

Laboratorní úloha

Měření charakteristik palivového článku

1.1 Úkol měření

1. Proměřte voltampérovou charakteristiku PEM elektrolyzátoru, sestrojte graf a extrapolací určete rozkladné napětí elektrolyzátoru.
2. Proměřte zatěžovací voltampérovou charakteristiku PEM palivového článku, sestrojte graf a odhadněte maximální výkon, který lze z článku odebírat.

1.2 Teoretický úvod

1.2.1 Elektrochemické články

V současné době se elektrická energie nejčastěji získává velice komplikovaným způsobem. Chemická energie nějaké vhodné látky (paliva) se spalováním (reakcí s kyslíkem) přemění (degraduje) na teplo. To se dále pomocí mechanického tepelného stroje přemění na energii mechanickou, přičemž účinnost této přeměny je z principu limitována¹. Mechanická energie se následně pomocí generátoru přemění na energii elektrickou.

Z tohoto důvodu je velice zajímavá přímá přeměna chemické energie paliva na energii elektrickou už proto, že chemické vazby vytvářející molekuly z jednotlivých atomů jsou elektrické (elektrostatické) povahy. Zařízení, v němž dochází k přímé přeměně chemické energie na energii elektrickou, nazýváme *voltaický článek*. Naopak zařízení, v němž průchodem elektrického proudu dochází k přeměně elektrické energie na energii chemickou, nazýváme *elektrolytický článek*, nebo zkráceně *elektrolyzátor*.

Voltaické články můžeme v zásadě rozdělit do tří skupin. Články *primární* mají jednorázové použití, neboť odběrem proudu u nich dochází k nevratným elektrochemickým procesům, které je postupně znehodnocují. Články *sekundární* – akumulátory – mají vícenásobné použití, průchodem proudu opačného směru je lze uvést do původního stavu (nabít). Články *palivové* mají rovněž vícenásobné použití, elektrická energie se zde získává z průběžně doplňovaného paliva.

1.2.2 Princip činnosti voltaického článku (obecně)

Voltaický článek zajišťuje jak tok elektronů do vnějšího obvodu, tak jejich odvod z obvodu. Reakce, při které v elektrochemickém článku nějaká látka uvolňuje elektron se nazývá *oxidace*, reakce

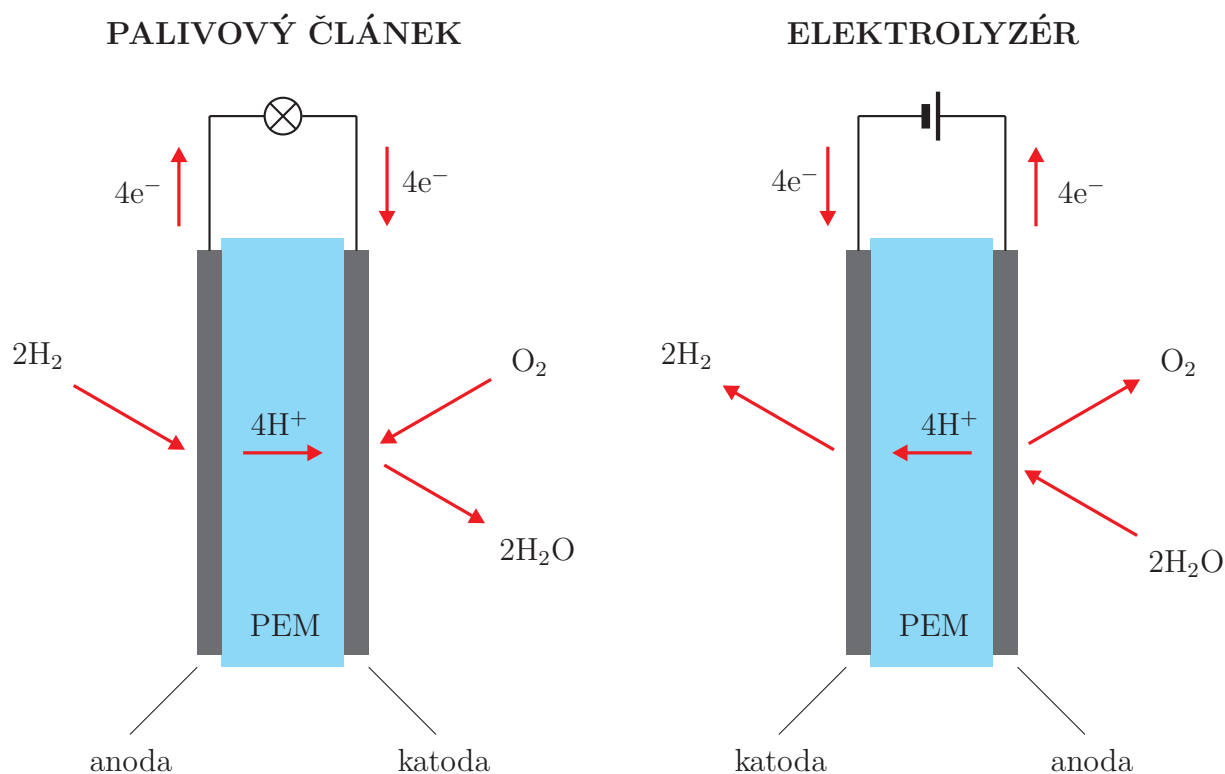
¹Z termodynamických úvah vyplývá, že účinnost tepelného stroje nemůže být větší než účinnost vratně pracujícího Carnotova stroje, pro kterou platí $\eta_C = 1 - T_S/T_H$, kde $T_H > T_S$ jsou teploty (v Kelvinech) mezi nimiž stroj pracuje.

opačná, při které je elektron látkou přijímán, se nazývá *redukce*. Elektroda voltaického článku, kterou jsou dodávány elektrony do vnějšího obvodu (a dochází na ní k oxidaci nějaké chemické látky) se nazývá *anoda*. Elektroda, kterou se odvádí elektrony zpět do voltaického článku (a dochází na ní k redukci nějaké chemické látky) se nazývá *katoda*. Oxidační a redukční reakce v článku probíhají ve dvou oblastech, které jsou navzájem odděleny *elektrolytem*, kterým mohou procházet ionty a ne elektrony. Elektrony uvolňující se na straně článku kde probíhá oxidace, se mohou na stranu druhou, kde probíhá redukce, pohybovat pouze vnějším obvodem.

Jelikož za kladný směr elektrického proudu považujeme směr, kterým se pohybují kladné náboje a elektrony mají náboj záporný², protéká proud vnějším obvodem od katody voltaického článku k anodě. Jako u všech elektrických zdrojů, katoda je kladná elektroda a anoda je záporná elektroda³.

1.2.3 Princip činnosti PEM palivového článku

Princip PEM palivového článku (PEM = **p**roton-**e**xchange-**m**embrane) je schematicky znázorněn na obrázku 1.1 vlevo. Základem je membrána (elektrolyt) tvořená cca 100 μm silnou vrstvou polymeru, kterým mohou volně difundovat protony, zatímco elektrony jím procházet nemohou. Po obou stranách membrány jsou umístěny porézní, dobře vodivé elektrody, které jsou opatřeny katalytickou vrstvou, nejčastěji z platiny.



Obrázek 1.1: Princip palivového článku PEM a elektrolyzéro.

Na jednu z elektrod (anodu) je přiváděn vodík, zatímco na druhou (katodu) je přiváděn kyslík, přičemž ten může být nahrazen vzduchem (vzdušným kyslíkem).

²Pohyb kladného náboje jedním směrem je ekvivalentní pohybu záporného náboje směrem opačným.

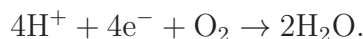
³Je to tedy opačně oproti spotřebičům elektrické energie. Anoda je vždy ta elektroda, kterou do zařízení vtéká (kladný) proud. U elektrochemických článků toto znamená, že kladné ionty (kationty) se elektrolytem vždy pohybují směrem ke katodě, záporné ionty (anionty) se vždy pohybují k anodě.

Poté, co se plynný vodík naváže na katalytickou vrstvu anody, dojde k oxidaci – rozdělení na kladné ionty H^+ (protony) a elektrony e^- . Takto uvolněné protony mohou difundovat membránou (elektrolytem) směrem k druhé elektrodě (katodě), čímž se katoda oproti anodě začne kladně nabíjet. Tento proces trvá tak dlouho, dokud narůstající rozdíl potenciálů mezi elektrodami nezpůsobí, že část protonů začne difundovat zpět k anodě, čímž dojde k ustálení rovnovážného stavu, tzv. *dynamické rovnováže*. Oxidační reakci (pro dvě molekuly vodíku, viz níže) na anodě tedy můžeme popsat jako

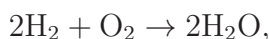


Protože katoda je díky difúzi protonů kladnější než anoda a elektrony nemohou difundovat skrz membránu, začnou po připojení článku do obvodu procházet na katodu vnějším obvodem, kterým tímto počne protékat elektrický proud.

Na straně katody dochází opět k redukci protonů (difundujících membránou) s elektrony prošlými vnějším obvodem. Energie dodávaná do vnějšího obvodu se získává slučováním vodíku (na straně katody) s kyslíkem. Příslušná reakce má tvar



Celkově tedy v tomto palivovém článku dochází k reakci

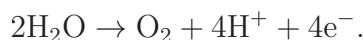


kde energie uvolněná sloučením dvou molekul vodíku a jedné molekuly kyslíku do dvou molekul vody se částečně využije na (užitečnou) práci konanou elektrickým proudem ve vnějším obvodu a částečně na (neužitečné) teplo. Odpadním produktem palivového článku je chemicky čistá voda.

1.2.4 Princip činnosti PEM elektrolyzáru

Princip elektrolyzáru s protonově vodivou membránou je schematicky znázorněn v pravé části obrázku 1.1 a je v zásadě inverzní k principu činnosti palivového článku.

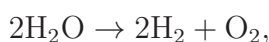
Protonově vodivá membrána, k níž jsou připojeny porézní elektrody opatřené katalytickou vrstvou, je ponořena do vody a k elektrodám je připojen vnější zdroj proudu. Na anodě dochází k rozkladu molekul vody na vodík a kyslík. Zatímco kyslík uniká ve formě plynu pryč, vodík se naváže na katalytickou vrstvu elektrody, kde dojde k jeho oxidaci. Reakci můžeme popsat vztahem



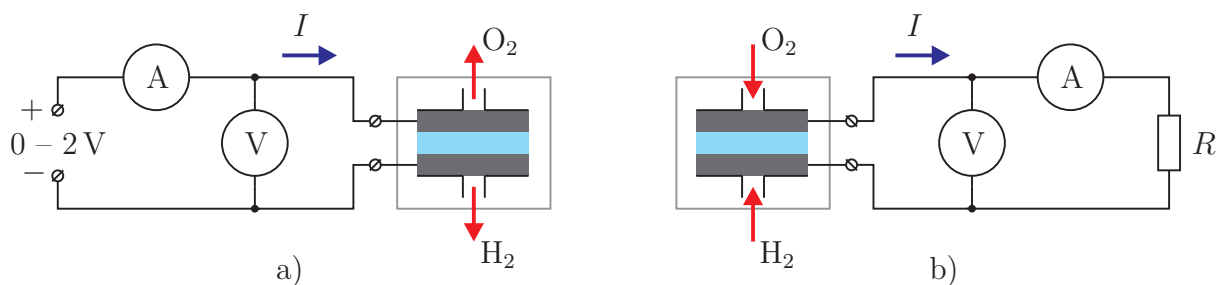
Zatímco protony jsou přitahovány skrz membránu (elektrolyt) k záporné katodě, elektrony odcházejí vnějším obvodem ke kladnému pólu zdroje. Na straně katody dochází k redukci protonů s elektrony z vnějšího zdroje za vzniku plynného vodíku. Příslušnou reakci lze zapsat jako



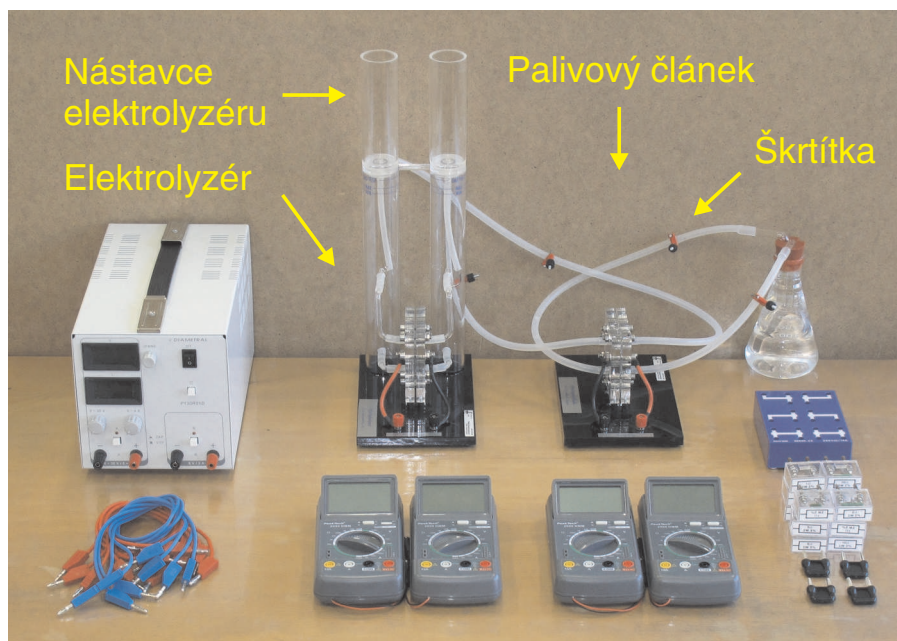
Celkovou reakci probíhající v elektrolyzáru tedy můžeme popsat jako



v elektrolyzáru se tedy vždy dvě molekuly vody rozloží na dvě molekuly vodíku a jednu molekulu kyslíku – objemy vodíku a kyslíku, unikajících z elektrolyzáru za jednotku času, jsou tedy v poměru 2:1.



Obrázek 1.2: Schéma zapojení pro měření charakteristik a) elektrolyzáru a b) palivového článku.



Obrázek 1.3: Experimentální sestava.

1.3 Postup měření

1.3.1 Příprava experimentu

Schéma zapojení pro měření charakteristik je uvedeno na obrázku 1.2 a ilustrační fotografii 1.3.

Pokud v elektrolyzáru **není** voda

1. Zkontrolujte, zda palivový článek není zkratován, odpojte všechny zatěžovací rezistory tak, aby pracoval naprázdno.
2. Odpojte hadičky spojující elektrolyzáru a článek v místě článku, volné konce umístěte do plastové nádoby.
3. Odšroubujte plastové nástavce elektrolyzáru a obě jeho nádržky až po okraj naplňte **destilovanou** vodou. Našroubujte plastové nástavce zpět na elektrolyzáru a přeteklou vodu otřete. Utáhněte škrťtka hadiček elektrolyzáru.
4. Na regulovatelném napájecím zdroji nastavte výstupní napětí a omezovač proudu na nulu (krajní levá poloha). Zapněte napájecí zdroj, výstupní napětí nastavte na cca 5 V a pomocí

omezovače proudu nastavte proud elektrolyzérem na maximální povolenou hodnotu⁴ 2 A. Z elektrolyzéru se začne uvolňovat vodík a kyslík a plastové nástavce se začnou plnit vodou vytlačovanou z elektrolyzéru.

- Počkejte, dokud se plastový nástavec na vodíkové straně elektrolyzéru nenaplní do více než poloviny vodou. Stiskněte hadičku cca 1 cm od volného konce, povolte škrťtko, opatrně povolte stisk prstů a vypusťte část vodíku tak abyste měli jistotu, že v hadičce není žádná voda. Volný konec hadičky nasad'te na palivový článek.
- Předchozí proceduru proveďte na kyslíkové straně elektrolyzéru.
- Zkontrolujte, zda jsou povolena škrťtká na výstupu palivového článku a do příslušné nádobky odbublává kyslík a vodík.

Pokud v elektrolyzéru je voda

- Zkontrolujte, zda palivový článek není zkratován, odpojte všechny zatěžovací rezistory tak, aby pracoval naprázdno.
- Na regulovatelném napájecím zdroji nastavte výstupní napětí a omezovač proudu na nulu (krajní levá poloha). Zapněte napájecí zdroj, výstupní napětí nastavte na cca 5 V a pomocí omezovače proudu nastavte proud elektrolyzérem na maximální povolenou hodnotu⁵ 2 A. Z elektrolyzéru se začne uvolňovat vodík a kyslík a plastové nástavce se začnou plnit vodou vytlačovanou z elektrolyzéru.
- Zkontrolujte, zda jsou povolena škrťtká na vstupu a výstupu palivového článku a do příslušné nádobky odbublává kyslík a vodík.

1.3.2 Měření voltampérové charakteristiky elektrolyzéru

- Než začnete měřit, elektrolyzérem by měl protékat maximální proud 2 A po více než jednu minutu.
- Pomocí omezovače proudu** postupně snižujte proud tekoucí elektrolyzérem. Po cca jedné minutě vždy dojde k ustálení napětí na elektrolyzéru, až poté si zaznamenejte příslušné hodnoty zobrazované měřicími přístroji.
- Zhotovte graf voltampérové charakteristiky elektrolyzéru $I(U)$ tak, že naměřené hodnoty proložíte přímkou⁶ (polynomem prvního stupně); tím získáte parametry a_0, a_1 (i s nejistotami) funkční závislosti

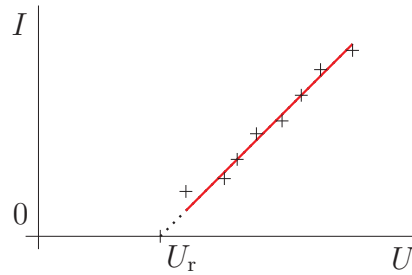
$$I = a_0 + a_1 U. \quad (1.1)$$

- Pomocí parametrů a_0, a_1 vypočtete *rozkladné napětí* elektrolyzéru U_r . Rozkladné napětí je takové napětí připojené k elektrolyzéru, při jehož změně již dochází k rychlé změně proudu protékajícího elektrolyzérem. Určí se jako průsečík závislosti (1.1) s osou nezávislé proměnné (napětí), viz obrázek 1.4.

⁴Elektrolyzér je navíc jištěn pojistkou 2,5 A, pokuste se ji nespálit.

⁵Elektrolyzér je navíc jištěn pojistkou 2,5 A, pokuste se ji nespálit.

⁶K tomuto účelu můžete použít skript na serveru HERODES – <http://herodes.feld.cvut.cz/mereni/>. Po vynesení naměřených hodnot do grafu možná zjistíte, že závislost pro malé hodnoty proudu není lineární. Tyto hodnoty můžete z výpočtu regresních parametrů vyřadit tím, že jim přiřadíte větší směrodatnou odchylku, než hodnotám ostatním.



Obrázek 1.4: Ilustrační obrázek k určení rozkladného napětí U_r .

1.3.3 Měření zatěžovací voltampérové charakteristiky palivového článku

1. Pomocí omezovače proudu na napájecím zdroji nastavte proud tekoucí elektrolyzérem na maximální hodnotu 2 A. Tím pro palivový článek zajistíte dostatečný přísun vodíku a kyslíku pro další experiment.
2. Aby bylo dosaženo stabilních provozních podmínek palivového článku, je jej třeba po dobu cca pěti minut zatížit rezistorem (použijte např. rezistor s odporem $2\ \Omega$).
3. Odpojte zatěžovací rezistor a změřte napětí naprázdno.
4. Postupně palivový článek zatěžujte různými (sériovými a paralelními⁷) kombinacemi zatěžovacích rezistorů, přitom měřte napětí na palivovém článku a protékající proud. K dispozici⁸ máte tyto rezistory: $4 \times 1\ \Omega$, $2 \times 2\ \Omega$, $2 \times 5\ \Omega$, $4 \times 10\ \Omega$. Postupujte od největších odporů k odporům nejmenším. Na ampérmetru použijte největší dostupný proudový rozsah (10 A nebo 20 A). **Palivový článek nezkratujte po dobu delší než 10 sekund!**
5. Zhotovte graf⁹ závislosti $U(I)$.
6. Z naměřených hodnot **odhadněte** maximální výkon, který lze z měřeného palivového článku odebírat.

1.3.4 Ukončení experimentu

Na napájecím zdroji nastavte minimální výstupní napětí a minimální výstupní proud, napájecí zdroj vypněte. Odpojte zatěžovací rezistory.

1.4 Použitá literatura

1. A. V. Da Rosa: Fundamentals of Renewable Energy Processes, 2nd edition, *Academic Press*, 2009.
2. B. Sedlák, I. Štoll: Elektřina a magnetismus, *Academia*, Praha, 2002.
3. Z. Horák, F. Krupka: Fyzika, *SNTL*, Praha, 1981.

⁷Zřejmě víte, že když propojíte dva rezistory s odpory R_1 a R_2 sériově, pro výsledný odpor R_s bude platit $R_s = R_1 + R_2$, pokud je propojíte paralelně, pro výsledný odpor R_p bude platit $R_p = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$.

⁸Tj. na začátku semestru tomu tak bylo.

⁹K tomu můžete opět použít skript na serveru HERODES, naměřené hodnoty zkuste proložit nějakým polynomem nižšího stupně.