FAKULTA MATEMATIKY, FYZIKY A INFORMATIKY UNIVERZITY KOMENSKÉHO

ELEKTROLÝZA VODY A PALIVOVÝ ČLÁNOK

Abstrakt

The aim of this paper was to measure properties of an electrolyzer and a fuel cell. We were supposed to measure also the electromotive voltage and the internal resistance of the fuel cell. Afterwards we have determined the maximum power output and the optimal load value for our fuel cell. We will analyse minor deviations from the expected values and determine their cause in our measurement.

1 Teoretická analýza

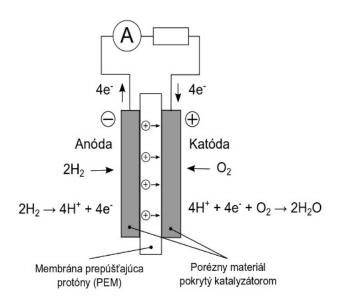
Popis zariadenia a deja v ňom prebiehajúcom

Elektrolýza je fyzikálno-chemický proces, pri ktorom napätie privedené na elektródy ponorené v roztoku (elektrolyte) štiepi chemické väzby a tým vytvára elektrický prúd. V našom prípade je elektrolyt H_2O a privedené napätie štiepi väzbu medzi vodíkom a kyslíkom:

Reakcia na anóde (kladná): $4OH^- \rightarrow 2H_2O + O_2 + 4e^-$ Reakcia na katóde (záporná): $2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2$ Celková reakcia: $2H_2O \rightarrow 2H_2 + O_2$.

Tento dej nám ponúka jednoduchý spôsob zásobovania palivového článku¹ typu PEM (Polymer Electrolyte Membrane) vodíkom a kyslíkom.

Základom palivového článku typu PEM je membrána, ktorá je priepustná pre protóny ale nepriepustná pre elektróny. Funkciu elektród plní porézny katalyzátor (platina), ktorým je membrána z oboch strán pokrytá. Aby článok fungoval, je potrebné, aby bola anóda (v tomto prípade záporná elektróda) zásobená vodíkom a katóda kyslíkom. Pod vplyvom katalyzátora sa na anóde molekulárny vodík rozkladá na protóny a elektróny. Protóny následne difundujú cez membránu ku katóde, kde reagujú s kyslíkom za vzniku vody. Na elektróde obklopenej vodíkom tak dochádza k prebytku záporného náboja a na kyslíkovej strane sa hromadí kladný náboj. To vedie k vzniku svorkového napätia a elektrického prúdu.



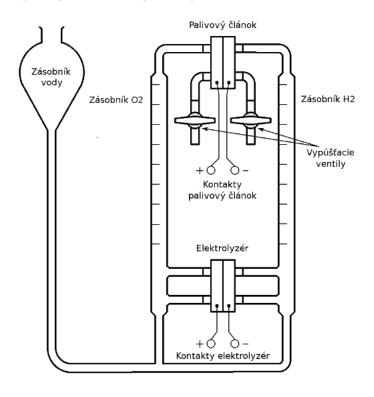
Obr. 1: Schéma palivového článku typu PEM pre vodík a kyslík

¹zariadenie, ktoré premieňa chcemickú energiu priamo na elektrickú

Celková reakcia, ktorú pri tomto deji pozorujeme je

$$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$$
.

Zariadenie, ktoré použijeme bude vyzerať približne takto:



Obr. 2

Prúdová účinnosť

Prúdová účinnosť $\mu_{\text{prúd}}$ elektrolýzy (aj palivového článku) je pre naše potreby definovaná ako podiel skutočne vytvoreného množstva vodíka a množstva vypočítaného zo vzťahu

$$V = \frac{RTQ}{pFz} = \frac{kTQ}{epz},\tag{1}$$

kde $R=kN_{\rm A}$ je univerzálna plynová konštanta, $k=1,38\cdot 10^{-23}\,{\rm JK^{-1}}$ je Boltzmanova konštanta, $N_{\rm A}=6,022\cdot 10^{23}\,{\rm mol^{-1}}$ Avogadrova konštanta, $F=eN_{\rm A}$ Faradayova konštanta, T teplota, Q náboj, ktorý prešiel vonkajším obvodom, $|e|=1,602\cdot 10^{-19}\,{\rm C}$ je elementárny elektrický náboj, p tlak a z počet elektrónov pripadajúcich na jednu vytvorenú molekulu – v našom prípade pre vodík z=2 a pre kyslík z=4.

Vzťah pre prúdovú účinnosť sa však pre palivový článok a elektrolýzu predsalen líši. Prúdová účinnosť palivového článku je

$$\mu_{\text{prúd}} = \frac{V_{\text{H}_2(\text{vypočítan\'e})}}{V_{\text{H}_2(\text{odmeran\'e})}},\tag{2}$$

pričom u elektrolýzy je to obrátene:

$$\mu_{\text{prúd}} = \frac{V_{\text{H}_2(\text{odmeran\'e})}}{V_{\text{H}_2(\text{vypo\'c\'itan\'e})}}.$$
 (3)

Energetická účinnosť

Na rozpad (pri vzniku) 1 molu vody v kvapalnom skupenstve je potrebné dodať energiu (sa uvoľní energia) $H_{\rm o}=285.8\,{\rm kJ/mol}$. V prípade vody v plynnom skupenstve je uvedená energia nižšia o skupenské teplo vyparovania a je rovná $H_{\rm u}=241.8\,{\rm kJ/mol}$. Veličina $H_{\rm o}$ sa nazýva horná alebo hrubá výhrevnosť a veličina $H_{\rm u}$ je tzv. dolná/čistá výhrevnosť palív, v našom prípade vodíka.

Keďže do elektrolýzy vstupuje voda v kvapalnom skupenstve, jej energetickú účinnosť určíme ako pomer hornej výhrevnosti $H_{\rm o}$ a dodanej elektrickej energie:

$$\mu_{\text{energ}} = \frac{H_{\text{o}} n_{\text{H}_2}}{E_{\text{el}}} = \frac{H_{\text{o}} p V_{\text{H}_2}}{R T E_{el}}.$$
(4)

Nakoľko palivové články nie sú schopné využiť kondenzačné teplo vzniknutej vody, ich energetická účinnosť je definovaná ako pomer získanej elektrickej energie $E_{\rm el}$ a dolnej výhrevnosti spotrebovaného vodíka:

$$\mu_{\text{energ}} = \frac{E_{\text{el}}}{H_{\text{u}}n_{\text{H}_2}} = \frac{RTE_{el}}{H_{\text{u}}pV_{\text{H}_2}}.$$
 (5)

Elektrickú energiu $E_{\rm el}$ vo vzťahoch (4) a (5) vypočítame zo vzťahu

$$E_{\rm el} = UIt, \tag{6}$$

pričom t je čas, počas ktorého pretekal vonkajším obvodom prúd I pri napätí U. Ak však napätie a prúd nie sú počas merania konštantné, získanú/dodanú elektrickú energiu $E_{\rm el}$ určíme ako súčin strednej hodnoty odoberaného výkonu (UI) a času t:

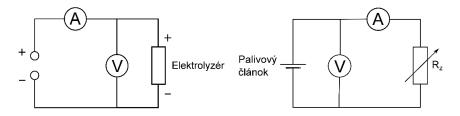
$$E_{\rm el} = \overline{UI}t. \tag{7}$$

2 Meranie

Úlohy:

- 1. Určiť prúdovú a energetickú účinnosť elektrolyzéra pri dvoch hodnotách napätia.
- 2. Určiť elektromotorické napätie, vnútorný odpor a maximálny elektrický výkon palivového článku.
- Určiť prúdovú a energetickú účinnosť palivového článku pri troch rôznych hodnotách záťaže.

Pomôcky: zariadenie obsahujúce elektrolyzér a palivový článok (Obr.2), voltmeter, ampérmeter, odporová dekáda, generátor napätia, templomer, vodiče



Obr. 3: Schémy zapojení

Postup:

Úloha 1

- Elektrolyzér zapojíme do obvodu podľa schémy obr.3 vľavo.
- Pre dve rôzne napätia² odmeriame čas t, za ktorý sa vytvorí dobre odčítateľné množstvo vodíka³. Súčasne zaznamenáme hodnoty napätia U a prúdu I.
- Podľa vzťahu (3) určíme prúdovú a podľa vzťahu (4) energetickú účinnosť elektrolýzy.

Úloha 2

- Pripravíme si dostatočnú zásobu plynov H₂ a O₂.⁴
- Palivový článok zapojíme do obvodu podľa schémy obr.3 vpravo.
- \bullet Odmeriame elektromotorické napätie $U_{\rm e}$ nezaťaženého článku.
- \bullet Pre rôzne hodnoty záťaže (nevynecháme skrat) odmeriame prúd I a napätie U.
- Lineárnym fitom podľa vzťahu

$$U = U_{\rm e} - R_{\rm i}I \tag{8}$$

určíme vnútorný odpor palivového článku R_i .

- K jednotlivým hodnotám záťažového prúdu vypočítame výkon palivového článku ako P=UI. Určíme maximálny výkon a hodnotu záťaže R_{\max} , ktorou sa odoberá maximálny výkon. Hodnotu záťaže určíme z pomeru svorkového napätia U a odoberaného prúdu I.⁵
- Hodnotu R_{max} porovnáme s vnútorným odporom článku R_{i} určeným podľa vzťahu (8).
- \bullet Závislosť U od I a závislosť P od I zobrazíme graficky.

Úloha 3

- Pripravíme si aspoň spolovice plné zásobníky H₂ a O₂.
- Pre tri rôzne záťaže zaznamenáme závislosť množstva spotrebovaného vodíka od času.

 $^{^2{\}rm v}$ rozmedzí: napätie, pri ktorom elektrolyzér začne pracovať až napätie okolo $2\,{\rm V}$

³V oboch prípadoch začneme merať až po tom, ako sa prúd v obvode ustáli.

⁴V prípade potreby môžeme elektrolýzou dopĺňať tieto plyny aj priebežne počas merania.

 $^{^5}$ Nominálna hodnota $R_{\rm z}$ nevystihuje celkovú hodnotu záťaže, pretože do nej prispieva aj nezanedbateľný odpor ampérmetra a odpor vodičov

- V pravidelných časových intervaloch, napríklad po spotrebovaní určitého množstva H_2 , zaznamenávame taktiež hodnoty svorkového napätia U a odoberaného prúdu I.
- Vypočítame prúdovú a energetickú účinnosť palivového článku.⁶

3 Výsledky

Úloha 1

Z teplomera sme odčítali hodnotu teploty v miestnosti $T=22\,^{\circ}\mathrm{C}=295,\!15\,\mathrm{K}$. Keďže atmosférický tlak je hodnota jednoducho prístupná na internete a my by sme ju presnejšie pravdepodobne nenamerali, rozhodli sme sa použiť hodnotu $p=102,\!8\,\mathrm{kPa}$. Pre dve rôzne hodnoty napätia sme odmerali hodnotu prúdu pretekajúceho zapojením a čas, za ktorý sa vytvoril $V=1\,\mathrm{cm}^3$ vodíka. Následne sme pre dané napätia vypočítali prúdovú a energetickú účinnosť. Namerané a vypočítané hodnoty uvádzame v tabuľke:

U/V	I/A	$t_{ m H_2}/ m s$	$\mu_{ m pr\'ud}$	μ_{energ}
1,594	0,11	101,16	0,724	0,672
1,968	0,78	11,07	0,886	0,705

Tabuľka 1

Úloha 2

Odmerali sme elektromotorické napätie $U_{\rm e}=0.973\,{\rm V}$. Pre rôzne hodnoty záťaže – menili sme odpor na odporovej dekáde – sme z multimetrov odčítali hodnoty elektrického prúdu I a napätia U. Z nich sme vypočítali výkon palivového článku P. Nakoľko multimetre majú tiež nejaký odpor, vypočítali sme aj presnejšiu hodnotu záťaže, ako $R_{\rm záťaž}=U/I$. Hodnoty uvádzame v tabuľke:

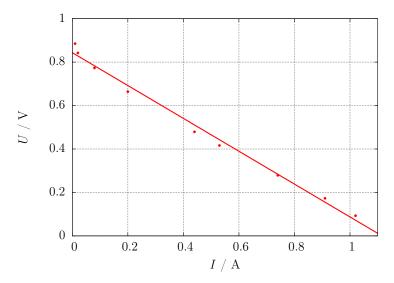
R/Ω	U/V	I/A	P/W	$R_{ m z\'a\'t\'a\'z}/\Omega$
100	0,885	0,01	0,009	88,5
33	0,842	0,02	0,017	42,1
10	0,773	0,08	0,062	9,663
3,3	0,664	0,2	0,133	3,32
1	0,479	0,44	0,211	1,089
0,75	0,416	0,53	0,220	0,785
0,33	0,279	0,74	0,206	0,377
0,4	0,173	0,91	0,157	0,190
skrat	0,093	1,02	0,095	0,091

Tabuľka 2

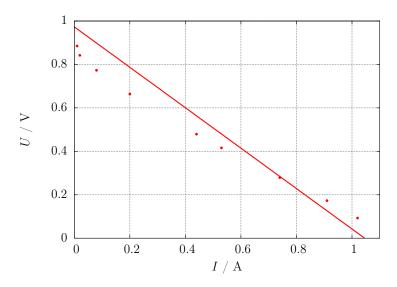
Pomocou lineárneho fitu funkcie $U=U_{\rm e}-U_{\rm i}I$ (viď Graf.1) sme zistili hodnotu vnútorného odporu palivového článku $R_{\rm i}=0.7563\,\Omega$ a hodnotu elektromotorického napätia ako $U_{\rm e}=0.843$.

V prípade, že by sme si stáli za našou nameranou hodnotou elektromotorického napätia $U_{\rm e}=0.973\,{\rm V}$, fit by už nebol taký presný (viď Graf.2) a hodnota vnútorného odporu palivového článku by vyšla $R_{\rm i}=0.93\,\Omega$.

 $^{^6}$ NábojQvo vzťahu (1) určíme ako súčin strednej hodnoty prúdu Ia času t.



Graf 1: Závislosť napätia od prúdu s lineárnym fitom $U = A - B \cdot I$



Graf 2: Závislosť napätia od prúdu s lineárnym fitom $U = 0.973 - B \cdot I$

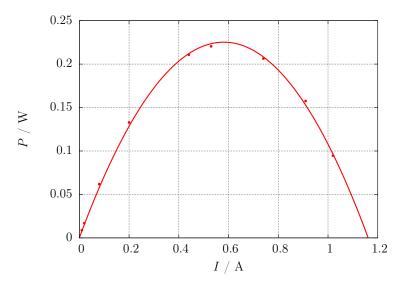
Ďalším krokom nášho postupu bolo zobrazenie závislosi výkonu od prúdu (viď Graf.3). Túto závislosť najlepšie fitovala funkcia $P=-0.6678I^2+0.7757I$, ktorej maximum je v bode $I=0.581\,\mathrm{A}$, v ktorom $P=0.225\,\mathrm{W}$. S predpokladom platnosti vzťahu P=UI získame hľadanú hodnotu záťaže $R_{\mathrm{max}}{}^7$ jednoducho ako $R_{\mathrm{max}}=P/I^2=0.6678\,\Omega$. Pozorovaním hodnôt v tabuľke 2 by sme však očakávali, že R_{max} bude o niečo väčšie ako hodnota $0.785\,\Omega$, z čoho usudzujeme, že lepšie by bolo použiť vzťah

$$R_{\text{max}} = \frac{U}{I} = \frac{U_{\text{e}} - R_{\text{i}}I}{I} = \frac{U_{\text{e}}}{I} - R_{\text{i}} = \frac{0.843}{0.581} - 0.7563 \,\Omega = 0.695 \,\Omega. \tag{9}$$

Výsledná hodnota tiež nemá očakávanú vlastnosť, ale je k nej o niečo bližšie.

Úloha 3

⁷záťaž, pri ktorej dosahuje palivový článok maximálny výkon



Graf 3: Závislosť výkonu od prúdu

Pre 3 rôzne záťaže sme niekoľkokrát odmerali po každom spotrebovaní $1\,\mathrm{cm}^3$ vodíku napätie a prúd. Namerané hodnoty uvádzame v tabuľkách:

$R_{\rm z} = 10\Omega$		
U/V	I/A	
0,784	0,08	
0,781	0,08	
0,776	0,08	
0,774	0,08	
$\overline{U} = 0$,779 V	

$R_{\rm z} = 1\Omega$		
U/V	I/A	
0,488	0,45	
0,489	0,45	
0,490	0,45	
$\overline{U} = 0.489 \mathrm{V}$		

Tabuľka 4

$R_{\rm z} = 0.75\Omega$			
U/V	I/A		
0,422	0,54		
0,422	0,54		

Tabuľka 5

Tabuľka 3

Nasledujca tabuľka obsahuje hodnoty času, za ktorý sa pri jednotlivých záťažiach spotreboval $1\,\mathrm{cm}^3$ vodíka.

$R_{ m z}/\Omega$	10	1	0,75
t/s	87,89	16,61	14,67

Tabuľka 6

Počas merania času spotrebovania $1\,\mathrm{cm}^3$ vodíka sme kontrolovali aj spotrebu kyslíka. Pozorovanie splnilo očakávanie – za čas, za ktorý sa spotreboval $1\,\mathrm{cm}^3$ vodíka sa spotrebolvalo $0.5\,\mathrm{cm}^3$ kyslíka.

Nakoniec sme z nameraných hodnôt pre vybrané záťaže vypočítali prúdovú a energetickú účinnosť palivového článku.

$R_{ m z}/\Omega$	10	1	0,75
$\mu_{ ext{pr\'ud}}$	0,869	0,924	0,979
μ_{energ}	0,540	0,361	0,330

Tabuľka 7

4 Diskusia a záver

Zistili sme hodnoty prúdovej a energetickej účinnosti elektrolýzy pre 2 rôzne hodnoty napätia a palivového článku pre 3 rôzne záťaže. Taktiež sme sa pokúsili zistiť hodnotu elektromotorického napätia palivového článku a hodnotu jeho vnútorného odporu. Dospeli sme k dvom relatívne rôznym možnostiam výpočtu, avšak nevieme usúdiť či a ktorý je správny. Prvý spôsob bol nameranie elektromotorického napätia a pri fitovaní funkcie $U = U_{\rm e} - R_{\rm i} U$ nechanie voľnosti iba vo vnútornom odpore $R_{\rm i}$ a druhý spôsob lineárnym fitom určiť obe hľadané hodnoty. Po porovnaní grafov je zrejmé, že voľnosť v oboch hodnotách fituje namerané hodnoty podstatne presnejšie, z čoho vyplýva, že naše meranie elektromotorického napätia nebolo veľmi presné.

Určili sme aj maximálny výkon daného palivového článku a záťaž, pri ktorej palivový článok tento výkon dosahoval. Tu sa opäť objavilo niekoľko možností výpočtu. Opäť sme sa rozhodli použiť hodnoty vyplývajúce z hodnôt určených z fitujúcich funkcií, nakoľko tieto hodnoty záviseli od množstva dát, nie len od jednej nameranej hodnoty. Hoci prekvapivo v tomto prípade by dosadenie nameranej hodnoty elektromotorického napätia hodnotu záťaže priblížilo k očakávanej hodnote po prezretí tabuľky 2 (hodnote mierne presahujúcej hodnotu záťaže $R=0.785\,\Omega$ pri výkone $P=220\,\mathrm{W}$).

Naše meranie mohlo byť ovplyvnené dopustením sa chýb pri odčítavaní polohy hladiny vody pri meraní času, chybami meracích prístrojov a taktiež nedostatkom štatistických vzoriek niektorých hodnôt potrebných k výpočtu.

Literatúra

[1] Pavlík, J.: Fyzikálne praktikum II. Univerzita Komenského Bratislava, 2002.