



ĆWICZENIE

21b

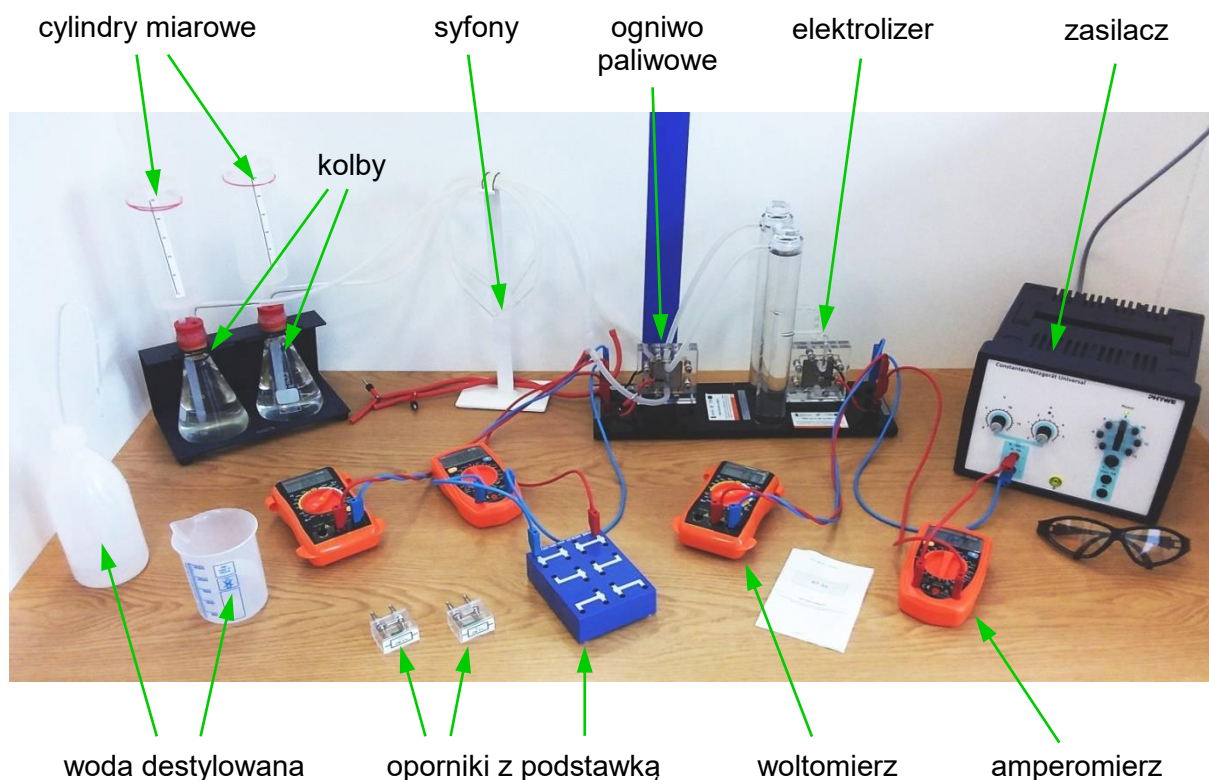
LABORATORIUM FIZYKI ATOMOWEJ I JĄDROWEJ

Membrana do wymiany protonów jako elektrolizer i ogniwo paliwowe

1. Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie się z zasadą działania membrany do wymiany protonów, która może służyć jako elektrolizer lub ogniwo paliwowe. Wykonane pomiary pozwalają także na oszacowanie sprawności procesu elektrolizy i ponownej przemiany energii zgromadzonej w paliwie wodorowym na elektryczność.

2. Układ doświadczalny



Rys. 1. Wygląd zestawu doświadczalnego.

W skład układu doświadczalnego wchodzi:

- regulowany wysokoprądowy zasilacz niskonapięciowy,
- elektrolizer z membraną do wymiany protonów,
- wodorowe ogniwo paliwowe z membraną do wymiany protonów,
- woda destylowana,

- dwie szczelnie zamknięte kolby laboratoryjne z zamocowanymi cylindrami miarowymi, służące do magazynowania i pomiaru ilości wodoru i tlenu,
- zestaw dwóch woltomierzy oraz dwóch amperomierzy do pomiaru energii dostarczanej do elektrolizera i energii uzyskiwanej z ogniwa paliwowego,
- zestaw oporników z podstawką służący do obciążania wyjścia ogniwa paliwowego,
- dwa syfony pokazujące kierunek przepływu gazów w układzie.

3. Wstęp teoretyczny

1. Membrana do wymiany protonów

Membrana do wymiany protonów (ang. *proton exchange membrane*, w skrócie *PEM*) ma postać płytki i jest złożona z kilku warstw.

Najbardziej wewnętrzna warstwa zrobiona jest *elektrolitu*, czyli substancji, która przewodzi ładunki elektryczne w postaci jonów dodatnich (tzw. kationów) lub ujemnych (tzw. anionów). W omawianym przypadku chodzi w szczególności o dodatnie jony wodoru, czyli protony. Jednocześnie materiał ten nie powinien przewodzić elektronów, albowiem dla nich przewidziana jest inna droga przepływu. Nie powinien też pozwalać na swobodny przepływ i mieszanie się gazów znajdujących się po obu jego stronach. W membranach PEM często elektrolitem są tanie w produkcji polimery, które są stosunkowo lekkie i można z nich kształtować cienkie elastyczne warstwy (o grubości od kilkudziesięciu do kilkuset mikrometrów), a dodatkowo nie grożą wyciekami (w przeciwieństwie do elektrolitów płynnych). Aby jednak elektrolit ten mógł pracować, niezbędna jest niewielka ilość wody, która tworzy wewnątrz polimeru kanały przewodzące protony. Wynika stąd, że membrany polimerowe nie mogą pracować w temperaturach, w których woda wrze. Często pracują już w temperaturze pokojowej, choć swoją najlepszą wydajność osiągają w temperaturach nieco wyższych.

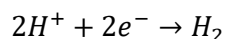
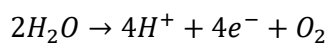
Na elektrolit po obu stronach naniesione są niewielkie *warstwy katalizatora* reakcji rozkładania wody na wodór i tlen oraz składania jej z powrotem. Katalizatorem najczęściej jest platyna, której dość duży koszt ogranicza powszechne stosowanie ogniw paliwowych na bazie PEM. Warstwa katalizatora musi być oczywiście na tyle cienka, by przepuszczała jony wodoru. Jednocześnie jednak powinna zawierać odpowiednio dużo materiału, by skutecznie katalizować reakcje chemiczne. Jej grubość jest zatem kompromisem pomiędzy przepuszczalnością a zdolnością do katalizowania i wynosi zwykle od 5 μm do 15 μm .

Za każdą warstwą katalityczną znajduje się *warstwa gazodyfuzyjna* o grubości od ok. 200 μm do ok. 300 μm , która ma za zadanie równomiernie doprowadzać wodór i tlen do naprzeciwległych stron membrany. Jednocześnie warstwa taka musi zapewnić wydajny odbiór wody, która skrapla się po stronie tlenu jako produkt reakcji z wodorem. Nadmierne gromadzenie się wody może zablokować dostęp gazów do elektrod ogniwa, co uniemożliwi jego działania. Ponadto warstwa gazodyfuzyjna musi dobrze przewodzić elektrony, bowiem to ona stanowi zasadniczą elektrodę ogniwa PEM. Sama warstwa katalizatora (na której faktycznie elektrony są oddzielane lub przyłączane do jonów wodoru) jest zbyt cienka, by efektywnie przewodzić prąd. Dobrym materiałem na warstwy gazodyfuzyjne jest włóknina węglowa lub papier węglowy impregnowane preparatami hydrofobowymi, tj. takimi, które zapobiegają wsiąkaniu wody. Innym rozwiązaniem jest drobna metalowa siateczka, np. ze stali nierdzewnej. Każdy z materiałów ma swoje zalety i wady, niemniej w każdym przypadku dość kosztowne jest uzyskanie odpowiedniej struktury przestrzennej.

Warstwy gazodyfuzyjne wraz z warstwami katalizatora tworzą tzw. *elektrody gazodyfuzyjne*, do których doprowadza się gazy i podłącza obwód prądowy. W celu uzyskania dobrego styku wszystkie wcześniej wymienione warstwy sprasowuje się w podwyższonej temperaturze.

2. Elektrolizer

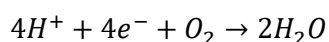
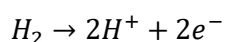
Membrana do wymiany protonów może pracować jako *ogniwo elektrolityczne (elektrolizer)*, które pod wpływem przyłożonego prądu elektrycznego rozkłada wodę na wodór i tlen. Działanie elektrolizera opisują w skrócie następujące reakcje chemiczne:



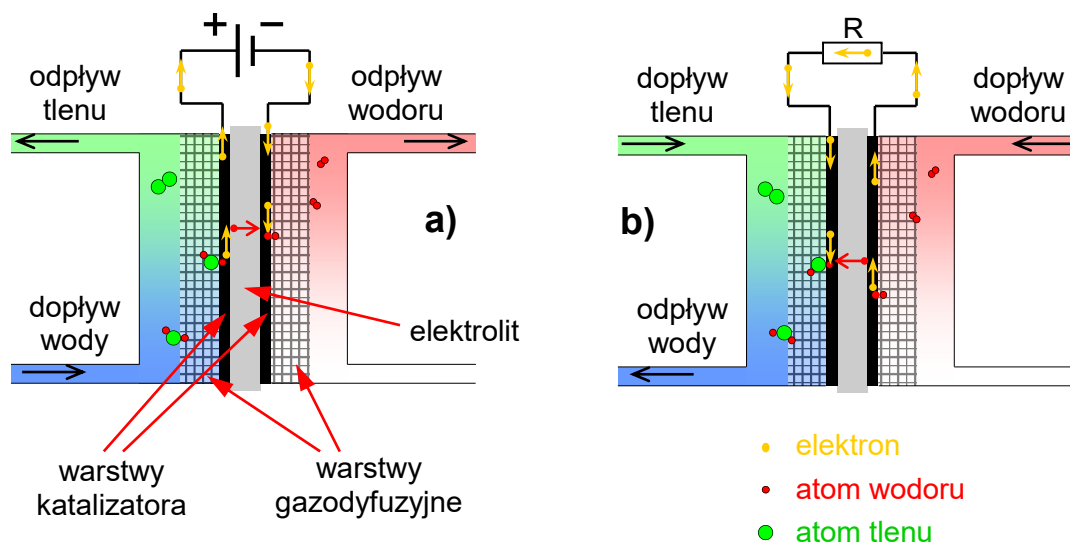
przy czym jony wodoru (H^+) przechodzą przez elektrolit ogniwa, zaś elektrony (e^-) poruszają się w zewnętrznym obwodzie elektrycznym pod wpływem przyłożonego napięcia. Pierwsza z reakcji zachodzi na anodzie, zaś druga na katodzie elektrolizera. W rezultacie przy anodzie pozostaje tlen, zaś na katodzie wydziela się wodór, które można łatwo zebrać w oddzielnych pojemnikach.

3. Ogniwo paliwowe

Membrana do wymiany protonów może także pracować jako *ogniwo paliwowe*, które ze zmagazynowanego wodoru i tlenu produkuje wodę oraz energię elektryczną. Reakcje zachodzące w ogniwie paliwowym są przeciwne do zachodzących w elektrolizerze:



Pierwsza z tych reakcji odbywa się na anodzie, a druga na katodzie ogniwa. Ponownie protony (H^+) przechodzą przez elektrolit, zaś elektrony (e^-) poruszają się w zewnętrznym obwodzie elektrycznym, tym razem jednak wykonując użyteczną pracę. Jest to możliwe dlatego, że cząsteczkowa woda jest bardziej korzystną energetycznie formą istnienia atomów wodoru i tlenu niż mieszanina tych gazów. Różnica energii pomiędzy mieszaniną a wodą cząsteczkową może być wydzielona jako praca.



Rys. 2. Zasada działania membrany do wymiany protonów jako a) elektrolizera, b) ogniwa paliwowego.

4. Hipoteza

Energia dostarczana do elektrolizera z zasilacza może być wykorzystana do elektrolizy wody, ale może też być stracona w obwodzie elektrycznym w postaci ciepła wydzielającego się zarówno w przewodach, jak i w samej membranie. Podobnie ma się rzecz w przypadku ogniwa paliwowego, które ogrzewa się w skutek syntezy wody. Można zatem podejrzewać, że tylko część energii elektrycznej dostarczonej pierwotnie z zasilacza zmagazynowana jest w wodorze i odzyskiwana jest

jako w ogniwie paliwowym. W fizyce można to wyrazić jako sprawność, która zdefiniowana jest wzorem:

$$\eta = \frac{E_{wy}}{E_{we}} \quad (1)$$

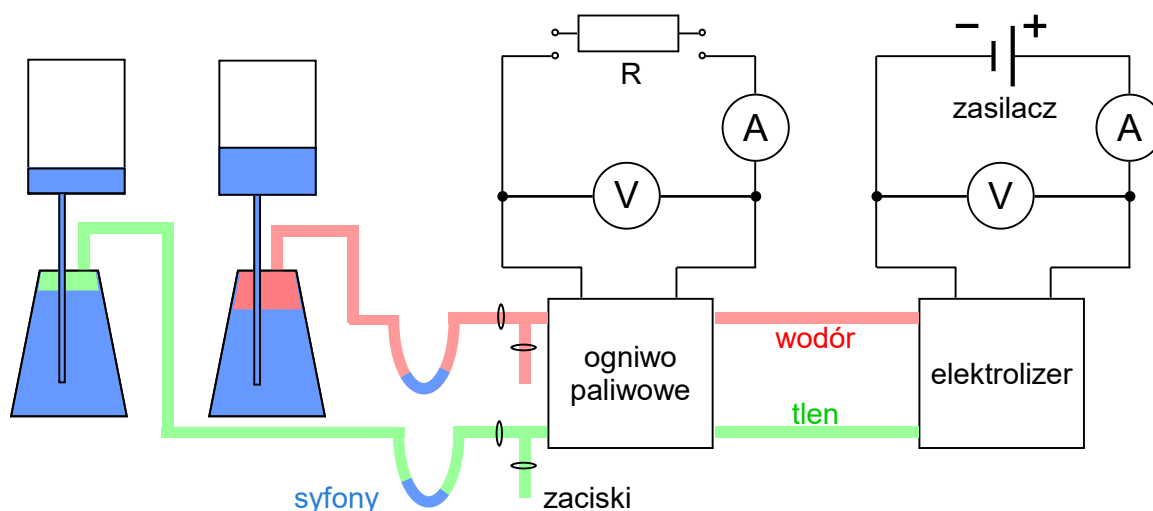
gdzie E_{we} to energia włożona do układu, a E_{wy} to użyteczna energia odzyskana z układu. W przypadku współdziałających ze sobą elektrolizera i ogniwa paliwowego (rys. 3) można wyznaczyć sprawność takiego układu, pod warunkiem, że cały wodór i tlen wyprodukowane w elektrolizerze zostają później zużyte do produkcji prądu elektrycznego w ogniwie. Można wtedy zmierzyć energię zużytą na zasilanie elektrolizera i energię odzyskaną w oporniku podłączonym do ogniwa. W przypadku obwodów elektrycznych energia ta wyraża się wzorem:

$$E = U \cdot I \cdot t = P \cdot t \quad (2)$$

gdzie U to napięcie wymuszające przepływ prądu, I to natężenie prądu, t to czas jego przepływu, zaś P to moc. Po porównaniu równań (1) i (2) można zauważyć, że jeśli elektrolizer i ogniwo pracują równolegle w tym samym czasie t , to do wyznaczenia sprawności wystarczy znać napięcia i natężenia prądów:

$$\eta = \frac{U_{wy} \cdot I_{wy}}{U_{we} \cdot I_{we}} \quad (3)$$

gdzie wielkości z indeksami we zmierzone są w obwodzie elektrolizera, a te z indeksami wy zmierzone są w obwodzie ogniwa paliwowego.



Rys. 3. Schemat ideowy układu doświadczalnego.

4. Przebieg doświadczenia

Uwaga! Ze względu na ryzyko eksplozji podczas pracy z wodorem i tlenem należy stosować środki ochrony oczu takie jak okulary!

A) Przed uruchomieniem urządzeń sprawdzić w porozumieniu z obsługą laboratorium, czy układ jest odpowiednio wypełniony wodą. Sprawdzić też poprawność połączeń elektrycznych wedle schematu załączonego na rys. 3. Opornik R powinien być wypięty z obwodu ogniwa, a wszystkie zaciski zamykające przepływ gazów w rurkach powinny być zakręcone. W razie wątpliwości lub nieprawidłowości skonsultować się z obsługą laboratorium.

B) Upewnić się, że oba napięcie i natężenie prądu zasilacza są ustawione na zero, po czym włączyć zasilacz. Uruchomić także woltomierze i amperomierze ustawiając je zgodnie z opisem dołączonym do stanowiska.

C) Otworzyć zaciski odprowadzające gaz z rurek na zewnątrz, po czym nastawić na zasilaczu napięcie i natężenie prądu uzgodnione z obsługą laboratorium. Na membranie elektrolizera powinna być widoczna produkcja wodoru i tlenu. Oczekać kilka minut, aż wyprodukowane gazy wypełnią rurki. Wyciekający z rurek nadmiar wody wycierać szmatką. Którą rurką płynie wodór, a którą tlen? Na jakiej podstawie można to wywnioskować?

Uwaga: w wypadku, gdy woda zalewa znaczącą część membrany ogniwa paliwowego, poprosić o pomoc obsługę laboratorium.

D) Po wypełnieniu rurek gazami zakręcić zaciski zamykające wypływ gazu z rurek na zewnątrz i od razu otworzyć zaciski na rurkach prowadzących z ogniwa paliwowego do dwóch kolb służących do magazynowania wodoru i tlenu.

E) Poczekać, aż oba gazy zaczną dostawać się do kolb, a poziom wody w cylindrach miarowych zacznie się zwiększać.

F) Wpiąć do obwodu ogniwa paliwowego jeden z dostępnych oporników o wybranej rezystancji.

G) Na zasilaczu ustawić takie wartości napięcia i natężenia prądu, by w kolbach nie przybywało ani nie ubywało gazów. Przydatna w tym celu może być obserwacja przepływu gazów przez syfony umieszczone pomiędzy ogniwem a kolbami.

H) Zapisać wartości napięcia na elektrolizerze U_{we} , prądu płynącego przez elektrolizer I_{we} , napięcia na ogniwie paliwowym U_{wy} i prądu płynącego przez opornik I_{wy} .

I) Na podstawie zapisanych wartości obliczyć sprawność η całego układu zgodnie z równaniem (3).

J) Pomiar i obliczenia powtórzyć dla kilku różnych oporników o różnych rezystancjach R , za każdym razem regulując ustawienia zasilacza tak, by ilość gazu w każdej z kolb nie zmieniała się. Liczbę pomiarów i zakres rezystancji ustalić z obsługą laboratorium.

Uwaga: dzięki zastosowaniu specjalnej podstawki do oporników jest możliwe łączenie ich szeregowo bądź równolegle w celu uzyskania dodatkowych wartości rezystancji podłączonych do ogniwa.

K) Po zakończeniu pomiarów zredukować napięcie i natężenie prądu zasilacza do zera, wyłączyć wszystkie elementy układu pomiarowego oraz zakręcić zaciski na rurkach.

L) Zrobić wykres zależności sprawności η od rezystancji R . Czy widać na nim jakąś tendencję? Czy istnieje jakaś wartość maksymalna sprawności? Jeśli tak, to ile ona wynosi?

M) Oszacować niepewności wszystkich zmierzonych i obliczonych wielkości. Jak znajomość tych niepewności wpływa na wnioski z ćwiczenia?

N) Jeśli znana jest sprawność samej elektrolizy, to na jej podstawie spróbować oszacować sprawność procesu generacji energii elektrycznej w ogniwie paliwowym zasilanym wodorem.