ml	$V_{H_2} = 25 \text{ ml}$	$t_4 =$	$I_p =$ $I_k =$	$U_p =$ $U_k =$
Wartość średnia				



Teoretyczne wartości zużycia gazu obliczone na podstawie równania (3) powinny być podobne do zarejestrowanych doświadczalnie.

Wydajność ogniwa paliwowego obliczamy za pomocą wzoru

$$\eta = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{H_o \cdot n} \quad (9)$$

Eliminując ilość moli n za pomocą równania (2) otrzymujemy

$$\eta = \frac{U \cdot I \cdot R \cdot T}{H_o \cdot p} \cdot \frac{t}{V} \quad (10)$$