

Ćwiczenie 13

Model energetyki wodorowej oparty na ogniwie paliwowym

Energetyka wodorowa

W ostatnich dziesięcioleciach, mimo licznych kryzysów światowa gospodarka i ekonomia ulegała systematycznemu rozwojowi. Jednym z największych problemów towarzyszących temu rozwojowi jest kurczenie się zasobów paliw kopalnych oraz towarzyszący mu wzrost cen energii. Rozwój przemysłu niesie ze sobą również niekorzystne skutki, takie jak zanieczyszczenie środowiska. Wymusza to konieczność poszukiwania „czystych” źródeł energii oraz sposobów jej oszczędzania. Coraz częściej sięga się do źródeł odnawialnych, takich jak energia słoneczna, wiatru, spadku wody czy pływów morskich. Równie ważnym problemem jak pozyskanie energii jest jej wydajny przesył, magazynowanie i przetwarzanie, ponieważ każdy z tych procesów może generować znaczne straty.

Ciekawym rozwiązaniem wspomnianych powyżej kwestii wydaje się energetyka wodorowa. Głównym założeniem jest wykorzystanie wodoru jako nośnika energii, w przeciwieństwie do tradycyjnej energetyki, w której głównym nośnikiem jest są elektrony. Wodór jest jednym z najbardziej wydajnych energetycznie paliw – ciepło spalania 1 kg wodoru wynosi około 121 MJ/kg, podczas gdy benzyny 45MJ, gazu propan-butan około 34 MJ/kg, a węgla kamiennego do 30 MJ/kg. Głównymi problemami, z jakimi musi zmierzyć się energetyka wodorowa są pozyskiwanie wodoru, jego przechowywanie i dystrybucja, oraz wydajne spalanie.

Produkcja wodoru

Wodór w stanie naturalnym występuje w postaci gazowej, jednak jego udział w atmosferze jest niewielki – około 0.50 ppm, czyli części na milion. Więcej wodoru znajduje się w wodzie (udział wagowy 11.2%) oraz w paliwach kopalnych. Paradoksalnie, obecnie większość wodoru pozyskuje się właśnie z paliw kopalnych (głównie gazu ziemnego), w procesie nazywanym reformingiem parowym. W procesie tym dochodzi do strat energii – energia zmagazynowana w postaci wodoru jest znacząco niższa, niż energia spalania zużytych paliw kopalnych. Dodatkowo dochodzi do emisji znacznej ilości dwutlenku węgla do atmosfery. Sposobem na „czyste” wytwarzanie wodoru jest elektroliza – jednak obecnie stanowi ona bardzo niewielki udział w ogólnej produkcji wodoru, rzędu pojedynczych %. Sprawności elektrolizerów są stosunkowo wysokie, barierą dla ich szerszego zastosowania są jednak znaczne koszty produkcji. Proces elektrolizy wymaga zasilania elektrycznego, niezbędne jest zatem w tym przypadku źródło taniej energii – obecnie stosowane są najczęściej elektrownie

wodne lub jądrowe, jednak w przypadku wytwarzania wodoru na mniejszą skalę zastosowanie mogą znaleźć również elektrownie wiatrowe i fotoogniwa.

Magazynowanie wodoru

Wbrew powszechnemu przekonaniu, wodór nie jest bardziej niebezpieczny niż inne paliwa gazowe i benzyna. Warto wspomnieć, że jego temperatura samozapłonu jest znacznie wyższa niż w przypadku benzyny, a w przypadku wycieku z układu wodór ulega szybkiej dyfuzji w powietrzu, dlatego jest niebezpieczny głównie w zamkniętych pomieszczeniach, w których może się gromadzić. W przypadku magazynowania wodoru w postaci ciekłej, w zbiorniku o pojemności 1m³ można zgromadzić 71 kg tego pierwiastka, wymaga to jednak utrzymania niskiej temperatury (21K). Sposób ten nie może być zatem zastosowany w źródłach przenośnych, na przykład motoryzacji. W przypadku sprężonego wodoru, w zbiorniku o pojemności 1m³ możemy zgromadzić 33 kg wodoru pod ciśnieniem 800 bar – masa zbiornika zdolnego wytrzymać takie ciśnienie jest jednak znaczna w stosunku do masy wodoru. Z tego względu często rozważa się magazynowanie wodoru w postaci związków chemicznych lub przez tak zwaną interkalację - wprowadzenie do struktury materiału, w której występują luki mogące pomieścić atomy wodoru. Dwa ostatnie sposoby zapewniają wysoki poziom bezpieczeństwa użytkownika, ale utrudniają wykorzystanie zgromadzonego paliwa.

Spalanie wodoru

Wodór można spalać w przystosowanym do tego celu tradycyjnym silniku spalinowym, lub – na skalę przemysłową - w turbinie gazowej. Innym rozwiązaniem, pozwalającym na bezpośrednią zamianę energii syntezy wodoru i tlenu na energię elektryczną jest wykorzystanie do tego celu ogniwa paliwowe. Ogniwa paliwowe, których zasada działania zostanie omówiona szczegółowo poniżej, pozwalają uzyskiwać sprawności znacznie wyższe niż przy zastosowaniu innych metod, przy jednoczesnym ograniczeniu lub całkowitym braku emisji szkodliwych substancji. Ze względu na możliwość produkcji ogniwo o niewielkich rozmiarach, ogniwa paliwowe mogą być zastosowane w zasilaniu samochodów elektrycznych oraz na jachtach i łodziach. W ogniwach paliwem może być nie tylko gazowy wodór, ale również paliwa zawierające znaczne ilości wodoru – takie jak metanol.

Budowa i działanie elementów modelu energetyki wodorowej

W ćwiczeniu laboratoryjnym zaprezentowany zostanie model, prezentujący łańcuch procesów kluczowych dla energetyki wodorowej: od wytworzenia wodoru do wykorzystania go w charakterze paliwa i zamiany energii spalania wodoru na energię elektryczną. W skład zestawu wchodzi następujące elementy:

- fotoogniwo
- elektrolizer
- zbiorniki wodoru i tlenu
- ogniwo paliwowe

Ćwiczenie składa się z trzech niezależnych części, które mogą być realizowane oddzielnie:

A. Badanie charakterystyki i wyznaczenie sprawności fotoogniwa półprzewodnikowego

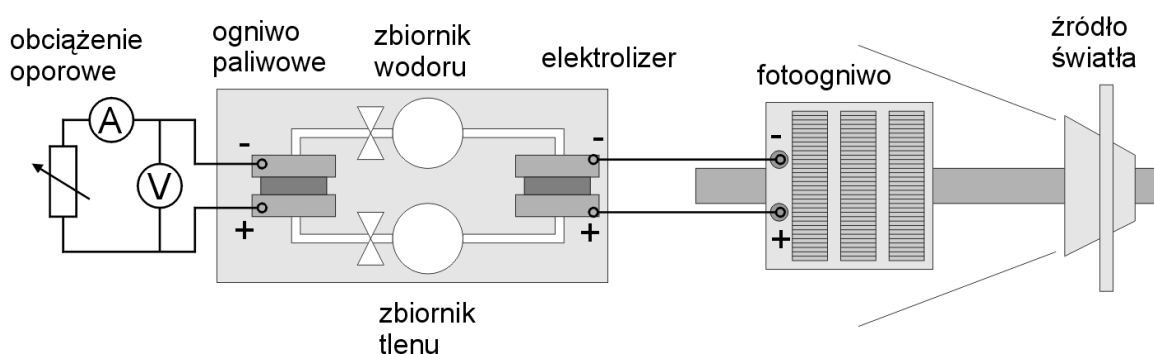
B. Badanie procesu wytwarzania paliwa wodorowego przy pomocy elektrolizera

C. Badanie procesu elektrochemicznego spalania paliwa w ogniu paliwowym

Układ pomiarowy.

Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rysunku 1. W jego skład wchodzi:

- Wymienne źródła światła (reflektor halogenowy, reflektor typu LED i lampa działająca w zakresie podczerwieni).
- Zespół ogniw fotowoltaicznych. Ogniwa, wykonane z polikrystalicznego krzemu wbudowane są w trzy płytki z przezroczystego poliwęglanu, zamocowane na wspólnej podstawie.
- Elektrolizer typu PEM z elektrolitem polimerowym.
- Zbiornik do magazynowania wodoru i zbiornik do magazynowania tlenu, połączone z elektrolizerem.
- Ogniwo paliwowe z elektrolitem polimerowym przewodzącym protonowo.
- Obciążenie o regulowanej wartości oporu.
- Zestaw przewodów połączeniowych i mierników (amperomierz i woltomierz)
- Cyfrowy miernik natężenia światła



Rys. 1 Układ pomiarowy

Zestawienie i sprawdzenie układu.

Wybrane przez prowadzącego źródło światła mocujemy na statywie. Płytkę z ogniwami fotowoltaicznymi umieszczamy na podstawie znajdującej się na szynie optycznej. Do wyprowadzeń, znajdujących się na płytce z fotoogniwami podłączamy przewody elektryczne (zgodnie z kolorem oznaczonym na gniazdach). Drugą końcówkę każdego przewodu należy połączyć ze stosownymi gniazdami elektrolizera. Sprawdzamy, czy zawory na rurkach łączących zbiorniki na wodór i tlen z ogniwem paliwowym są zamknięte i w razie potrzeby zamykamy je. Zamykamy również zawory znajdujące się na rurkach wylotowych z ogniwa paliwowego. Do zacisków ogniwa paliwowego podłączamy przewody (zgodnie z kolorem oznaczonym na gniazdach). Przewody łączymy z zaciskami woltomierza.

Włączamy zasilanie źródła światła. Po krótkim czasie na rurkach wylotowych elektrolizera powinny pojawić się bąble gazu. Obserwujemy proces gromadzenia się gazu w zbiornikach – objętość tlenu powinna być dwukrotnie mniejsza, niż wodoru. Czekamy, aż w zbiorniku na wodór zgromadzi się minimum 20 cm^3 gazu. Powoli otwieramy zawory doprowadzające gaz do ogniwa paliwowego. Zaleca się jedynie częściowe otwarcie. Po otwarciu, objętość gazu w zbiornikach powinna nieznacznie się zmniejszyć. Jeśli zaobserwujemy szybkie zmniejszanie się objętości gazu, należy ponownie zamknąć zawory, a następnie sprawdzić czy szczelnie zamknięte są zawory wylotowe na ogniwie. Po otwarciu dopływu paliwa, na zaciskach ogniwa paliwowego powinno pojawić się napięcie, które będzie stopniowo narastać aż do osiągnięcia maksymalnej wartości.

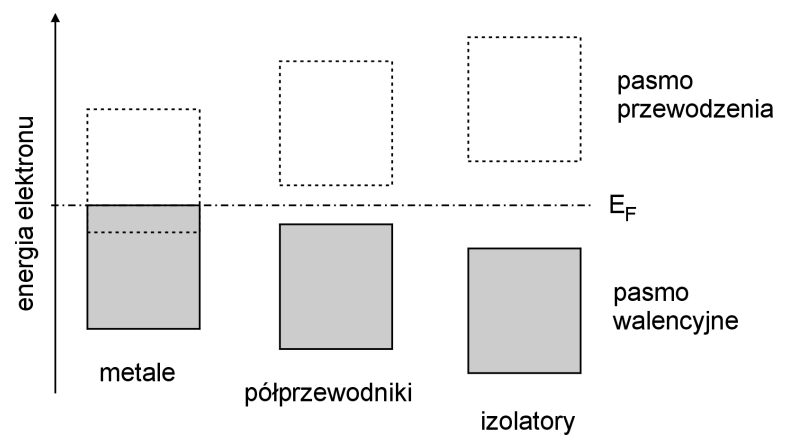
A. Badanie charakterystyki i wyznaczanie sprawności fotoogniwa półprzewodnikowego

Fotoogniwo półprzewodnikowe

Obecnie większość fotoogniw produkowana jest w oparciu o półprzewodniki. O właściwościach elektrycznych półprzewodników decyduje tak zwana struktura pasmowa. Nakładanie się funkcji falowych wielu elektronów znajdujących się w kryształach półprzewodnika prowadzi do rozszczepienia ich poziomów energetycznych i wytworzenia **pasem energetycznych**.

Pasmo może być całkowicie wypełnione (wszystkie możliwe poziomy energii wchodzące w skład danego pasma są obsadzone przez elektrony), częściowo wypełnione (elektrony zajmują wtedy w ramach pasma poziomy o najniższej możliwej energii, przy czym dwa elektrony nie mogą zająć tego samego poziomu) lub nieobsadzone (żaden elektron nie posiada wystarczającej energii by znaleźć się na najniższym poziomie pasma). Pomiędzy pasmami, na osi energii, znajduje się zakres energii wzbronionych. Oznacza to, że elektrony nie mogą przyjmować energii z obszaru przerwy energetycznej.

W strukturze pasm energetycznych szczególną rolę odgrywa ostatnie (położone najwyżej na osi energii) obsadzone przez elektrony walencyjne pasmo walencyjne. Kolejne, znajdujące się wyżej w skali energii, pasmo nazywane jest pasmem przewodnictwa.



Rys. A1. Obsadzenie pasma walencyjnego i przewodnictwa w metalach, półprzewodnikach i izolatorach.

Elektrony, które znajdują się na jednym z poziomów energetycznych tego pasma są swobodnymi nośnikami ładunku. Jeśli elektron walencyjny znajdzie się w paśmie przewodnictwa, w paśmie walencyjnym wytwarza się „pusty” poziom, który również umożliwia transport ładunku elektrycznego pod wpływem zewnętrznego pola. Taki poziom nazywamy dziurą. Ładunek dziury jest identyczny, co do wartości, jak ładunek elektronu, ale ma przeciwny znak. W półprzewodnikach poziom walencyjny i

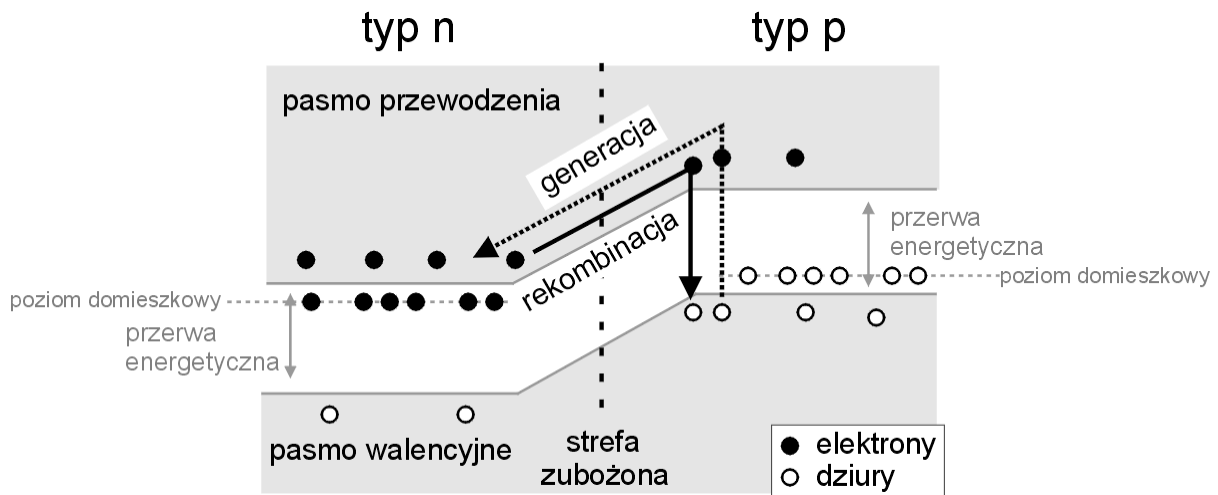
przewodzenia są rozdzielone przerwą energetyczną, a prawdopodobieństwo przeskoku elektronu zależy od energii elektronu i szerokości przerwy.

Oprócz nośników samoistnych w półprzewodnikach mogą również istnieć intencjonalnie wytworzone nośniki ładunku. Powstają one w wyniku wbudowania w strukturę półprzewodnika atomów, które stają się źródłem swobodnych elektronów bądź dziur elektronowych. Proces taki nazywamy **domieszkowaniem**.

Domieszki, które stają się źródłem swobodnych elektronów w półprzewodniku nazywamy donorami. W półprzewodniku domieszkowanym donorami nośnikami większościowymi ładunku są elektrony a półprzewodnik taki nazywamy półprzewodnikiem typu **n** (ang. negative). Domieszki, które stają się źródłem dziur elektronowych w półprzewodniku nazywamy akceptorami. W półprzewodniku domieszkowanym akceptorami nośnikami większościowymi ładunku są dziury i półprzewodnik taki nazywamy typu **p** (ang. positive).

Podstawowym elementem półprzewodnikowym jest **złącze p-n**, które powstaje, jeśli w jednym kryształie półprzewodnika wytworzymy sąsiadujące ze sobą obszary typu n i typu p. W momencie wytworzenia złącza, część elektronów swobodnych znajdujących się w pobliżu złącza, po stronie n przejdzie na stronę p. Po stronie p ulegają będą tak zwanej rekombinacji z dziurami – zapełnią wolne poziomy, w których dotychczas znajdowały się dziury elektronowe. W wyniku przejścia elektronów z materiału typu n do p na pewnym obszarze półprzewodnika typu n występować będzie niedobór elektronów. W efekcie po stronie n złącza p-n obserwuje się dodatni potencjał elektryczny. Obszar uboższy w elektrony nazywamy strefą zubożoną (dn). Podobnie, w wyniku przejścia elektronów przez złącze p-n po stronie półprzewodnika typu p obserwować będziemy niedobór nośników dziurowych. Powstanie tam więc również obszar zubożony (dp) charakteryzujący się potencjałem ujemnym. Występowanie stref zubożonych po obu stronach złącza i związana z nimi różnica potencjałów w znacznym stopniu ogranicza dalsze przechodzenie elektronów na stronę p oraz dalszą ich rekombinację prowadząc do wytworzenia się stanu równowagi. Dochodzi zatem do powstania pewnej bariery potencjału, która utrudnia transport nośników ładunku przez złącze. Pomimo istnienia takiej bariery potencjału część elektronów potrafi ją pokonać i ulega rekombinacji po stronie p. Prąd elektryczny związany z elektronami, które przechodzą z obszaru n do p nazywamy **prądem rekombinacji**. Jednocześnie obszarze typu p występują aktywowane termicznie przeskoki elektronów z pasma walencyjnego do przewodnictwa, w wyniku których generowane są nowe swobodne elektrony w paśmie przewodnictwa. Elektrony, znajdujące się w pobliżu złącza p-n są przyciągane przez dodatni potencjał strefy zubożonej po stronie n i przechodzą na tą stronę złącza a prąd

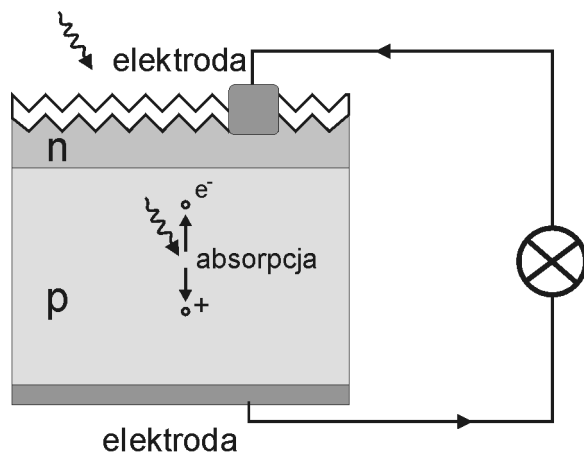
elektryczny z tym związany nazywamy **prądem generacji**. W sytuacji równowagowej prąd rekombinacji płynący ze strony n na stronę p jest równy prądowi generacji płynącemu w przeciwną stronę.



Rys A2. Uproszczony schemat zjawisk zachodzących na złączu p-n.

Padające na złącze p-n fotony mogą oddziaływać z elektronami, przekazując im swoją energię. Warunkiem absorpcji promieniowania przez elektron z pasma walencyjnego jest posiadanie przez foton energii odpowiedniej do wywołania przeskoku elektronu do pasma przewodzenia. Foton zaabsorbowany w obszarze niespolaryzowanego złącza p-n powoduje wytworzenie prądu generacji związanego z przepływem elektronów ze strony p na stronę n. Powstaje w ten sposób różnica potencjałów, a więc foton ten przyczynia się do wytworzenia siły elektromotorycznej między stroną n (biegun ujemny), a stroną p (biegun dodatni) - tak zwanego fotoogniwa.

W najczęściej stosowanych fotoogniwach opartych na polikrystalicznym krzemie na powierzchni ogniwa znajduje się warstwa antyodblaskowa, której zadaniem jest skierowanie jak największej ilości fotonów do warstw znajdujących się poniżej (Rysunek A3). Następnie fotony przechodzą przez cienką warstwę typu n i trafiają do znacznie grubszego obszaru typu p, w którym są absorbowane. Elektrony powstałe w wyniku absorpcji fotonów wędrują w kierunku złącza, z którego są zbierane przez rozmieszczone w równych odstępach



Rys. A3. Schemat działania fotoogniwa półprzewodnikowego opartego na krzemie

metalowe elektrody. Nośniki dziurowe natomiast wędrują w kierunku znajdującej się pod obszarem typu p płaskiej elektrody metalowej.

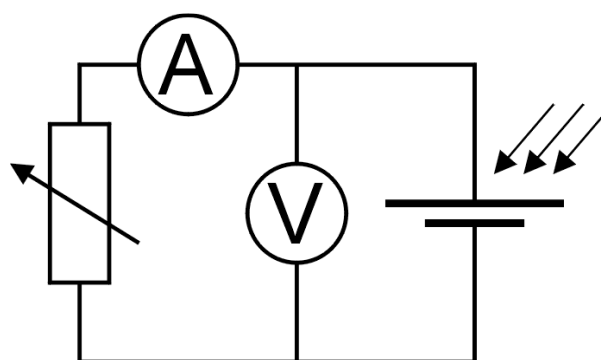
Sprawność konwersji energii słonecznej na elektryczną typowych fotoogniw krzemowych jest rzędu 25% a najwyższa uzyskana przekracza 40%. Masowość produkcji ogniw opartych na krzemie sprawia, że zaczynają one stanowić poważną alternatywę dla innych źródeł energii. Ogniwa słoneczne sprawdzają się w urządzeniach przenośnych o niewielkiej mocy, takich jak kalkulatory, lub w regionach, w których dostęp do innych źródeł energii jest utrudniony. Elektrownie oparte na fotoogniwach, tak zwane farmy słoneczne, buduje się w regionach o znacznym nasłonecznieniu. Ogniwa słoneczne stanowią także podstawowe źródło zasilania dla satelitów i stacji kosmicznych. Podstawową barierą w większym upowszechnieniu fotoogniw jest ich wciąż wysoka cena.

Wykonanie ćwiczenia

Przed przystąpieniem do wyznaczania sprawności fotoogniw należy zamknąć zawory na rurkach łączących zbiorniki gazu z ogniwem paliwowym. Następnie odłączamy przewody łączące zaciski fotoogniwa z elektrolizerem. Regulujemy położenie płytki z ogniwami fotowoltaicznymi w ten sposób, żeby pierwsza płytką znajdowała się około 10 cm od źródła światła. Fotoogniwa powinny być ustawione w płaszczyźnie prostopadłej lub, jeśli nie jest to możliwe, najbardziej zbliżonej do prostopadłej w stosunku do kierunku padającej wiązki światła.

Za pomocą cyfrowego miernika natężenia światła mierzymy natężenie w punkcie położonym na środku pierwszej płytki z fotoogniwami, następnie powtarzamy pomiar dla drugiej i trzeciej płytki. Notujemy wyniki.

Następnie zestawiamy układ pokazany na rys. A4. Do zacisków ogniwa fotowoltaicznego podłączamy woltomierz. Równolegle do niego podłączamy obwód składający się z regulowanego obciążenia oporowego oraz amperomierza połączonych szeregowo.



Rys. A4 Obwód do wyznaczania charakterystyki fotoogniwa

Pomiar zaczynamy od wyznaczenia napięcia na zaciskach ogniwa otwartego – rozłączamy jeden z przewodów łączących ogniwo fotowoltaiczne z oporem a następnie notujemy wartość napięcia. Ponownie podłączamy obciążenie oporowe i

wykonujemy pomiary napięcia oraz natężenia dla wartości oporu wskazanych przez prowadzącego ćwiczenie. Pomiędzy pomiarami powinno minąć ok. 20 sekund. Dla każdego punktu pomiarowego obliczamy w dodatkowej kolumnie moc (jako iloczyn prądu i napięcia).

Wykonujemy wykresy charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa oraz wykres mocy wytwarzanej przez ogniwo w funkcji napięcia. Dla każdego punktu liczymy sprawność jako stosunek mocy prądu elektrycznego w obwodzie z obciążeniem (definiowanej jako iloczyn natężenia prądu I i napięcia U) do mocy promieniowania padającego na fotoogniwo (wyrażonej jako iloczyn natężenia promieniowania I_p i powierzchni fotoogniwa A):

$$\eta = \frac{U \cdot I}{I_p \cdot A} \quad (1)$$

Następnie wykonujemy wykres sprawności w zależności od oporu obciążenia.

Należy zauważyć, że tak wyznaczona sprawność ogniwa nie uwzględnia charakterystyki widmowej miernika natężenia światła oraz źródła światła. Użyty w ćwiczeniu miernik natężenia jest oparty na elementach półprzewodnikowych, i z tego względu jego czułość jest różna dla różnych zakresów długości fali. Z tego względu użycie różnych źródeł światła, takich jak lampy żarowe, wyładowcze, promienniki podczerwieni i lampy LED może silnie wpływać na wynik pomiaru.

Wykonanie ćwiczenia można powtórzyć używając innych źródeł światła. Po uzgodnieniu z prowadzącym ćwiczenie wymieniamy źródło światła. Następnie badamy charakterystykę prądowo-napięciową oraz wyznaczamy sprawność ogniwa. Po wykonaniu pomiarów badamy charakterystykę źródła światła przy pomocy analizatora widma, a następnie wykonujemy jej wydruk. Porównujemy ją z dołączoną charakterystyką detektora. Po zakończeniu pomiarów należy przeprowadzić dyskusję wyników biorąc pod uwagę moc elektryczną źródła światła, charakterystykę widmową źródła oraz detektora i otrzymaną wartość sprawności.

Pytania kontrolne

1. Wyjaśnij, co to jest struktura pasmowa i czym różni się dla półprzewodników, izolatorów i metali
2. Opisz budowę i zasadę działania złącza półprzewodnikowego p-n
3. Opisz zasadę działania fotoogniwa opartego na złączu p-n
4. Wyjaśnij, jak możemy wyznaczyć sprawność ogniwa na podstawie znajomości jego charakterystyki prądowo-napięciowej.
5. Wyjaśnij, dlaczego sprawność fotoogniwa może zależeć od charakterystyki widmowej źródła światła

B. Badanie procesu wytwarzania paliwa wodorowego przy pomocy elektrolizera

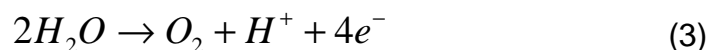
Elektrolizer

W procesie **elektrolizy** poprzez przyłożenie do odpowiednich elektrod zewnętrznego potencjału wymusza się dysocjację substancji chemicznych na jony przeciwnych znaków. W przypadku wody proces elektrolizy możemy opisać równaniem:



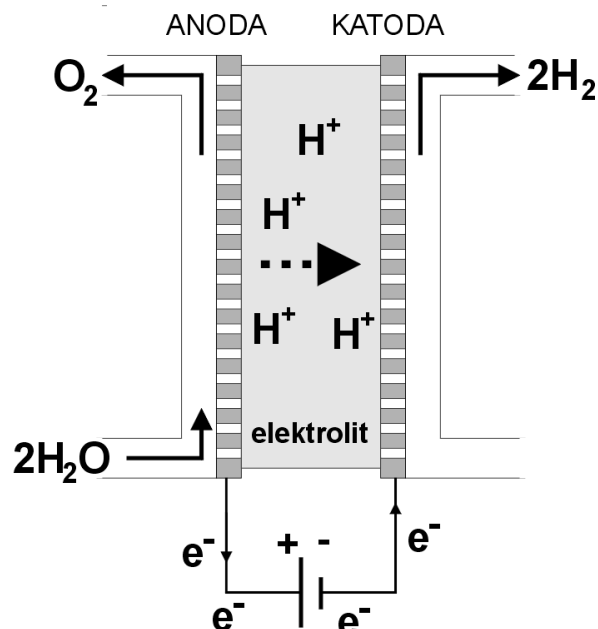
W praktyce, potencjał niezbędny do reakcji wynosi około 1.48 V. Do potencjału z powyższego równania należy bowiem dodać czynnik związany z tzw. entalpią wytwarzania cząsteczek H_2 i O_2 . W najprostszym wariantcie konstrukcji elektrolizera możemy użyć elektrod z metali szlachetnych (złoto, platyna) lub stali kwasoodpornej, zanurzonych w wodzie. Czysta woda jest jednak złym przewodnikiem elektrycznym, co wymaga stosowania znacznie wyższych napięć niż wymienione powyżej wartości. Zastosowanie roztworów soli jako elektrolitu pozwala rozwiązać ten problem. Przy wyborze elektrolitu należy zwrócić uwagę na fakt że niektóre z kationów powstałych w wyniku dysocjacji soli mogą stanowić konkurencję dla procesu redukcji wodoru, co uniemożliwia jego wytwarzanie. Dzieje się tak w przypadku, kiedy tak zwany potencjał standardowy kationu (definiujący jego położenie w szeregu elektrochemicznym) jest wyższy niż potencjał standardowy wodoru. Podobnie, użycie nieodpowiednich anionów może uniemożliwić produkcję tlenu.

Obecnie, jednym z często stosowanych rozwiązań technicznych są elektrolizery wyposażone w separator (elektrolit) przewodzący protonowo – tak zwane **PEM (Proton Exchange Membrane)**. W elektrolizerze tego typu woda jest podawana na anodę (elektrodę podłączoną do bieguna dodatniego zewnętrznego źródła). Anoda wykonana jest z metali szlachetnych - najczęściej platyny lub tlenku irydu IrO_2 , co umożliwia katalizę reakcji rozkładu cząsteczki wody na tlen oraz dwa protony H^+ :



W przypadku zastosowania tlenku irydu jest możliwe osiągnięcie wydajności procesu katalitycznego około 2mg na każdy cm^2 powierzchni elektrody. Na anodzie dochodzi do wydzielania się gazowego tlenu, natomiast wytworzone w wyniku elektrolizy protony wędrują poprzez elektrolit w kierunku katody. Na katodzie również zachodzi reakcja katalityczna, w wyniku której powstaje gazowy wodór.

Rolę elektrolitu w elektrolizerze typu PEM mogą pełnić tak zwane **przewodniki jonowe** o odpowiednio wysokim **przewodnictwie protonowym**. Przykłady takich materiałów, jak i opis mechanizmu przewodzenia znajdują się w następnej części, poświęconej ogniwoom paliwowym. Konstrukcja elektrolizerów typu PEM jest bowiem bardzo zbliżona do konstrukcji ogniwo paliwowych.

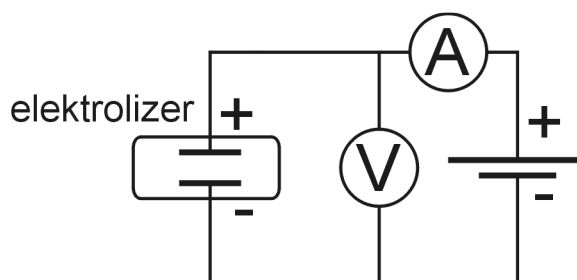


Rys. B1. Zasada działania elektrolizera typu PEM.

Wykonanie ćwiczenia

Sprawność elektrolizera można wyznaczyć stosując jako zasilanie urządzenia źródło światła użyte w poprzedniej części. Znacznie wygodniej jest jednak użyć niezależnego regulowanego źródła napięciowego. Przed podłączeniem zasilacza do elektrolizera zmniejszamy napięcie do zera. Woltomierz podłączamy równolegle do zacisków elektrolizera. Amperomierz podłączamy szeregowo w obwodzie zasilającym elektrolizer (Rys. B2).

Zwiększamy napięcie w zakresie od 0.2 do 1.2 V co 0.2V, a następnie w zakresie 1.3 do 2.2V co 1V. Po ustawieniu każdej wartości napięcia na zasilaczu należy odczekać 2 minuty do ustabilizowania się stanu układu. Następnie notujemy wskazania woltomierza i



Rys. B2. Układ do wyznaczania charakterystyki elektrycznej elektrolizera

amperomierza. Uwaga: wskazania woltomierza w układzie pomiarowym i woltomierza wbudowanego w zasilacz mogą różnić się od siebie. Podane wartości napięcia mają charakter orientacyjny i nie należy dążyć do „dokładnego” ich ustawienia, ponieważ wydłuża to proces pomiarowy. Pomiarów należy dokonywać zwiększając napięcie – jeśli z jakichś przyczyn musimy powtórzyć pomiar dla niższych wartości napięcia, elektrolizer musi zostać najpierw rozładowany. W tym celu wyłączamy zasilacz, następnie wyciągamy wtyki łączące układ z zaciskami zasilacza i zwieramy te wtyki. Należy odczekać około 5 minut do pełnego rozładowania układu.

Dla pewnej wartości napięcia natężenie prądu rośnie. Oznacza to, że urządzenie zaczyna wytwarzać gaz. Jest to napięcie progowe, niezbędne do zajścia reakcji elektrolizy. Wartość napięcia progowego możemy wyznaczyć dokładniej na podstawie wykresu charakterystyki prądowo-napięciowej elektrolizera. Wykres taki powinien składać się z dwu części – łagodnie nachylonej (dla małych wartości napięcia), i części o dużym nachyleniu (dla napięć wyższych niż progowe). Jeśli przez punkty leżące w części o dużym nachyleniu przeprowadzimy prostą, to miejsce jej przecięcia z osią napięć wyznaczy wartość napięcia progowego (Rys. B3).

Następnie ustawiamy napięcie wyższe od napięcia progowego o co najmniej 0.2V, ale niższe niż 2.2V. Notujemy wskazania poziomu na zbiornikach gazu. Co 5 minut powtarzamy odczyt objętości gazu w zbiornikach, równocześnie notując wskazania amperomierza.

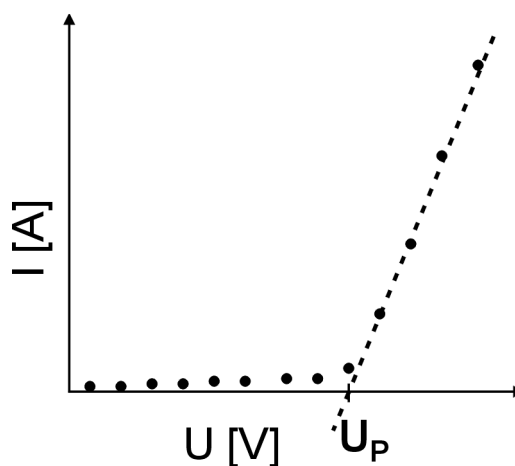
Sprawność elektrolizera możemy wyznaczyć, obliczając stosunek energii odpowiadającej ciepłu spalania wytworzonego wodoru do energii elektrycznej zużytej przez elektrolizer:

$$\eta = \frac{Q_s}{I \cdot U \cdot t} = \frac{V_{H_2} \cdot H}{I \cdot U \cdot t} \quad (4)$$

Ponieważ w naszym przypadku dysponujemy wynikami kilku pomiarów, możemy posłużyć się metodą najmniejszych kwadratów. Na osi x zaznaczamy wartości odpowiadające całkowitej energii elektrycznej zużytej od początku pomiaru. Na osi y zaznaczamy ciepło spalania odpowiadające kolejno odczytanym wartościom objętości wodoru. Sprawność urządzenia obliczamy na podstawie współczynnika nachylenia prostej na wykresie.

Ciepło spalania 1m³ wodoru H_U wynosi 12.75 MJ. Wartość ta uwzględnia również ciepło zawarte w parze wodnej wytworzonej w procesie syntezy wodoru i tlenu (ciepło skraplania pary wodnej), i stąd jest często określana jako górna wartość ciepła spalania. W przypadkach kiedy nie możemy odzyskać energii zgromadzonej w postaci ciepła skraplania możemy posłużyć się wartością odpowiadającą jedynie energii syntezy wodoru i tlenu, oznaczaną jako H_L i równą 10.8 MJ.

Warto zauważyć, że sprawność elektrolizera zależy od wartości napięcia zasilania. Przy wyższej wartości napięcia urządzenie produkuje więcej wodoru i tlenu, ale jego sprawność wyznaczana ze wzoru (4) jest niższa. Po uzgodnieniu z prowadzącym



Rys. B3. Wyznaczanie napięcia progowego elektrolizera.

można powtórzyć pomiary dla innych wartości napięcia powyżej napięcia progowego, a następnie przedyskutować otrzymane wyniki.

Pytania kontrolne

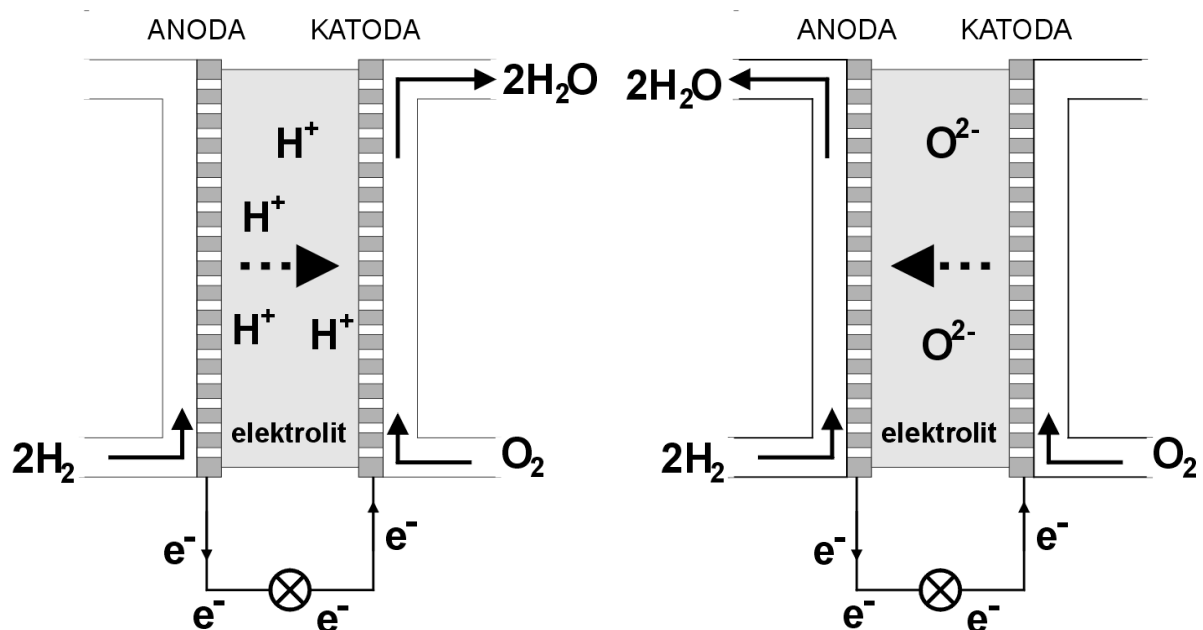
1. Opisz fizyczne podstawy zjawiska elektrolizy wody oraz zasadę działania elektrolizera typu PEM
2. Podaj wzór na sprawność elektrolizera i wyjaśnij sposób jej wyznaczania

C. Badanie procesu elektrochemicznego spalania paliwa w ogniwie paliwowym

Ogniwo paliwowe

W ogniwie paliwowym dochodzi do spalania (utleniania) paliwa – jest to jednak proces przebiegający bez płomienia (nazywany czasem spalaniem elektrochemicznym), a samo ogniwo wytwarza bezpośrednio energię elektryczną.

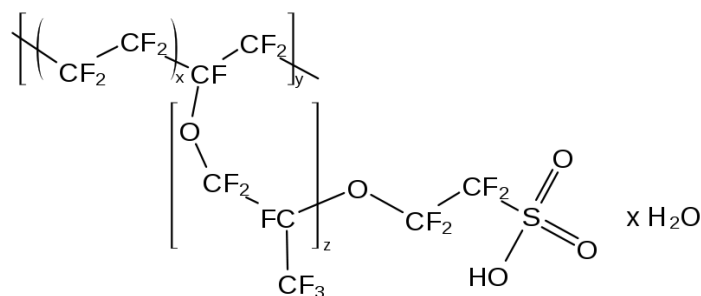
Paliwem dla ogniw może być czysty wodór, ale również gaz ziemny, metan, metanol i alkohole. Zasadę działania ogniwa pokażemy na przykładzie tzw. ogniwa z elektrolitem przewodzącym protonowo. Wodór w postaci gazowej dociera do jednej z elektrod, w postaci gęstej siateczki. W wyniku procesu katalitycznego wspomaganego przez materiał elektrody cząsteczki wodoru oddają elektrony, zmieniając się w jony H^+ . Na elektrodzie powstaje zatem nadmiar elektronów – elektroda ta staje się anodą. Jony wodoru wchodzą do elektrolitu i wędrują w stronę katody. Ona również zbudowana jest z gęstej siatki, na której zachodzi inna reakcja katalityczna – tlen z powietrza zmienia się w jony O^{2-} . Z tej strony ogniwa powstaje zatem niedobór elektronów, który wymusza obieg elektronów w zewnętrznym obwodzie. Na katodzie jony tlenu łączą się z jonami wodoru, w wyniku czego powstaje woda H_2O . Energia syntezy wody z tlenu i wodoru zamieniana jest na energię elektryczną – czyli pracę, którą ogniwo wykonuje nad elektronami wymuszając ich przepływ przez zewnętrzny obwód.



Rys. C1 Zasada działania ogniw paliwowych: a) oparte na przewodniku protonowym, b) oparte na przewodniku tlenowym.

Elektrolity stosowane w ogniwach paliwowych tego typu są najczęściej oparte na polimerach. Wiodącym producentem elektrolitów do ogniw paliwowych jest koncern duPont. Opatentowany przez ten koncern elektrolit o nazwie **Nafion** jest syntetycznym kopollimerem tetrafluoroetylenu (monomeru teflonu) i kwasu nadfluoro-3,6-dioksa-4-metylo-7-oktenosulfonowego.

W elektrolicie tym nośnikami ładunku są protony związane z grupą SO_3H . Transport ładunku jest oparty na przeskokach tych protonów między sąsiadującymi grupami. Przeskok taki wymaga pokonania przez proton określonej



Rys. C2 Wzór chemiczny Nafionu

bariery potencjału, związanej między innymi z koniecznością zerwania wiązań pomiędzy protonem a grupą SO_3^- . Im wyższa energia protonu, tym większe jest prawdopodobieństwo przeskoku. Ponieważ energia protonu jest związana z temperaturą, **przewodność** elektrolitu wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Proces ten można opisać zależnością typu **Arrheniusa**:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (5)$$

We wzorze tym E_A oznacza energię niezbędną do przeskoku jonu w kolejne położenie, T temperaturę w skali bezwzględnej, k_B – stałą Boltzmana.

Przeskok jonu może nastąpić w przypadku, kiedy w bezpośrednim sąsiedztwie danego położenia występuje wolne miejsce – w przypadku Nafionu w sąsiedztwie danej grupy SO_3H musi znajdować się grupa SO_3^- . Wartość przewodności jonowej elektrolitu zależy zatem silnie również od struktury materiału. Struktura odpowiednia dla uzyskania wysokich wartości przewodności jonowej musi przede wszystkim zapewniać ciągłość ścieżek przewodzenia pomiędzy elektrodami. W przeciwnym wypadku część nośników ładunku zostaje uwięziona w „ślepych zaułkach” i nie bierze udziału w transporcie pomiędzy elektrodami.

Struktura Nafionu łączy w sobie fragmenty hydrofobowe (teflon) i hydrofilowe (grupy sulfonowe SO_3H). W procesie wytwarzania elektrolitu dochodzi do samoorganizacji fragmentów hydrofilowych, które wytwarzają trójwymiarową strukturę kanałów łatwego przewodzenia (grupy sulfonowe SO_3H są zwrócone do wewnątrz takich kanałów). Pomędzy kanałami występują obszary hydrofobowe. Obecność w kanałach hydrofilowych wody, której cząsteczki są silnie polarne i odgrywają rolę rozpuszczalnika znacząco ułatwia transport protonów pomiędzy kolejnymi grupami

sulfonowymi. Z tego względu przewodność jonowa elektrolitów tego typu jest znacząco wyższa po nasączeniu wodą. Optymalna temperatura pracy ogniw paliwowych opartych na elektrolicie z Nafionu wynosi około 80°C – dla temperatur wyższych dochodzi do silnego parowania wody i w konsekwencji zmniejszenia przewodności jonowej.

Opisany wariant konstrukcji ogniwa paliwowego nie jest jedynym możliwym. Zamiast elektrolitu przewodzącego jony wodoru można użyć elektrolitu przewodzącego jony tlenu O^{2-} . W tym rozwiązaniu woda z procesu elektrochemicznego spalania pojawia się nie na katodzie, ale na anodzie. W ogniwach stosowane są także elektrolity przewodzące jony OH^- oraz jony CO_3^{2-} .

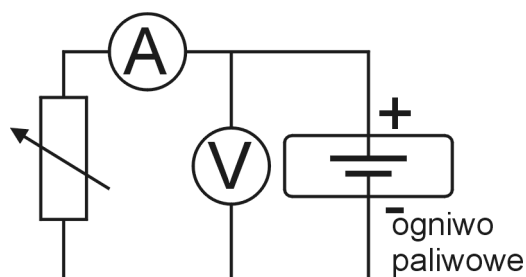
Sprawność ogniw paliwowych (stosunek uzyskanej energii elektrycznej do energii chemicznej zasilającej ogniwo) jest wyższa niż silników spalinowych czy układów złożonych z kotłów i turbin w elektrowniach. Ogniwa nie emitują szkodliwych spalin. Z tego względu ogniwa określane są mianem silników przyszłości i ich zastosowanie może zrewolucjonizować motoryzację i energetykę. Ogniwa mogą spalać również węgiel w postaci gazyfikowanej – mogą być zatem dobrym rozwiązaniem dla krajów takich jak Polska posiadających duże złoża tego surowca.

Obecnie ogniwa paliwowe stosowane są w samochodach osobowych, autobusach, w niewielkich elektrowniach, a także na jachtach. Ogniwa paliwowe z elektrolitem przewodzącym jony wodoru były źródłem zasilania dla załogowych statków kosmicznych realizujących program Gemini. Dobrym przykładem ekologicznego rozwiązania są ogniwa paliwowe wykorzystujące metan z oczyszczalni ścieków. Główną barierą dla szerszego zastosowania ogniw są obecnie znaczne koszty podzespołów ogniw, co powoduje że koszt produkcji ogniwa przewyższa koszt wytworzenia silnika spalinowego o podobnej mocy.

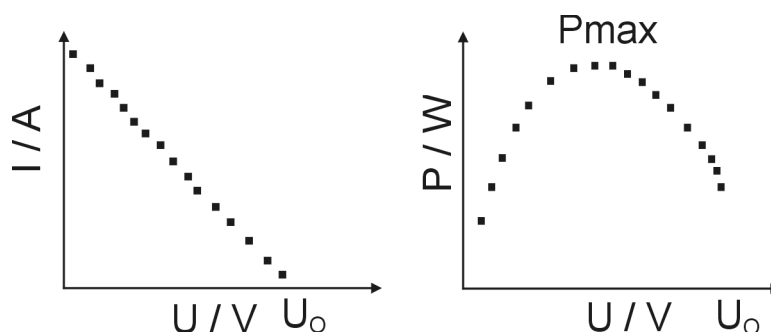
Wykonanie ćwiczenia

Pomiary charakterystyki ogniwa paliwowego można przeprowadzić, jeśli w zbiorniku z wodorem znajduje się co najmniej 30cm³ gazu. Do zacisków ogniwa paliwowego podłączamy układ złożony z woltomierza, amperomierza i regulowanego oporu, (Rysunek C3). Rozłączamy jeden z przewodów łączących opór regulowany z obwodem i notujemy wartość napięcia na zaciskach ogniwa otwartego.

Delikatnie uchylamy zawory doprowadzające wodór oraz tlen do ogniwa paliwowego. Monitorujemy wartość napięcia na zaciskach ogniwa otwartego, czekając aż osiągnie ono stałą wartość (dopuszczalne są niewielkie oscylacje wartości napięcia wokół wartości średniej). Następnie podłączamy obwód z oporem regulowanym i amperomierzem. Dla wartości oporu wskazanych przez prowadzącego wykonujemy serię pomiarów napięcia i natężenia. Na podstawie tej serii sporządzamy wykres charakterystyki prądowo – napięciowej ogniwa. Następnie, wykonując wykres mocy ogniwa (zdefiniowanej jako iloczyn napięcia i natężenia) sprawdzamy, dla jakiej wartości oporu moc ogniwa osiąga wartość maksymalną.



Rys. C3. Obwód do wyznaczania charakterystyki ogniwa paliwowego



Rys. C4. Przykładowa charakterystyka prądowo-napięciowa ogniwa oraz wykres mocy ogniwa w funkcji napięcia

Sprawność ogniwa możemy zdefiniować jako stosunek pracy wykonanej przez ogniwo nad ładunkiem przepływającym w zewnętrznym obwodzie elektrycznym do energii uzyskanej z reakcji chemicznej łączenia tlenu z wodorem:

$$\eta = \frac{I \cdot U \cdot t}{Q_s} = \frac{I \cdot U \cdot t}{V_{H_2} \cdot H} \quad (6)$$

Na obciążeniu zewnętrznym ustawiamy wartość oporu, dla której moc ogniwa jest maksymalna. Następnie wyłączamy elektrolizer, aby móc wyznaczyć ilość zużytego wodoru. W odstępach 5 minutowych notujemy poziom wodoru w zbiorniku, wartość napięcia na ogniwie i natężenia prądu przepływającego przez obwód. Na podstawie tych danych sporządzamy wykres, w którym na osi x umieszczamy wartość energii uzyskanej ze spalania wodoru (do obliczeń należy użyć ciepła spalania H_L z poprzedniej części ćwiczenia). Na osi y umieszczamy wartości energii elektrycznej, która wydzielita się na elemencie oporowym. Podobnie jak w części poświęconej elektrolizerowi, wartości te są sumą wartości obliczonej na podstawie aktualnie

odczytanego napięcia i natężenia, oraz wartości obliczonych dla poprzednich punktów. Następnie do danych dopasowujemy prostą. Współczynnik nachylenia tej prostej odpowiada sprawności ogniwa.

Pytania kontrolne

1. Opisz budowę i zasadę działania ogniwa paliwowego. Sporządź schematyczny rysunek obrazujący pracę ogniwa z elektrolitem przewodzącym protonowo oraz elektrolitem przewodzącym tlenowo.
2. Omów czynniki, od których może zależeć wartość przewodności przewodnika jonowego oraz jej zależność temperaturowa.
3. Wyjaśnij, dlaczego napięcie na zaciskach ogniwa obciążonego różni się od napięcia ogniwa otwartego. Podaj, jak na podstawie charakterystyki prądowo-napięciowej można wyznaczyć opór wewnętrzny ogniwa.
4. Podaj wzór na sprawność ogniwa i opisz metodę jej wyznaczania.

Literatura

P. Tomczyk, Szanse i bariery rozwoju energetyki wodorowej, Polityka Energetyczna 12 (2009) 593

W. Bogusz, F. Krok, Elektrolity Stałe, WNT 1995

J. Surygała, Wodór jako paliwo, WNT 2008

Exercise no 13

Model of hydrogen energy conversion chain based on fuel cell

Hydrogen energy

In recent years, despite numerous difficulties, the global economy has been steadily growing. One of the most significant problems, which may limit this progress are exhaustion of fossil fuels and rising costs of energy. Industrial development brings together unwanted consequences, such as pollution of environment. Therefore, ways of saving energy as well as novel “green” energy sources have to be developed. Renewable energy sources, such as solar, wind, rivers and tides grow in importance. Harvesting energy is only the first step in a complex process, which involves distribution, storage and conversion of energy.

Energy processing based on hydrogen seems an interesting solution of above-mentioned problems. In contradiction to traditional systems, in which the energy is distributed via power lines, this technology is based on distribution of hydrogen fuel. Hydrogen has one of the highest energetic values – burning 1 kg of hydrogen produces about 121 MJ of heat, whereas burning 1 kg of gasoline – 45 MJ, propane-butane – 34 MJ, and coal 30 MJ. The main problems of energy chain based on hydrogen are production of hydrogen, safe storage, distribution, and efficient recovery of energy stored in this fuel.

Production of hydrogen

The hydrogen occurs in the in the atmosphere as a diatomic gas – however, near the Earth surface the air contains only 0.50 ppm, (parts per million) of H₂. More hydrogen can be found in water (weight percentage of 11.2%) and in fossil fuels. It is a paradox that currently most of hydrogen is harvested from fossil fuels (mainly earth gas), in a process called steam reforming. This process generates significant losses – the energy stored in hydrogen is much lower, than that of used fossil fuels. Additionally, large amounts of carbon dioxide are emitted into the atmosphere. A way for “clean” production of hydrogen is electrolysis – which currently constitutes only small share of total production of hydrogen. The electrolyzers have high efficiency, but their application is limited by high production costs. The process of electrolysis requires a source of cheap electrical energy – such as river dams and nuclear power plants, but a small-scale developments can be powered also from wind and solar power.

Storage of hydrogen

In contradiction to the common belief, the hydrogen does not represent a safety threat greater than other currently used liquid and gaseous fuels. The self-ignition temperature is

lower than that of gasoline, and hydrogen which escapes from the installation diffuses quickly in the air, and therefore represents a threat only in closed compartments. In liquid form, about 71 kg of hydrogen can be stored in a 1 m³ tank – which, however, requires preserving low temperature of 21K. This way of storage cannot therefore be applied in portable devices, and in automotive industry. For pressurized hydrogen, about 33 kg can be stored in a 1 m³ tank under the pressure of 800 bar. In this case, the mass of the tank becomes much greater, than the mass of the hydrogen. Therefore, often storage of hydrogen as chemical compounds is considered, or introduction of hydrogen into the material in the process of intercalation – which is possible in case of structures which provide appropriate vacancies for hydrogen ions and tunnels for ions transport. These two methods ensure high safety level, but may limit the access to the fuel.

Hydrogen as a fuel

The hydrogen can be burned in an adopted combustion gasoline engine, or – on an industrial scale – in a gas turbine. Another solution, which allows to directly convert the energy of synthesis of hydrogen and oxygen to electrical energy, is a fuel cell. The fuel cells, which will be described in detail below, allow to obtain efficiencies much higher than those of other engines, and do not emit pollutants. They can be produced also in small sizes, which allows application in powering electric vehicles and boats. Fuel cells work not only on hydrogen, but also on other fuels which contain hydrogen, such as methanol.

Operation of the model of energy conversion chain

This laboratory exercise presents a model, which shows the key processes of the energy conversion chain based on hydrogen: from production of hydrogen, to utilizing the hydrogen fuel to produce electrical power. The setup comprises following components::

- Photovoltaical cell
- Electrolyzer
- Tanks for hydrogen and oxygen
- Fuel cell

The exercise consists of three independent parts, which can be performed separately:

A. Study of characteristics and efficiency of a photovoltaic cell.

B. Study of hydrogen fuel production in an electrolyzer.

C. Investigation of electrochemical combustion of hydrogen in a fuel cell.

Measurement setup.

The scheme of the measurement setup is shown in Fig. 1. It consists of:

- Exchangeable light source (halogen lamp, LED lamp, infrared emitter).
- An assembly of photovoltaic cells. The cells, made of polycrystalline silicon, are built into three polycarbonate plates, and assembled on a common basis.
- PEM type electrolyzer with polymer electrolyte.
- Tanks for storage of hydrogen and oxygen, connected to the electrolyzer.
- Fuel cell with proton conducting polymer electrolyte.
- Adjustable electrical load.
- Assembly wires and meters (voltmeter and ammeter)
- A digital meter of light intensity

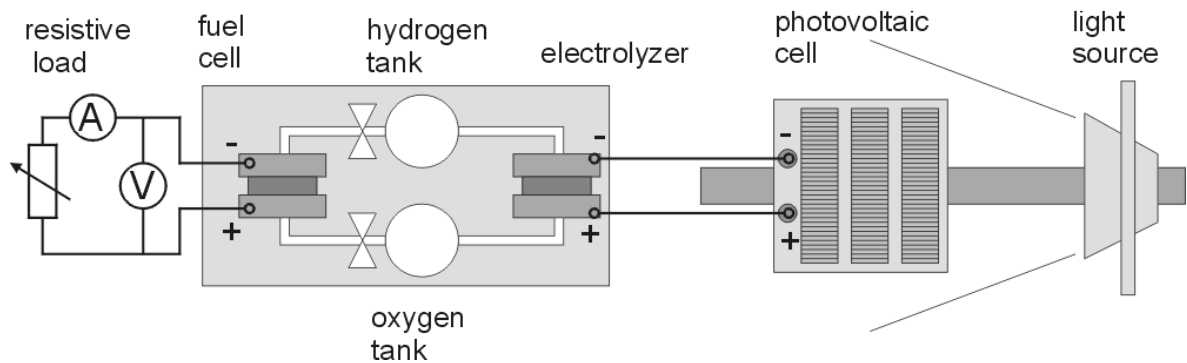


Fig. 1 Measurement setup

Assembly and inspection of the setup.

First, fix the light source chosen by the tutor on the dedicated mount. Then, position the plate with photovoltaic cells on a basis, which can be shifted along an optical rail. Connect the leads of the photovoltaic cell to the corresponding leads of the electrolyzer (according to the color of the sockets). Check, if the valves on pipes linking the oxygen and hydrogen tanks with the fuel cell are closed, and close them if necessary. Close also the valves on the outlet of the fuel cell. Connect the leads of the fuel cell to the voltmeter (according to colors of the sockets).

Turn on the light source. Soon, small bubbles of gas should appear on the outlet pipes of the electrolyzer. These gases – oxygen and hydrogen will be stored in the corresponding tanks - the volume of the oxygen should be two times lower than that of hydrogen. Wait, till a minimum of 20 cm³ of hydrogen has gathered in the tank. Slowly open the valves linking the tanks and the fuel cell – it is advised to open them only partly. After opening, the volume in the tanks should decrease slightly. If the

volume decreases rapidly, close the valves, and then inspect if the outlet valves of the fuel cell are closed tightly. Upon opening of the valves linking tanks and fuel cell, the voltage measured on the fuel cell should increase. This voltage will increase to a maximum value. If necessary, open slightly the outlet valves of the fuel cell for a short while – if the pipes contain air, it will be flushed away by hydrogen and oxygen.

A. Study of characteristics and efficiency of a photovoltaic cell

Semiconductor photovoltaic cell.

Currently, most photovoltaic cells are produced basing on semiconductor technology. The electrical properties of semiconductors depend on their band structure. According to the Pauli exclusion principle, two electrons cannot be characterized by the same quantum numbers. This means, that they also cannot occupy the same energy level. Overlapping of wave functions of many electrons from the semiconductor crystal leads to splitting of their energy levels, and eventually to creation of electron **energy bands**.

The bands can be completely full (all levels in the band are occupied by the electrons), partly full (electrons occupy levels with lowest possible energy) or empty (none of the electrons has sufficiently high energy to occupy the lowest energy level in the band). On the energy axis, the bands are separated by gaps. The electrons cannot occupy levels situated in the gaps – the bandgaps are also described as forbidden energy range.

Electrical properties of material are determined by position of two bands: valence and conduction band. The valence band is the highest band occupied by valence electrons. The next band, situated higher on the energy scale is called conduction band. Electrons, which occupy one of energy levels situated within this

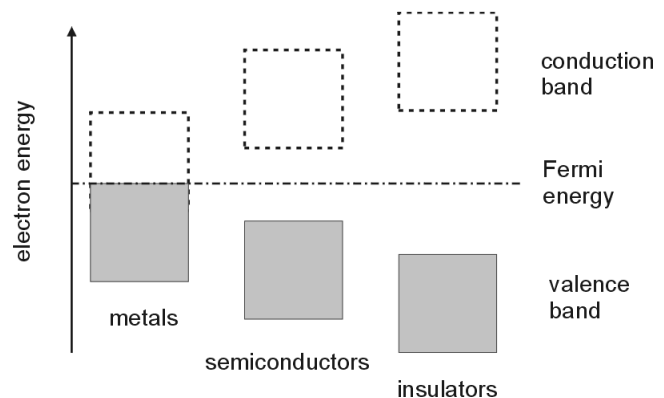


Fig. A1. Occupation of valence and conduction band in metals, semiconductors and insulators

band can easily change their energy, and therefore they become charge carriers. If an electron jumps from valence to conduction band, it leaves an unoccupied energy level which also enables transport of electrical charge under external field. Such a level is called a **hole**. It has a charge identical to that of electron, but with opposite sign. In semiconductors, the valence and conduction bands are separated by energy gap. The probability of electron hopping through the gap depends on its energy and the width of the gap.

Additional charge carriers can be introduced to the semiconductor by the **doping** process. This process involves incorporation of a small amount of „foreign” atoms, or impurities, in the regular crystal structure of semiconductor.

The impurities, which become the source of free electrons are called donors. In a semiconductor doped with donors, the electrons become the major charge carriers. Such material is called an **n-type** semiconductor. The impurities, which produce electron holes are called acceptors. These holes become the dominating charge carriers, and the material is called a **p-type** semiconductor.

The basic semiconductor element is a p-n junction. The junction is obtained by contact of p-type and n-type doped areas of semiconductor. Upon creation of the junction, some of free electrons from n-side near the junction diffuse across the junction to the p-side. There, they recombine with the holes – occupy the energy levels related to the holes. As a consequence, the n-side near the junction becomes depleted of electrons, and the p-side – depleted of holes. Therefore, these areas are called depletion zones. Depletion zones represent certain electrical potentials – positive on n-side, negative on p-side, which slow down further diffusion and recombination of charge carriers. Despite existence this potential barrier, some of the electrons from n-side are still capable of traveling across the junction. The current related to those electrons is called **recombination current**. Simultaneously, on the p-side new free electrons are generated by thermally activated hopping from valence to the conduction band. If such electrons exist near the junction, they are dragged by positive potential on the n-side. The current associated with transport of these carriers onto p-side is called **generation current**. In equilibrium, these two currents have identical values.

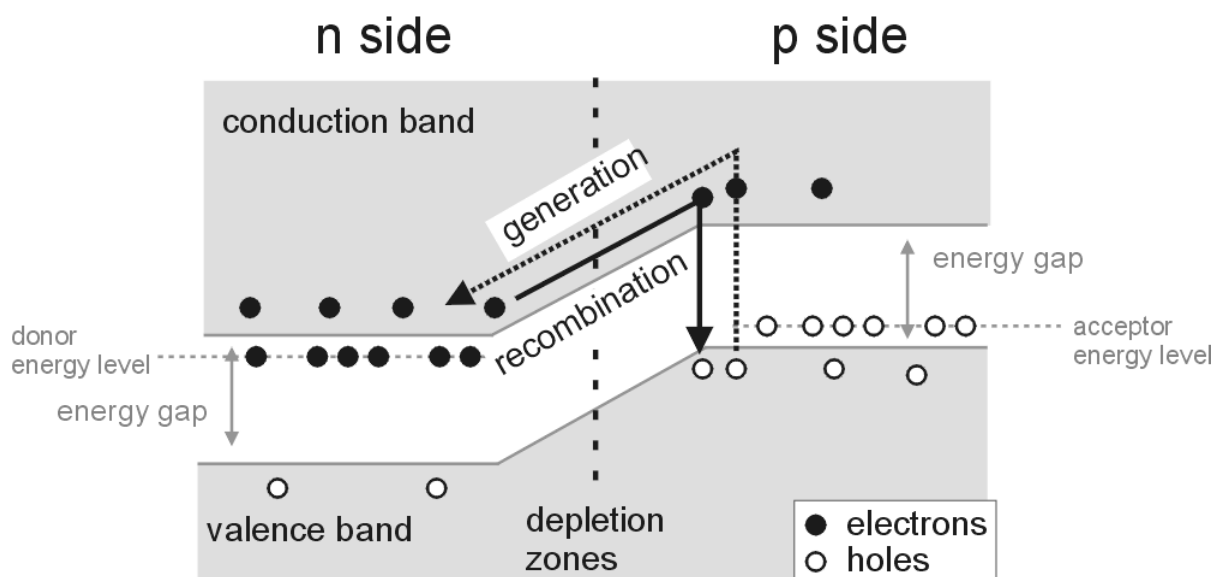


Fig A2. Simplified scheme of band structure and current flow at the p-n junction.

The light is represented by particles which carry certain energy – photons. The photons, which reach the p-n junction, can interact and exchange energy with electrons. The electron from valence band is able to absorb the photon, if the energy of the photon is sufficient for a jump between valence band and conduction band. Photon absorbed in an unpolarized p-n junction causes generation current related to flow of electrons from the p side to the n side. Thus, an electromotive force occurs between the n side (which becomes the negative pole) and p side (which becomes the positive pole). By analogy to the galvanic cells, the device based on this effect is called a **photovoltaic cell**.

Commonly used photovoltaical cells based on polycrystalline silicon are covered with anti-reflective layer, which directs as many photons as possible to the layers beneath (Fig. A3). These photons cross a thin layer of n-type silicon semiconductor, and are absorbed in much thicker layer of p-type silicon. The absorption of

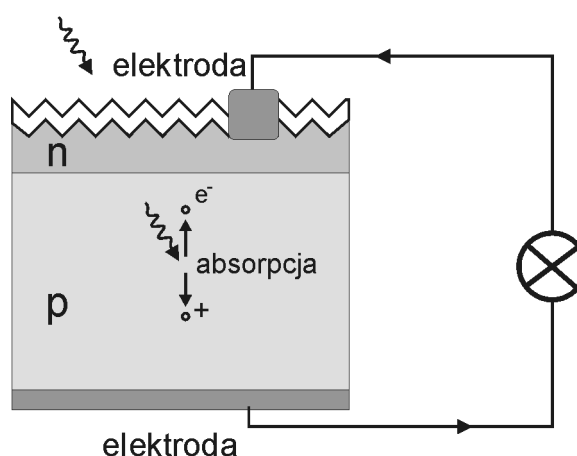


Fig. A3. Scheme of photovoltaic cell based on polycrystalline silicon.

photons generates electrons, which then diffuse towards the p-n junction. From this junction, they are collected by metal electrodes, placed in regular distances. The holes generated in absorption process in the p-type silicon travel towards flat metal electrode, mounted on the bottom side of the cell.

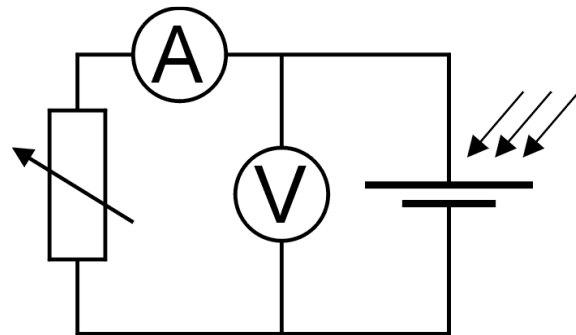
The efficiency of typical silicon photovoltaic cell is about 20%. Mass production of this type of solar panels makes them a serious alternative for other energy sources. In 2015, the production cost of silicon panels dropped below \$0.3 per watt. Solar panels are commonly applied in devices with low power demand, such as calculators. They are also used in places, in which access to other energy sources is limited. Power plants based on photovoltaic cells, so-called solar farms, are build in regions with high solar exposure. Solar panels also constitute the main power source for satellites. Despite significant decrease of cost of solar panels in recent years, it still remains the main barrier limiting their application.

Performing the exercise

Prior to the main part of the exercise, close the valves between the fuel tanks and the fuel cell. Then disconnect the leads between the photovoltaic panel and the electrolyzer. The plate of the photovoltaic panel should be adjusted so, that the panel is placed about 10 cm from the light source. The cells should be placed perpendicular to the light direction, or, if not possible, in the plane close to perpendicular.

Using a digital meter of light intensity, we measure the intensity at a point in the middle of first panel, and then we repeat the measurement for the second and third panel. We note the results.

Next, a circuit shown in Fig. A4 should be assembled. Connect the voltmeter to the leads of the photovoltaic cell. In parallel to that circuit connect branch containing serial connection of an adjustable resistive load and an ammeter.



Rys. A4 Circuit for evaluation of photovoltaic cell efficiency.

We begin the measurement by

measurement of an open cell voltage – we disconnect one of the wires which link the photovoltaic panel with the load, and then we note the voltage. Then the resistive load should be connected again, and the measurement of voltage and current should be repeated for a series of different values of the load, indicated by the tutor. About 20 seconds should pass between those measurements. For each measurement point we calculate power, as current multiplied by voltage.

We prepare the plot of current-voltage characteristics of the photovoltaic cell and the plot of power as a function of voltage. We estimate the point, for which a maximum of power has been obtained. For this point, we calculate the efficiency as the proportion of electrical power generated in the circuit, to the power of light which reaches the surface of a photovoltaic cell (expressed as the intensity of light I_p times the surface of the cell A):

$$\eta = \frac{U \cdot I}{I_p \cdot A} \quad (1)$$

This expression does not take into account the spectral sensitivity of the electronic meter, and the spectrum of the light source. The meter is based on semiconductor detectors, and therefore it has different sensitivity for different wavelengths.

Therefore, results measured for different sources such as LED lamps, halogen bulbs, infrared emitters and fluorescent bulbs may vary strongly.

Repeat the measurement using a different light source. Once again investigate the current-voltage characteristics of the photovoltaic cell and calculate the efficiency. After the measurements, investigate the spectrum of the light source using dedicated analyzer (ask the tutor for assistance). Compare the spectral plot of the light source with sensitivity curve of the detector. Discuss the obtained results, considering the nominal power of the light source and obtained efficiency of photovoltaic cell.

Review questions

1. Explain what are energy bands and describe the band structure of semiconductors, metals and insulators.
2. Describe the functioning of p-n semiconductor junction.
3. Describe the functioning of photovoltaic cell based on p-n junction.
4. Explain, how efficiency of the photovoltaic cell can be calculated basing on its current-voltage curve.
5. Explain, why the efficiency of the photovoltaic cell may depend upon the spectrum of the light source.

B. Study of hydrogen fuel production in an electrolyzer

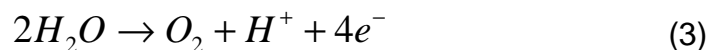
Electrolyzer

In the process of **electrolysis**, the chemical compound becomes dissociated into ions with opposite charges by application of a certain potential to the electrodes immersed in the material. For the water molecules, the electrolysis can be described by equation:



In practise, the potential necessary for this reaction is about 1.48V. The value needed for dissociation is raised by the enthalpy of creation of H₂ and O₂ molecules. A simple electrolyzer can be assembled using noble metal electrodes (gold or platinum) or stainless steel plates immersed in water. Pure water is however a poor electrical conductor, which requires application of voltage much higher than the value quoted above. Therefore, often water solutions of salts are used instead. This may cause further problems – some of the cations from dissociated salt may compete with hydrogen reduction, inhibiting production of hydrogen. Such an effect occurs if standard potential of the salt cation is greater than that of hydrogen. Similarly, inappropriate selection of anion may inhibit production of oxygen.

Modern electrolyzers are often equipped with separator (electrolyte) which conducts protons – so called **PEM (Proton Exchange Membrane)**. In this type of device the water is in contact with anode (electrode connected to positive pole of an external power source) – Fig. B1. The anode is made of noble metals, most frequently platinum or iridium oxide IrO₂, which enables catalytic reaction of decomposition of water into oxygen and two protons H⁺:



For the iridium oxide electrode, it is possible to obtain the throughput of the process of about 2mg for every cm² of the electrode. On the anode side, production of gaseous oxygen takes place. The protons obtained during electrolysis travel across the electrolyte towards the cathode. On the cathode, another catalytic reaction takes place, which produces gaseous hydrogen.

The electrolytes of PEM electrolyzers are based on **ionic conductors** with sufficiently high **protonic conductivity**. The examples of such materials, together with description of ionic transport process will be presented in next part, which describes the fuel cells. The design of the PEM electrolyzers is very similar to that of fuel cells.

Performing the exercise

The efficiency of the electrolyzer could be evaluated using a photovoltaic cell from the previous part as a power source. However, an independent voltage source will be more convenient for our purposes. Before connection of the electrolyzer to the power source, the voltage should be set to zero. Connect the voltmeter in parallel to the electrolyzer. The ammeter should be linked in series between the power source and the electrolyzer (Fig. B2).

We increase the voltage between 0 and 1V in steps of 0.2V, and then in the range between 1.0 to 2.0V in steps of 0.05V (please read the value from voltmeter in the circuit, not from the power source). For every step we note the current from the ammeter. At a certain voltage, the current will increase significantly, and gas production will take place. This is the threshold voltage needed for electrolysis reaction. Its value can be evaluated more accurately basing on the plot of current-voltage curve of the electrolyzer. Such a plot should contain two parts - one with gentle slope for low voltages, and the other one with a steep slope for voltages higher than the threshold voltage. If a line is drawn through the points on the steep part of the plot, the intersection of this line with the voltage axis gives the threshold value (Fig. B3).

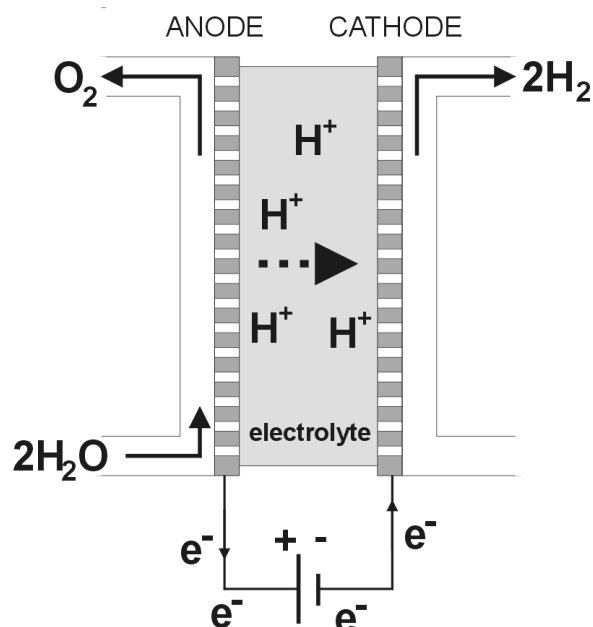


Fig. B1. The principle of operation of a PEM electrolyzer.

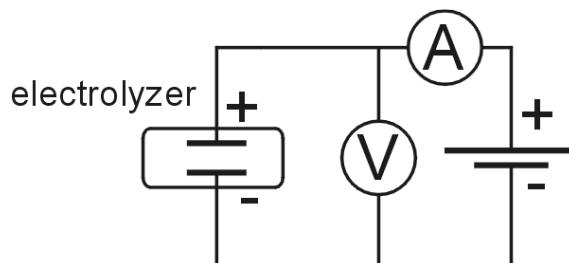


Fig. B2. Connection of the electrolyzer to the measuring circuit

Next, set the voltage higher than the threshold voltage, but lower than 2.2V. Note the levels of the gases in the tanks and the reading from ammeter. Repeat the measurements every 5 minutes. The efficiency of the electrolyzer can be calculated as a ratio of energy contained in the produced gas fuels, to the electrical energy consumed by the electrolyzer:

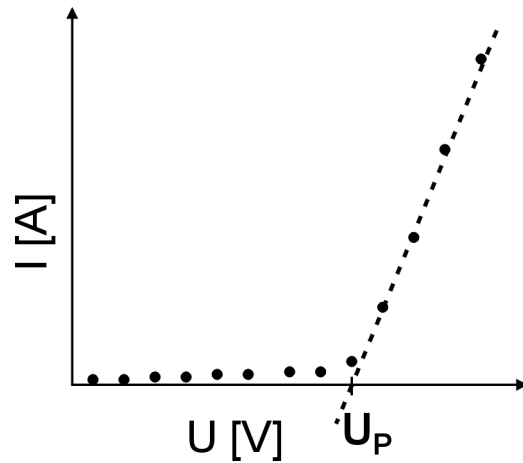


Fig. B3. Estimation of threshold voltage.

$$\eta = \frac{Q_s}{I \cdot U \cdot t} = \frac{V_{H_2} \cdot H}{I \cdot U \cdot t} \quad (4)$$

In our case, because the measurement consists of several data points, the efficiency can be calculated by linear fitting using least squares method. On the x axis we mark the values of total electrical energy consumed since the beginning of the measurement. On the y axis we mark the energy related to burning of hydrogen fuel contained in the tank. The efficiency can be then calculated from the slope of the fitted straight line. Calculate the uncertainty of the efficiency, basing on standard uncertainty of the slope, and uncertainty of each point.

The heat generated upon burning of 1m^3 hydrogen H_U equals 12.75 MJ. This value includes also the heat contained in vapor produced during synthesis of hydrogen and oxygen (condensation heat of water vapor) and is therefore often described as the upper value of hydrogen combustion. In cases in which the condensation heat cannot be recovered, so-called lower hydrogen combustion heat H_L equal 10.8 MJ should be applied.

The efficiency of the electrolyzer depends on the voltage applied to the device. At higher voltages, the unit produces more hydrogen and oxygen in the unit of time, but the efficiency calculated according to equation (4) is lower. In order to investigate this effect, the measurements should be repeated for other voltage above the threshold voltage. Ask the tutor for advice with proper selection of voltage value.

Review questions

1. Describe the physical background of electrolysis and explain the principles of operation of a PEM electrolyzer.
2. Explain the method of calculation of electrolyzer efficiency. Give the equation and shortly discuss each symbol used.
3. Explain the difference between upper and lower heat of combustion.

C. Investigation of electrochemical combustion of hydrogen in a fuel cell.

Fuel cell

Most fuel cells are based on reaction of fuel with oxygen or oxidizing agent. The process is similar to combustion, but proceeds without flame – and therefore is often described as **electrochemical combustion**. The energy gained from the reaction is directly converted to electrical energy. Fuel cells may work on gaseous hydrogen, but also on other fuels, such as earth gas, methane, methanol and alcohols.

The principles of operation of a fuel cell will be presented below for a device based on proton conducting electrolyte. The gaseous hydrogen reaches the electrode, made of dense mesh of catalytic material. In a catalytic reaction at the electrode, the molecules of hydrogen split into protons H^+ and pass the electrons to the electrode. This electrode obtains negative charge and becomes the anode. The protons travel across the electrolyte towards the cathode. This electrode is also made of a dense mesh, on which another catalytic reaction takes place – the oxygen molecules are converted into O^{2-} ions. This process requires electrons from the electrode. The potential difference which builds up between the two electrodes of a fuel cell can be used to drive the flow of electrons in an external circuit. When hydrogen ions reach the cathode, they react with oxygen ions and form water molecules H_2O . The energy gained in this reaction converts directly into work required to force the electron flow in an external circuit.

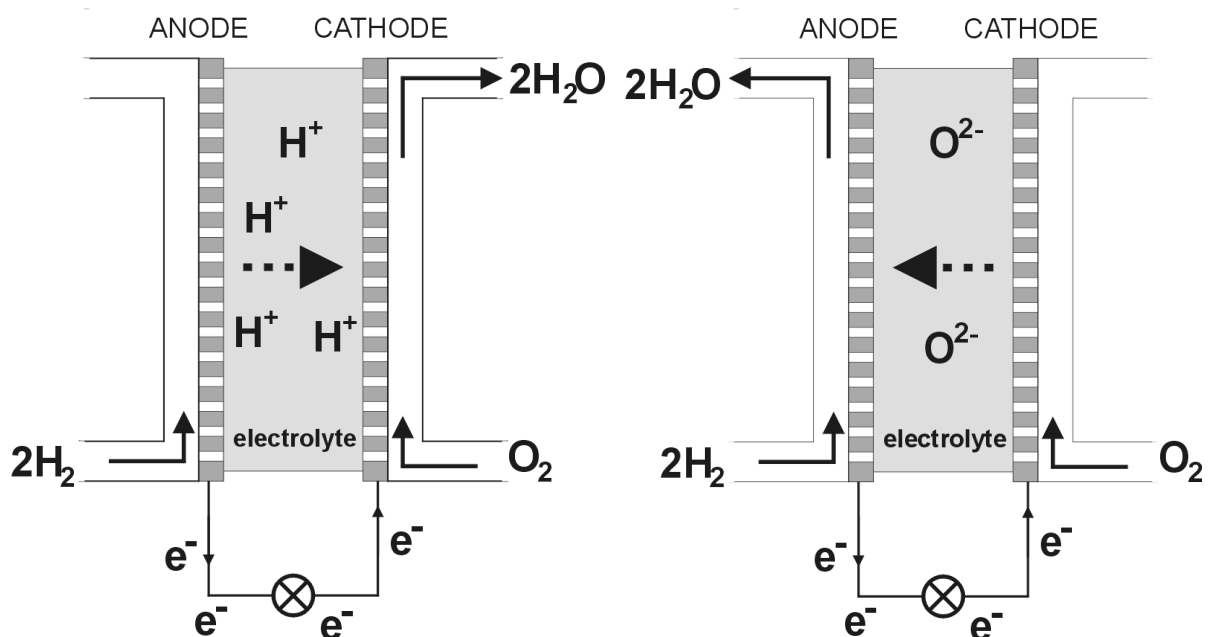


Fig. C1 Principles of operation of fuel cells: a) based on proton conductor, b) based

on oxygen conductor.

Proton-conducting electrolytes are often based on polymers. One of the leading manufacturers is duPont, which has patented **Nafion** - a sulfonated tetrafluoroethylene based fluoropolymer-copolymer (Fig. C2)

In this electrolyte, the charge carriers are protons related to the SO₃H group. The transport is based on hopping of these protons between neighboring groups. The potential barrier for each jump is related to breaking of bonds

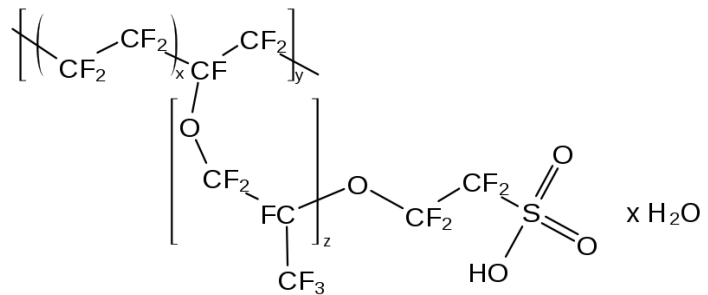


Fig. C2 The chemical formula of Nafion.

between the proton and the SO₃⁻ group. The higher the proton energy, the greater probability of successful jump. As the proton energy is related to the temperature, the **ionic conductivity** of the electrolyte rises with temperature. This dependence can be described, in simplified form, by **Arrhenius law**:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E_A}{k_B T}\right) \quad (5)$$

In the equation above E_A stands for energy required for jump to the next position, T is the temperature in Kelvin, and k_B stands for Boltzmann constant.

The jump to another position requires also that this position is free – in case of Nafion this requires presence of a SO₃⁻ group near SO₃H group. Therefore, the value of ionic conductivity strongly depends on structure of the material. The structure appropriate for high conductivity must first of all provide continuity of conduction paths between the electrodes. Otherwise, a fraction of charge carriers would become trapped in “dead ends” and would not contribute to the transport between the electrodes. The structure of Nafion contains hydrophobic groups (teflon) and hydrophilic groups (SO₃H). During the synthesis of the electrolyte, the hydrophilic groups self-organize into a three-dimensional channel structure, with the SO₃H groups directed inwards the channels. The channels are separated by hydrophobic fragments. Presence of polar molecules of water in the channels supports the transport of protons between subsequent SO₃H groups. Therefore, the ionic conductivity of “wet” Nafion is much higher than that of “dry” membrane. The optimum operating temperature for Nafion is about 80°C, as it provides a compromise between the energy required for jumps of protons between conducting sites, and water evaporation.

The concept of fuel cell design described above presents just one of many possibilities. Instead of a proton conductor, an oxygen ion conductor can be applied

as electrolyte. In this approach, the water is produced not on the cathode, but on the anode side. Other variants include electrolytes in which charge is transported by OH^- or CO_3^{2-} ions.

The efficiency of fuel cells is higher than that of traditional combustion engines, or gas turbines. The fuel cells based on hydrogen fuel do not emit exhaust fumes. Therefore they are often described as engines of the future, which can in a nearby future revolutionize the automotive and energetic industry. There are even fuel cells which can use gasified coal as a fuel, and therefore can provide an interesting alternative for countries like Poland, which possess large deposits of coal and traditions in mining that fuel.

The fuel cells are applied in cars, buses, smaller scale power plants and sea boats. The fuel cells were the main power source of Gemini space missions. In developing countries, fuel cells can be used to combust methane from fermentation processes or biological waste processing. The main barrier which limits their application is high cost of elements used for their production, especially electrodes. The cost of fuel cells is therefore much higher than that of combustion engines of comparable power.

Performing the exercise

The characteristics of the fuel cell can be studied, if the tank contains at least 30cm^3 of hydrogen gas. If the fuel level is lower, please produce hydrogen using electrolyzer (see part B). Connect circuit comprising voltmeter, ammeter and adjustable load to the leads of the fuel cell (Fig. C3).

Disconnect one of the wires which link the load with the rest of the circuit, and note the open voltage of the cell. Slightly open the valves between the hydrogen and oxygen tanks and the fuel cell. Wait till the open cell voltage reaches a steady value (small oscillations around a certain value are acceptable). To compensate the loss of hydrogen during experiment, the electrolyzer can be turned on.

Connect the adjustable load. Perform a series of current and voltage measurements for resistance values indicated by the tutor. During these measurements check frequently, if the open cell voltage is constant. Basing on the data, make a plot of current-

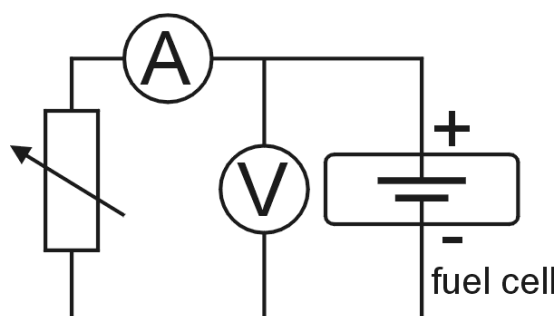


Fig. C3. Connection of the fuel cell to the measuring circuit.

voltage characteristics of the device. Next, make a plot of fuel cell power (defined as voltage times current), and check for which resistance the fuel cell reaches a maximum value.

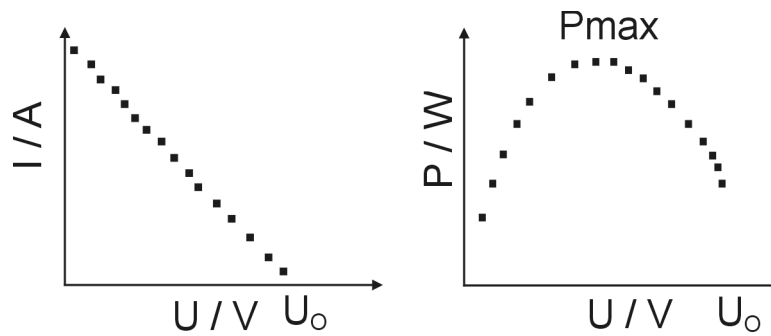


Fig. C4. Example of current/voltage curve of a fuel cell, and a plot of power as a function of voltage.

The efficiency of a cell can be defined as the ratio of work related to flow of current in the external circuit, to the energy gained from synthesis of hydrogen and oxygen:

$$\eta = \frac{I \cdot U \cdot t}{Q_s} = \frac{I \cdot U \cdot t}{V_{H_2} \cdot H} \quad (6)$$

Adjust the resistance of the load to the value, for which maximum power was obtained during the previous part. Then turn off the electrolyzer. Note the level of hydrogen in the tank. Every 5 minutes note this level, the voltage at the fuel cell and the current flowing through the circuit. The results are most reliable when the current and voltage are almost constant. If the voltage decreases significantly, repeat the series using higher value of resistance.

Basing on the obtained data, draw a plot with combustion heat of hydrogen on the x axis (the value of combustion heat H_L given in part B should be used), and the energy dissipated on the electrical load on the y axis. Remember that this plot should represent cumulative values (measured since beginning of the series). Next, fit a straight line to the points. The slope of this line represents the efficiency of the cell. Calculate the uncertainty of the efficiency, basing on standard uncertainty of the slope, and uncertainty of each point.

Review questions

1. Explain the principles of operation of a fuel cell. Draw a scheme of a fuel cell based on proton conductor and based on oxygen conductor, write electrode reactions.
2. Describe the factors, which influence the ionic conductivity of electrolyte, and its temperature dependence.

3. Explain, why the open cell voltage differs from voltage with connected resistive load. Explain how to calculate the internal resistance of the fuel cell basing on its current/voltage curve.
4. Describe the method for evaluation of fuel cell efficiency. Write the expression that quantity and explain symbols.

References

P. Tomczyk, Szanse i bariery rozwoju energetyki wodorowej, *Polityka Energetyczna* 12 (2009) 593

W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolity Stałe*, WNT 1995

J. Surygała, *Wodór jako paliwo*, WNT 2008