

ÚČINNOST PALIVOVÉHO ČLÁNKU A ELEKTROLYZÉRU

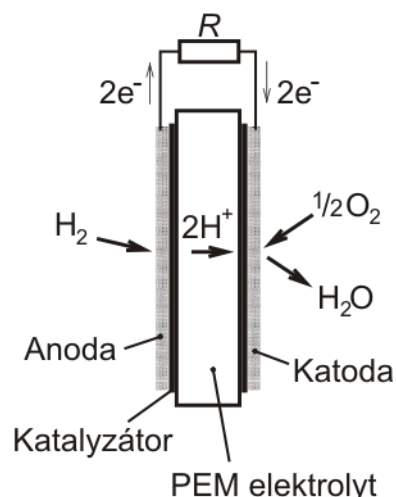
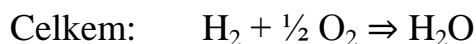
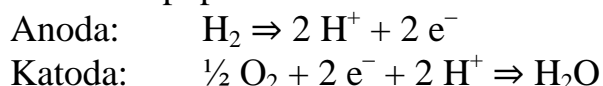
Obecná část

Palivové články generují elektrickou energii přímo z chemické energie vázané v palivu a kyslíku. Pracují s vyšší termodynamickou účinností než tepelné motory, které jsou limitovány teoretickou účinností Carnotova cyklu. Ve srovnání s tepelným strojem + elektrickým generátorem odpadají mezistupně tepelné a mechanické energie, což také podstatně přispívá ke zvýšení účinnosti. Dnes existuje mnoho druhů článků v závislosti na používaném palivu, konstrukci a pracovní teplotě. Mají samozřejmě i své nevýhody, jako je hmotnost podpůrných zařízení, čistota paliva, ceny elektrod (platina), provozní teplota, složité řídicí systémy a další. V této úloze budeme pracovat s typem označovaným jako PEM FC – „Proton Exchange Membrane Fuel Cell“.

Tento typ byl poprvé použit společností NASA v roce 1961 jako součást vesmírného programu Gemini. PEM článek využívá čistý vodík a kyslík. Princip činnosti je podobný jako u chemické baterie. Základem je tuhý elektrolyt z tenké polymerní membrány vyrobené z „okyseleného teflonu“ (obr. 1). Ta je dobře propustná pro protony H^+ , ale je nevodivá pro elektrony a zároveň nepropustná pro plyny. Po obou stranách je membrána opatřena tenkou vrstvou katalyzátoru (většinou platina) a pak vodivými elektrodami, které jsou propustné pro reagující plyny. Molekuly vodíku se přivádí na anodu, kde se díky katalyzátoru rozkládají na protony (kladné ionty vodíku H^+) a elektrony. Protony pak pronikají skrz membránu ke katodě. Elektrony nemohou, tak zůstávají na anodě. Zároveň se na katodě rozloží molekula kyslíku O_2 na atomy, přičemž každý přijme 2 elektrony z katody a vzniknou tak záporné ionty O^{2-} . Ty pak reagují s ionty vodíku prošlými membránou za vzniku vody H_2O .

Aby mohla reakce na katodě probíhat, potřebuje elektrony. Ty přes membránu neproniknou a musí být na katodu přivedeny přes vnější elektrickou zátěž, kde konají práci. Není-li vnější obvod připojen, elektrony se budou hromadit na anodě, zároveň na katodě jich bude nedostatek, takže anoda bude nabitá záporně a katoda kladně. Postupně se zastaví přísun iontů H^+ na katodu (bude je odpuzovat) a reakce se zastaví. Článek naprázdno (s nepřipojenou zátěží) tedy nespotebovává palivo.

Reakci můžeme popsat takto:



Obr. 1 Palivový článek PEM

Podle teorie můžeme v ideálním případě (všechny děje jsou vratné, nejsou žádné ztráty) získat v článku elektrickou energii, která je rovna rozdílu Gibbsovy energie výsledného produktu a Gibbsových energií vstupujících reaktantů. Tento rozdíl značíme ΔG . Abychom mohli porovnávat s tepelnými stroji (motor, turbína), stanovujeme elektrickou účinnost jako:

$$\eta_{el} = \frac{\Delta G}{\Delta H}, \quad (1)$$

kde ΔH je rozdíl entalpie výsledného produktu a entalpie vstupujících reaktantů, což je vlastně „výhřevnost“ našeho paliva. Velikost ΔH závisí na formě našeho odpadního produktu:

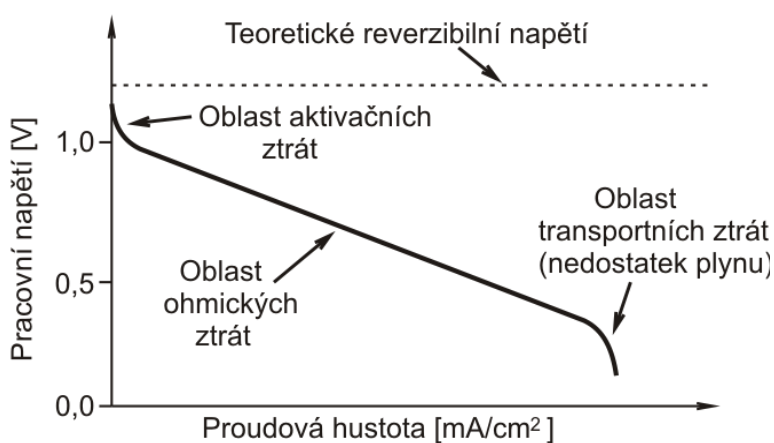
kapalná voda: $\Delta H_{Up} = -266,1 \text{ kJ/mol}$
 vodní pára: $\Delta H_{Low} = -242,0 \text{ kJ/mol}$.

Obě hodnoty se liší o výparné teplo jednoho molu vody. Pro standardní podmínky (25 °C, 101 kPa) a kapalnou odpadní vodu vychází teoretická maximální účinnost našeho článku:

$$\eta_{el} = 83 \% .$$

Hodnota ΔG závisí na teplotě, takže např. pro pracovní teplotu článku 1000 °C a odpad ve formě páry vychází max. elektrická účinnost 62 %. U článků pracujících s vyšší teplotou se ale odpadní teplo může dále využívat.

Teoretické vnitřní elektromotorické napětí článku ΔE lze také vypočítat pomocí Gibbsovy energie a pro 25 °C vychází 1,23 V. Toto napětí se také nazývá *reverzibilní napětí* – tj. napětí, které by článek měl v případě neexistence nevratných dějů. Skutečné napětí na výstupu článku – *pracovní napětí* je vždy nižší v důsledku mnoha jevů, kterým se souhrnně říká *polarizace článku*: aktivační ztráty, ohmické ztráty v elektrodách i v elektrolytu, část elektronů prochází membránou namísto vnějším obvodem, parazitní průchod paliva elektrolytem, neúplné využití reagujících látek, špatný odvod produktů reakce, závislost na parciálním tlaku vstupních plynů a další. Závislost pracovního napětí na proudové hustotě (odebíraný proud dělený



Obr. 2 Polarizační křivka

plochou elektrod) vyjadřuje *polarizační křivku* (obr. 2).

Z teorie mimo jiné plyne, že účinnost je přímo úměrná pracovnímu napětí článku. Účinnost se tedy zvyšuje při snižování proudové hustoty. Tím se ovšem naopak snižuje odebíraný výkon z jednotkové plochy elektrod. V praxi je proto potřeba vždy najít určitý kompromis mezi výkonem, velikostí článku a účinností.

Při zjišťování reálné účinnosti palivového článku necháme článek pracovat do zátěže po určitou dobu t , změříme počet molů spotřebovaného vodíku n a vypočteme celkovou práci elektrického proudu W_{el} . Pak bude elektrická účinnost článku:

$$\eta = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} = \frac{U \cdot I \cdot t}{n \cdot |\Delta H_{Up}|} \quad (2)$$

Pokud by byly napětí a proud při měření výrazně nestabilní, museli bychom hodnoty průběžně zaznamenávat a součin $U \cdot I$ numericky zintegrovat.

Vypočteme-li celkový náboj $Q = I \cdot t$ prošlý zátěží za dobu t (opět musíme integrovat, není-li I konstantní), můžeme s použitím vztahu (4) spočítat koeficient využití paliva jako podíl teoreticky nezbytného vodíku a skutečně spotřebovaného:

$$\eta_{gas} = \frac{n_{teor}}{n_{used}} = \frac{Q}{2 \cdot N_A \cdot e \cdot n_{used}} \quad (3)$$

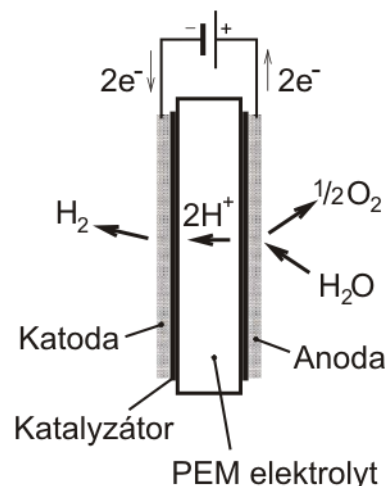
Vodík a kyslík pro náš článek si musíme nejprve připravit v elektrolyzáru. Náš typ využívá opět PEM membránu a princip činnosti je inverzní k palivovému článku (obr. 3). energii potřebnou pro rozklad vody na plynný vodík a kyslík musí dodat elektrický zdroj. Na elektrody je nutno přivést napětí, které je díky ztrátám vyšší než je hodnota reverzibilního napětí článku 1,23 V. Z obr. 3 je patrné, že počet elektronů potřebných k vytvoření jedné molekuly vodíku ze dvou H^+ iontů (dorazily na katodu membránou) je 2. Takže celkový záporný náboj, který musíme přivést na katodu, aby vzniklo n molů vodíku za dobu t , je dán Faradayovým zákonem:

$$Q = I \cdot t = n \cdot 2 \cdot N_A \cdot e = n \cdot 2 \cdot F, \quad (4)$$

kde I je proud, Avogadrova konstanta $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ je počet částic v jednom molu látky, $e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ je náboj elektronu a $F = N_A \cdot e$ je Faradayova konstanta představující náboj jednoho molu elektronů. Počet molů vyrobeného vodíku zjistíme ze stavové rovnice ideálního plynu:

$$n = \frac{p \cdot V}{R \cdot T}, \quad (5)$$

kde T je absolutní teplota, $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ je univerzální plynová konstanta, p je parciální tlak vodíku, V je objem. Stejně množství vodíku (za předpokladu jeho 100% využití) je pak zapotřebí dodávat do palivového článku, aby mohl protékat proud I po dobu t . Je třeba vědět, že celkový tlak plynu v nádobce použitého laboratorního plynoměru je součtem tlaku atmosférického a tlaku vyvíjeného vodním uzávěrem plynoměru. Ten je v průměru asi 2 kPa. Na druhou stranu je vyrobený vodík nasycen vodními parami, jejichž parciální tlak je 2,3 kPa. Do vzorce (5) se dosazuje parciální tlak vodíku, který je rozdílem celkového tlaku a tlaku těchto vodních par. Tyto dvě



Obr. 3 PEM elektrolyzér

hodnoty (2 a 2,3 kPa) se navzájem přibližně kompenzují, a není tedy třeba provádět korekci. Jako parciální tlak vodíku vezmeme jednoduše tlak atmosférický.

Energetickou účinnost elektrolyzáru stanovíme jako poměr celkové výhřevnosti získaného vodíku a vložené energie při jeho výrobě:

$$\eta = \frac{W_{\text{H}_2}}{W_{\text{el}}} = \frac{n \cdot |\Delta H_{\text{Up}}|}{U \cdot I \cdot t} \quad (6)$$

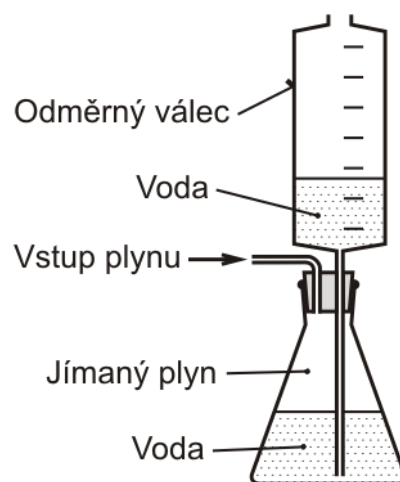
Celkovou elektrickou účinnost soustavy elektrolyzáru/palivový článek můžeme získat jako součin výše uvedených účinností elektrolyzáru a článku.

Měření

Upozornění:

- *Elektrolyzáru i palivový článek se musí provozovat pouze s destilovanou vodou.*
- *Směs vodíku a kyslíku je výbušná v širokém rozmezí koncentrací. Nemíchejte plyny, nenechávejte elektrolyzáru pracovat mimo plynoměry do ovzduší.*
- *Množství vodíku v plynoměru je sice malé a uniklý vodík stoupá ke stropu, přesto nepracujte s otevřeným ohněm a snažte se zamezit vzniku elektrických jisker.*
- *Při měření používejte laboratorní ochranné brýle.*

Pro uchování a měření objemu plynů se používá laboratorní plynoměr tvořený kónickou Erlenmeyerovou baňkou a odměrným válcem se stupnicí (obr. 4). Baňka je opatřena gumovou zátkou, jíž prochází přívodní trubička jímaného plynu a zároveň trubka odměrného válce (ta jde až na dno). Na počátku se naplní skrze horní otvor odměrného válce celá Erlenmeyerova baňka (včetně přívodní hadičky) destilovanou vodou tak, aby v odměrném válci byla hladina u dna. Jímaný plyn pak vstupuje hadičkou, hromadí se pod zátkou baňky a vytlačuje vodu do odměrného válce, kde se dá měřit její množství (a tedy i množství plynu). Stupnice je v ml (mililitry).



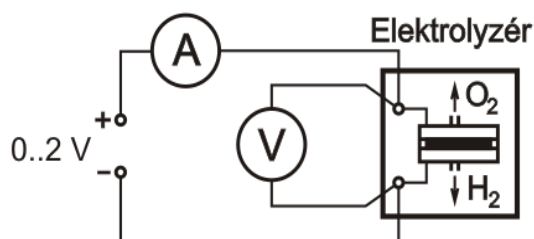
Obr. 4 Plynoměr

A. Měření účinnosti PEM elektrolyzáru

Připojte k horním trubičkám válcových zásobníků elektrolyzáru hadice od plynoměrů. Překrytí trubičky hadicí musí být 8 mm – ne více (nešly by stáhnout)! Ve vzdálenosti asi 2 cm od konců hadiček umístěte hadicové svěrky, ponechte je mírně povolené. Odšroubujte zátky na válcových zásobnících. Pomocí laboratorní pipety odeberte z válců asi 2 cm vody. Opatrně vyjměte plynoměr ze stojanu (uchopujte pouze za skleněnou Erlenmeyerovu baňku, **ne** za odměrný válec!) a zvedněte jej do výše podle potřeby tak, aby voda začala vytékat do zásobníku elektrolyzáru a v hadici přitom nezůstaly žádné vzduchové bubliny. Hned poté utáhněte hadicovou svěrku. Plynoměr umístěte zpět do stojanu. Doplňte z laboratorní stříčky do zásobníku

elektrolyzáru destilovanou vodu až po okraj. Zašroubujte a utáhněte zátku. Přebytečnou vodu osušte papírovou utěrkou. Doplněte (je-li to nutné) do odměrného válce plynoměru destilovanou vodu tak, aby hladina byla 5 mm pod první ryskou. Tímto způsobem připravte i druhý plynoměr.

Povolte obě hadicové svěrky (asi 2 otáčky matice) a požádejte vyučujícího o kontrolu. Připojte elektrolyzáru k napájecímu zdroji podle obr. 5, napěťové omezení (knoflík „V“) nastavte na rysku 2 V a požadovaný proud nastavte knoflíkem „A“ (rozsah ampérmetru volte 2 A). Elektrolyzáru začne produkovat vodík a kyslík v poměru 2 : 1. Měřit budete objem vytvořeného vodíku v závislosti na čase. Stopky zapněte v okamžiku, kdy voda v odměrném válci míjí první rysku. Pak zapisujte časy, kdy voda míjí následující rysky (po 25 ml). Současně zaznamenávejte i napětí. Proud ponechte konstantní. Měření ukončete na poslední rysce. Pak zvyšte proud na 2 A a ponechte elektrolyzáru ještě asi 3 minuty v chodu, aby se vyrobilo více kyslíku pro následující měření. Přebytečný vodík bude probublávat odměrným válcem (nízká hladina v Erlenmeyerově baňce). Po vypnutí proudu utáhněte hadicové svěrky.



Obr. 5 Elektrické zapojení při elektrolýze

Pracovní úkol

- 1) Připravte plný plynoměr vodíku a proved'te měření jeho objemu v závislosti na čase výše uvedeným postupem. Proud volte 1,5 A nebo podle pokynů vyučujícího. Současně měřte také pracovní napětí elektrolyzáru. Poznamenejte si atmosférický tlak a teplotu během měření.
- 2) Vypočtete (doma) z naměřených dat množství vyrobeného vodíku n a spotřebovanou elektrickou energii W_{el} . (pokud napětí nebylo konstantní, je třeba provést numerickou integraci) Data uveďte do tabulky 1:

Tabulka 1: Měření účinnosti elektrolyzáru. $I = 1,5 \text{ A}$, $p = 96,8 \text{ kPa}$, $T = 23,0 \text{ }^\circ\text{C}$

ryska / ml	V / ml	t / min:sec	U / V	P / W
25	0	0	1,63	2,46
50	25	2:08	1,58	2,37
75

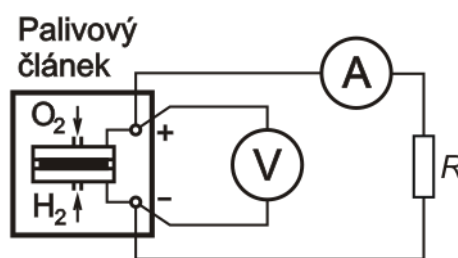
- 3) Vypočtete podle vztahu (6) energetickou účinnost elektrolyzáru.
- 4) Zobraďte závislost objemu vyrobeného vodíku na čase též graficky. Při konstantním proudu by měla být lineární (prověřte regresí).

B. Měření účinnosti PEM palivového článku

Upozornění:

- *Nepřipojujte palivový článek k vnějšímu zdroji napětí. Následná elektrolýza by jej zničila!*

Vodík a kyslík připravený v úkolu A nyní využijeme k zásobování palivového článku. Zkontrolujte článek, zda v něm není voda. Pokud ano, požádejte vyučujícího, aby jej profoukl (stačí dechem, **nepoužívat** stlačený vzduch obsahující olej!). Překontrolujte utažení a polohu hadicových svěrek (2 cm od konce hadiček) a odpojte hadičky od elektrolyzéro. Hladina v odměrných válcích plynoměru nesmí začít klesat (jinak jsou hadicové svěrky špatně utaženy). Připojte hadice vodíku a kyslíku k horním trubičkám palivového článku. Překrytí trubičky hadicí musí být 8 mm – ne více (nešly by sundat). Vodík připojte na **zápornou** elektrodu článku (černý drát, černá svorka). Povolte trochu (stačí jedna otáčka matice) hadicové svěrky na dolních odpadních vývodech palivového článku. Nyní za současného sledování hladiny plynoměru povolte opatrně hadicovou svěrku na přívodu vodíku a ihned se připravte na uzavření svěrky odpadního vývodu. Proplachujte článek a jakmile se hladina přiblíží asi 2 mm nad rysku 275 ml, proplachování ukončete utažením svěrky odpadního vývodu. Pokles hladiny musí ustát. Propláchnutí anody vodíkem je důležité, protože vodík reagující přímo na anodě se zbytkovým vzdušným kyslíkem ničí katalytickou vrstvu. Podobným způsobem propláchněte i kladný pól (katodu) 15 ml kyslíku, aby se odstranil dusík. Dusík zde škody nezpůsobí, ale snižuje přístup kyslíku k elektrodě a tím zpomaluje reakci. Nyní je článek připraven k provozu. Zapojte obvod podle obr. 6. Pro připojení zatěžovacího odporu použijte modrou propojovací krabičku se zdírkami. Odpor ale zatím nepřipojujte. Změřte napětí článku naprázdno – mělo by být asi 0,9 V. Připravte si stopky.



Obr. 6 Elektrické zapojení při měření účinnosti PEM článku

Dále proved'te čtyřikrát následující postup:

- 1) Připojte do krabičky zatěžovací odpor 1 Ω (napětí klesne zhruba na 2/3 hodnoty napětí naprázdno). Sledujte hladinu vodíku a jakmile projde kolem rysky, zapněte stopky, zapište proud a napětí a příslušný objem u rysky.
- 2) Po spotřebování 25 ml vodíku (následující ryska) zastavte stopky, zapište proud a napětí a hned odpojte zatěžovací odpor. Pak si zapište čas a objem u rysky.
- 3) Propláchněte článek, protože dodávka plynů rychle klesá s tím, jak se v článku hromadí vodní páry a voda. Opatrně povolte svěrku na dolní odpadní hadičce vodíku a sledujte hladinu. Svěrku utáhněte, jakmile se hladina přiblíží těsně nad další rysku. Podobně proved'te u kyslíku – zde postačí odpustit asi 12 ml.

Voda by neměla zaplavit článek, takže pokud dojde některý plyn a v hadicích se objeví voda, ukončete měření předčasně.

Ukončení měření: utáhněte svěrky na přívodních hadicích a vyčkejte, až proud klesne na nulu. Pak odpojte přívodní hadice a připojte je zpět k elektrolyzéro. Hadicové svěrky povolte, aby se neničil materiál hadic. Odpojte od palivového článku vodiče a horní přívodní trubičky propojte kouskem gumové hadičky (stačí nasunout na pár milimetrů). Membrána článku musí být totiž trvale vlhká a nesmí vyschnout.

Pracovní úkol

- 5) Změřte čtyřikrát dobu spotřeby 25 ml vodíku. Měřte napětí a proud vždy na začátku a na konci časového intervalu. Zapište také hodnoty u rysek vodíku.
- 6) Poznamenejte si atmosférický tlak a teplotu během měření.
- 7) Doma z naměřených časů, výkonů a proudů vypočtete průměr (předpokládáme, že se hodnoty napětí příliš nemění – jinak by se muselo integrovat). Data uveďte do tabulky:

Tabulka 2: Měření spotřeby vodíku. $R = 1 \Omega$, $p = 96,7 \text{ kPa}$, $T = 23,5 \text{ }^\circ\text{C}$

<i>ryska / ml</i>	<i>V / ml</i>	<i>t / min:sec</i>	<i>U / V</i>	<i>I / A</i>	<i>P / W</i>
225	25	4:29	0,709	0,645	0,457
200			0,690	0,627	0,433
...

- 8) Vypočtete (průměrnou) elektrickou účinnost článku podle vztahu (2).
- 9) Vypočtete koeficient využití paliva podle vztahu (3).
- 10) Stanovte celkovou elektrickou účinnost soustavy elektrolyzér/palivový článek.