



2004-2006 m. Bendrojo programavimo dokumento 2 prioriteto „Žmogiškųjų išteklių plėtra“ 4 priemonė „Mokymosi visą gyvenimą sąlygų plėtra“

Projekto sutarties numeris: ESF/2004/2.4.0-K01-160/SUT-261

Projekto pavadinimas: **Inovatyvūs mokymosi metodai ir naujausios technologijos gamtos mokslų bakalauro rengimui**

FIZ 414 APLINKOS FIZIKA

Laboratorinis darbas

ELEKTROLIZĖS PEM MEMBRANOJE TYRIMAS

1. Darbo tikslas:

1.1. Ištirti PEM elektrolizerio savybes.

2. Darbo užduotys:

2.1. Išmatuoti PEM elektrolizerio voltamperinę charakteristiką.

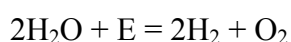
2.2. Nustatyti PEM elektrolizerio naudingumo koeficientą.

2.3. Nustatyti PEM elektrolizerio Faradėjaus efektyvumą.

3. Bendroji teorija

Procesas, kuriame chemiškai surišti elementai disocijuoja tekant pro jos elektros srovei, vadinamas elektrolize.

Vandens elektrolizė cheminiu požiūriu yra reakcija



Elektrolizės elemente ties anodu išsiskiria deguonis, o ties katodu – vandenilis. Tai galima atvaizduoti dviem lygtimis:

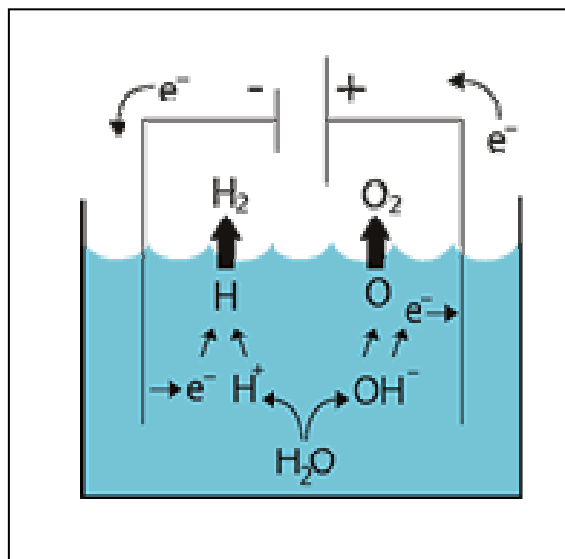




PEM tipo vandens elektrolizės elemente katodas ir anodas yra atskirti membrana, per kurią pernešami vandenilio jonai H^+ . Norint vykdyti šioms reakcijoms normaliomis sąlygomis (25 °C temperatūrai ir 1 atm slėgiui) tarp anodo ir katodo reikalingas potencialų skirtumas 1,229 V.

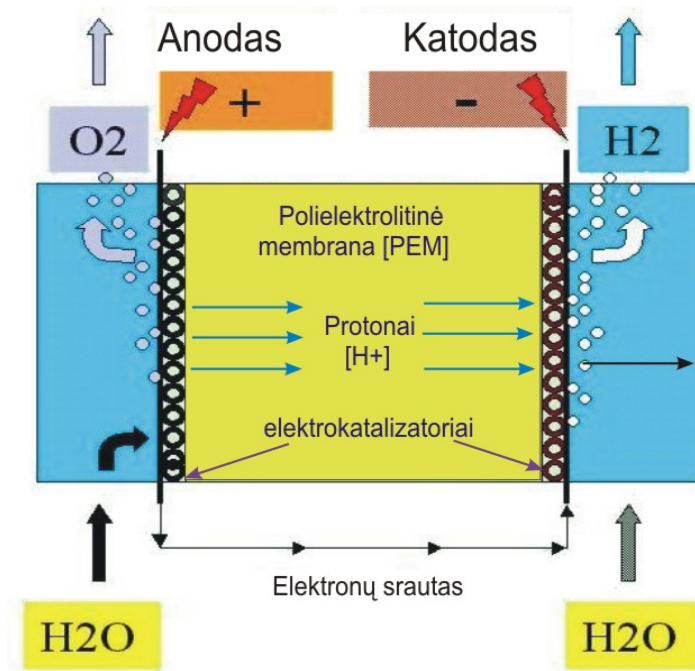
Vandens elektrolizerio pagrindiniai elementai yra

- 1) du elektrodai (katodas ir anodas);
- 2) elektrolitas;
- 3) išorinė grandinė;
- 4) diafragma.



1 pav. Principinė vandens elektrolizės schema.

Žemiau pavaizduota PEM elektrolizerio (*proton exchange membrane* arba *polymer electrolyte membrane*) veikimo principas. Kaip elektrolitas šiame elektrolizeryje naudojamas kietakūnis polimeras. Vanduo reaguodamas ties anodu skyla į deguonį, du elektronus ir du protonus. Elektronai išorine grandine juda link katodo. Protonai elektrolitu teka link katodo, kur susidaro vandenilio dujos. Deguonies atomai per polimerinį elektrolitą neprasiskverbia, nes elektrolito savybės tokios, kad jis yra deguonies nepraleidžianti membrana.



2 pav. Polimerinio elektrolizerio veikimo principas.

Termodinaminiu požiūriu vandens elektrolizės įtampą galima įvertinti taip. Katodo potencialas E_{cat}° reakcijoje $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$ yra lygus 0 V, o anodo reakcijoje $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^{+} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^{-}$ potencialas $E_{\text{an}}^{\circ} = 1.229$ V. Potencialų skirtumas reakcijai vykti yra

$$E_{\text{cel}}^{\circ} = E_{\text{cat}}^{\circ} - E_{\text{an}}^{\circ} = -1.229 \text{ V}. \quad (3)$$

E_{cel}° vadinamas standartiniu potencialu normaliomis sąlygomis. Jis susijęs su Gibso potencialu tokiu sąryšiu:

$$\Delta G_{\text{cel}}^{\circ} = -nFE_{\text{cel}}^{\circ} = 237.2 \text{ J/mol} \quad (4)$$

$\Delta G_{\text{cel}}^{\circ}$ yra Gibso laisvosios energijos pokytis normaliomis sąlygomis, n – elektronų, dalyvaujančių reakcijoje skaičius, F – Faradėjaus konstanta, lygi 96,845 C/mol. Žymė $^{\circ}$ parodo normalias sąlygas, t.y. esant 25 °C temperatūrai ir 1 atmosferos slėgiui. Gibso laisvosios energijos pokytis vandens elektrolizės reakcijoje yra teigiamas, t.y., energetiškai reakcija nėra palanki.

Tam reikalingas kompensuojanti išorinė įtampa, kuri sudarytų palankias energetines sąlygas. Temperatūrinė šios reakcijos Gibso energijos priklausomybė gali būti apskaičiuota naudojant Gibso-Helmholtzo lygtį:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5)$$

ΔS yra entropijos pokytis, kuris būna teigiamas, todėl ΔG mažėja didėjant temperatūrai. Pavyzdžiui, normaliomis sąlygomis 1 moliui H_2 susidaryti reikalinga energija apskaičiuojama taip:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -285,840 \text{ J/mol} - (298 \text{ K})(-163.2 \text{ J/mol K}) = -237,210 \text{ J/mol}$$

Tada įtampą gauname

$$\Delta E = -\Delta G / nF = \frac{-237,21 \text{ J/m}}{2 \text{ ekv/mol} \times 96.845 \text{ C/ekv}} = 1,23 \text{ J/C} = 1,23 \text{ V}$$

Esant didesnei temperatūrai 80 °C, entropija ir entalpija pakinta mažai, todėl reikia atsižvelgti tik į temperatūrą:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -285,840 \text{ J/mol} - (353 \text{ K})(-163.2 \text{ J/mol K}) = -228,230 \text{ J/mol}$$

ir

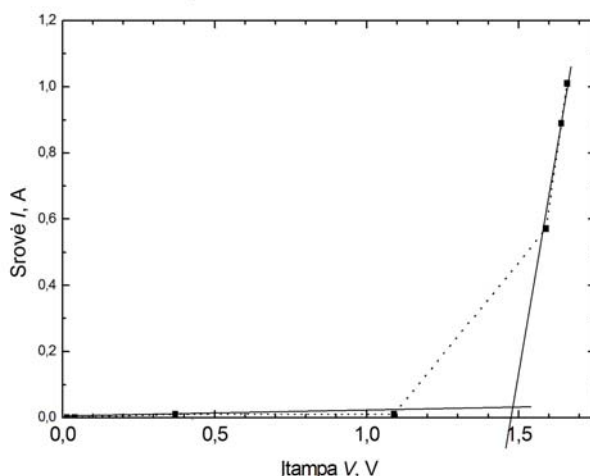
$$\Delta E = -\Delta G / nF = \frac{-228,23 \text{ J/m}}{2 \text{ ekv/mol} \times 96.845 \text{ C/ekv}} = 1,18 \text{ V}$$

4. Tyrimo metodika

Voltamperinės charakteristikos matavimas

Kol įtampa per maža, PEM elektrolizeryje nevyks vandens disociacija, todėl vandenilis nebus gaminamas. Tai reiškia, kad pro membraną netekės elektros srovė. Kai įtampa, prijungta prie PEM elektrolizerio, viršys tam tikrą vertę, pradės vykti vandens skilimas, todėl pro membraną pradės tekėti srovė. Voltamperinės PEM elektrolizerio charakteristikos matavimas reikalingas tam, kad būtų nustatyta ši įtampa. Kaip aukščiau buvo minėta, šios įtampos dydis vandens elektrolizei lygus 1,229 V.

3 paveiksle pateiktas tokios voltamperinės charakteristikos pavyzdys. Norint tiksliai nustatyti reakcijos įtampą, per eksperimente išmatuotus taškus reikia nubrėžti dvi linijas, kaip parodyta 3 paveiksle. Vertikaliosios linijos sankirtos taškas su abscisių ašimi rodo ieškomą dydį. Nors teorinė vertė yra 1.229 V, tačiau realiai ši įtampa būna didesnė. Šis viršįtampis priklauso nuo įvairių sąlygų, kurių svarbiausios yra temperatūra, elektrodų ir elektrolito sudėtis.



3 pav. PEM elektrolizerio VA charakteristikos pavyzdys.

Naudingumo koeficiento nustatymas

Elektrolizerio naudingumo η_e yra naudingai sunaudotos energijos E_n santykis su visu sistemoje sunaudotu energijos kiekiu E_{in} :

$$\eta_{en} = \frac{E_n}{E_{in}} = \frac{E_{hydrogen}}{E_{electric}} \quad (6)$$

Sunaudotos elektros energijos kiekis apskaičiuojamas taip:

$$E_{electric} = \bar{U} \cdot \bar{I} \cdot t \quad (7)$$

Čia \bar{U} - vidutinė įtampa viso proceso metu (ji turėjo būti nekeičiama), \bar{I} - elektrinės srovės stipris, t – laikas.

Susidariusio vandenilio energija apskaičiuojama taip:

$$E_{hydrogen} = V_{H_2} \cdot H_0 \quad (8)$$

Kur V_{H_2} - susidariusio vandenilio tūris, $H_0 = 12,745 \text{ J m}^{-3}$ - specifinė degimo energija (*gross calorific value*). Tai dydis, kuris parodo, kiek medžiagos degimo (oksidacijos) metu išsiskiria energijos. Ji taip pat įskaito ir energiją, reikalingą medžiagą (šiuo atveju vandenį) išgarinti vandens garavimo (kondensacijos) šilumą.

Tada elektrolizerio naudingumo koeficientas apskaičiuojamas taip:

$$\eta_{en} = \frac{E_{hydrogen}}{E_{electric}} = \frac{V_{H_2} \cdot H_0}{\bar{U} \cdot \bar{I} \cdot t} \quad (9)$$

Būdingos darbo naudojamo elektrolizės celės naudingumo koeficiento vertės yra apie 0,85 – 0,9. Nuostolius lemia disociacijos viršįtampis, vidinė celės varža bei dujų difuziniai nuostoliai elemente.

Faradėjaus naudingumo koeficiento nustatymas

Pirmasis Faradėjaus elektrolizės dėsnis aprašo susidariusių dujų tūrio priklausomybę nuo tekančios srovės stiprio

$$V = \frac{R \cdot I \cdot T \cdot t}{F \cdot p \cdot z} \quad (11)$$

Čia V – teoriškai susidarantis dujų tūris, m^3 ; $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ – universalioji dujų konstanta; p – aplinkos slėgis, Pa; $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ – Faradėjaus konstanta; T – aplinkos temperatūra, K; I – srovės stipris; t – laikas; z – elektronų skaičius, pratekantis grandine susidarant vienai molekulei: $z(\text{H}_2) = 2$, $z(\text{O}_2) = 4$.

Faradėjaus naudingumo koeficientas η_F yra santykis tarp eksperimentiškai išmatuoto susidariusio vandenilio tūrio $V_{H_2(eksp)}$ ir teoriškai apskaičiuoto tūrio $V_{H_2(teor)}$:

$$\eta_F = \frac{V_{H_2(eksp)}}{V_{H_2(teor)}} \quad (12)$$

Būdingos darbo naudojamo elektrolizės celės naudingumo koeficiento vertės yra apie 0,88 – 0,92. Nuostolius lemia matavimo paklaidos ir difuziniai dujų nuostoliai. Difuzinius nuostolius apsprendžia dujų difuzija pro membraną, ypač deguonies molekulių, todėl vandenilis ir deguonis reaguoja vėl sudarydami vandenį tuo būdu neleidžiant susidariusiam vandeniliui išeiti iš sistemos.

5. Naudojami prietaisai

1. PEM elektrolizeris.
2. 2 multimetrai.
3. Graduoti indai vandenilio kiekio nustatymui (yra komplekte).
4. Laikmatis.
5. Įtampos šaltinis:
 - a. Reguliuojamas įtampos šaltinis;
 - b. Saulės elementų modulis, šviesos šaltinis, varžynas.
6. Fotometras šviesos spinduliavimo intensyvumo matavimui
7. Jungiamieji laidai.

6. Tyrimo eiga

Voltamperinės charakteristikos matavimas

1. Prijungti įtampos elektrolizerį prie reguliuojamo įtampos šaltinio. Pradinė šaltinio įtampa turi būti lygi 0 V, o tyrimo eigoje įtampa neturi būti didinama daugiau negu 2 V.

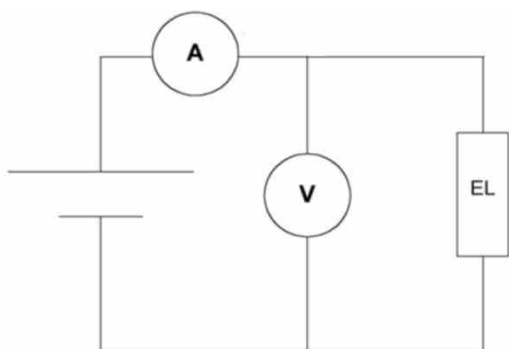
2. Didinant įtampą nuo 0 iki 2 V užpildyti žemiau pateiktą lentelę. Įtampos didinimo žingsnis turi būti 0,1 V.

1 lentelė. Elektrolizerio voltamperinės charakteristikos matavimas. Varžas reikia žymėti tuo atveju, jei naudojamas nereguliuojamas įtampos šaltinis, o įtampos keitimas realizuojamas su varžynu.

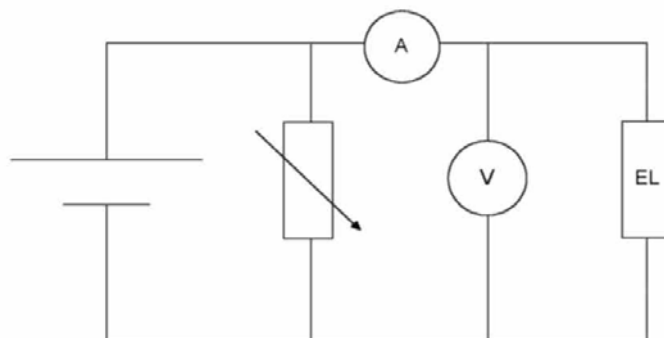
R, Ω	U, V	I, A
0	0,04	0,00
	1,94	0,01

3. Nubrėškite voltamperinę elektrolizerio charakteristiką.

4. Naudodamiesi 3 paveiksle pateikta metodika, nustatykite disociacijos įtampą E_{cel}^o .



4 pav. PEM elektrolizerio voltamperinės charakteristikos matavimo schema naudojant reguliuojamos įtampos šaltinį



5 pav. PEM elektrolizerio voltamperinės charakteristikos matavimo schema naudojant pastovios įtampos šaltinį arba saulės elementų bateriją

Naudingumo koeficiento nustatymas

5. Prie elektrolizerio prijunkite reguliuojamos įtampos šaltinį. Nustatykite įtampą didesnę negu 1,5 V, bet mažesnę negu 2 V.

6. Pagal nurodymus, pateiktus su vandens elektrolizės prietaiso naudojimo instrukcijoje, paleiskite vandenilio dujų gamybos procesą. Leiskite kelias minutes gamintis vandeniliui.

7. Išjunkite maitinimo šaltinį ir išleiskite iš sistemos visas dujas. Tada pripildykite indus distiliuotu vandeniu (vandens lygis turi būti ties 0 cm³ žyma). Uždarykite visus pratekėjimo vožtuvus.

8. Įjunkite maitinimo šaltinį ir tuo pat metu paleiskite laikmatį. Lentelėje, kurios pavyzdys pateiktas žemiau, pažymėkite įtampą, prijungtą prie elektrolizerio bei srovės stiprį, tekantį pro jį.

9. Pažymėkite lentelėje laiką, įtampą ir srovės stiprį, kai susidariusių vandenilio dujų kiekis pasiekia gradavimo inde pažymėtus lygius, pavyzdžiui, 0 cm³, 5 cm³, 10 cm³, 15 cm³, 20 cm³.

2 lentelė. Elektrolizerio naudingumo koeficiento nustatymas.

V_{H_2}, cm^3	t, s	U, V	I, A	$P, \text{W} (P = UI)$
0	0	1,62	0,23	0,37
5	184	1,62
10
...

10. Nubraižykite vandenilio tūrio kitimo priklausomybę nuo gamybos laiko. Apskaičiuokite vidutinę elektrolizerio galią. Darbo ataskaitoje paaiškinkite grafiko ypatybes.

11. Apskaičiuokite elektrolizerio naudingumo koeficientą.

Faradėjaus naudingumo koeficiento nustatymas

12. Naudodami (11-12) formules nustatykite Faradėjaus naudingumo koeficientus.

13. Įvertinkite paklaidas.

14. Parašykite išvadas, pakomentuokite gautus rezultatus, palyginkite su teorinėmis reikšmėmis.

7. Kontroliniai klausimai

1. Fizikiniai Kuro elementų veikimo principai ir jų energetinės perspektyvos.
2. PEM elektrolizerio naudojimo taisyklės, paleidimo tvarka, leidžiamų prijungti įtampų intervalai.
3. PEM elektrolizerio veikimo principas.
4. Disociacijos įtampa, jos priklausomybė nuo aplinkos parametrų.
5. Voltamperinė charakteristika, jos prasmė; disociacijos įtampos nustatymas.
6. Energetinis ir Faradėjaus naudingumo koeficientų prasmė ir jų nustatymas.
7. Priežastys, ribojančios PEM elektrolizerio efektyvumą.

8. Literatūra

1. A. Kanapickas. Aplinkos fizika. Paskaitų konspektas. 2004.
2. Experiments: Fuel cell. Wasserstoff-energie Systeme GmbH, 34 p. http://www.h-tec.com/education/downloads/experiments/Experimente_englisch.pdf.
3. Operating instructions. Fuel Cell. Wasserstoff-energie Systeme GmbH, 14 p. http://www.h-tec.com/education/downloads/product_manuals/manuals_and_experiments_en/BDA-E_1935.pdf
4. A. Kanapickas. Kuro elemento naudojimo instrukcija. 2006.
5. S. Fenton, V. Ramani, J. Fenton. Active Learning of Electrochemical Engineering Principles Using a Solar Panel/Water Electrolyzer/ Fuel Cell System. The Electrochemical Society Interface , Fall 2006.