

## Cella a idrogeno PEM

### Scopo dell'esperimento

Verificare la prima legge di Faraday per l'elettrolisi dell'acqua e analizzare la trasformazione di energia elettrica in energia chimica (elettrolisi dell'acqua in un elettrolizzatore PEM) e di energia chimica di nuovo in energia elettrica (ricombinazione di idrogeno e ossigeno) in una cella PEM.

### Richiamo teorico

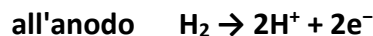
#### Cella a combustibile PEM

La cella a combustibile con membrana a scambio protonico sono note con l'acronimo PEM (dall'inglese Proton Exchange Membrane). Rispetto ad altri tipi di celle a combustibile hanno il vantaggio di essere leggere e poco ingombranti; la loro caratteristica peculiare è la possibilità di funzionare a bassi valori di temperatura (50-100 °C) e pressione (0,3 MPa), e l'utilizzo di una speciale membrana elettrolitica polimerica. Questa è una membrana semipermeabile, che deve essere permeabile ai protoni (ioni  $H^+$ ), ma impermeabile ai gas utilizzati e agli elettroni, dato che questo provocherebbe il cortocircuito della pila a combustibile. Inoltre, la membrana deve resistere all'ambiente riducente del catodo e a quello ossidante dell'anodo. Il materiale più comunemente usato per queste membrane semipermeabili è il Nafion, prodotto dalla DuPont, che è uno ionomero a base perfluorurata come il Teflon.

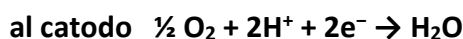
Le pile PEM funzionano tipicamente con idrogeno, ma si possono usare anche altri combustibili come il metanolo. In questo caso l'idrogeno è ottenuto da un'apparecchiatura di reforming direttamente accoppiata alla pila; in questo caso occorre anche purificare l'idrogeno dal monossido di carbonio (CO) inevitabilmente prodotto nella reazione di reforming.

Queste pile funzionano trasformando in energia elettrica l'energia chimica che viene liberata nella reazione elettrochimica tra idrogeno e ossigeno.

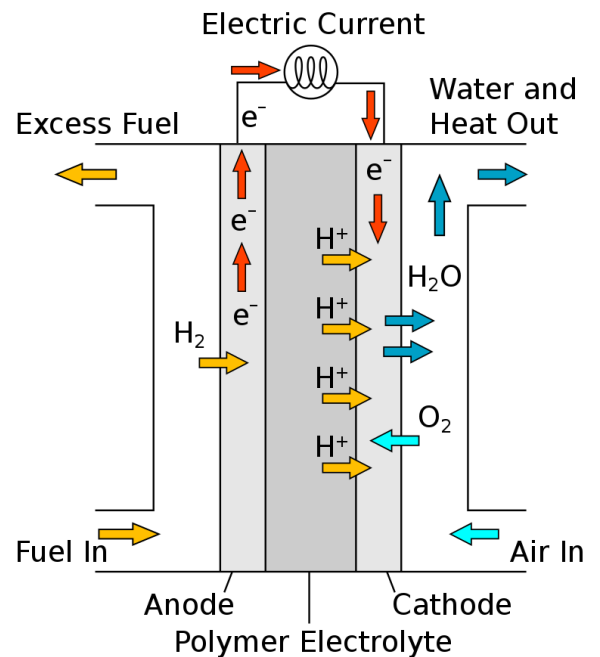
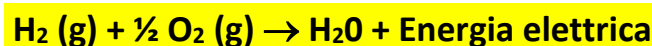
Un flusso di idrogeno viene fornito all'anodo, dove un catalizzatore provoca l'ossidazione dell'idrogeno generando protoni ed elettroni. La semireazione di ossidazione è:



I protoni formati attraversano la membrana polimerica verso il catodo. Gli elettroni viaggiano nel circuito elettrico esterno raggiungendo il catodo; così facendo si genera la corrente sviluppata dalla pila a combustibile. Nel frattempo viene fornito un flusso di ossigeno al catodo. Sul catodo le molecole di ossigeno per riduzione formano acqua reagendo con i protoni che hanno attraversato la membrana polimerica e con gli elettroni che arrivano dal circuito esterno. Anche la reazione dell'ossigeno richiede un apposito catalizzatore. La semireazione di riduzione è:



In definitiva la reazione globale che avviene è la ricombinazione di idrogeno e ossigeno con produzione di energia elettrica:

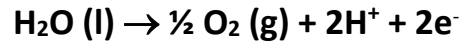


## Elettrolisi dell'acqua mediante elettrolizzatore PEM

In questo caso la cella funziona in modo inverso comportandosi come un elettrolizzatore PEM in grado di scindere l'acqua producendo idrogeno e ossigeno.

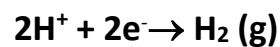
### Reazione anodica -> viene prodotto ossigeno gassoso

La semireazione che si svolge sul lato dell'anodo di un elettrolizzatore PEM è comunemente chiamata reazione di evoluzione dell'ossigeno (OER). Qui il reagente acqua allo stato liquido viene fornito al catalizzatore dove l'acqua fornita viene ossidata liberando protoni ( $H^+$ ), elettroni ( $e^-$ ) e producendo ossigeno gassoso:



### Reazione catodica -> viene prodotto idrogeno gassoso

La semireazione che avviene sul lato catodico di un elettrolizzatore PEM viene comunemente chiamata reazione di evoluzione dell'idrogeno (HER). Qui gli elettroni forniti dal generatore elettrico esterno si ricombinano con i protoni che attraversano la membrana selettiva dall'anodo verso il catodo, per produrre idrogeno gassoso:

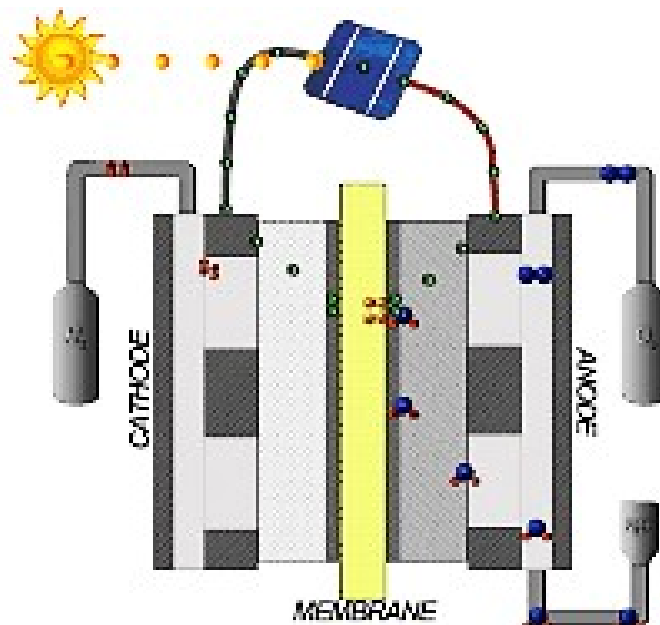


In definitiva la reazione globale che avviene è la scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno gassoso:



Si formerà un numero di moli di idrogeno doppio rispetto all'ossigeno e quindi un volume di idrogeno doppio del volume di ossigeno (in quanto secondo la legge dei gas perfetti il numero di moli e il volume sono in proporzionalità diretta  $\rightarrow PV = nRT$ ).

L'illustrazione seguente mostra una semplificazione del funzionamento dell'elettrolisi PEM. In questo caso l'elettrolizzatore è accoppiato ad un pannello solare per la produzione di idrogeno tuttavia il pannello solare potrebbe essere sostituito con qualsiasi fonte di elettricità.



## Prima legge di Faraday per l'elettrolisi

La massa della sostanza che viene prodotta in un dato intervallo di tempo presso un elettrodo è direttamente proporzionale alla carica elettrica che, nello stesso tempo, giunge a quell'elettrodo.

Per spiegare questa legge esprimiamo la massa  $m$  della sostanza prodotta all'elettrodo come:

$m = n M_A$ , dove  $M_A$  è la massa molare dell'elemento (per esempio per l'idrogeno  $H_2$  è  $M_A = 2 \text{ g/mol}$ ) e  $n$  è il numero di moli prodotte. Consideriamo poi  $n = N/N_A$ , dove  $N$  è il numero di ioni e  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  è il numero di Avogadro, quindi possiamo scrivere:  $m = N M_A / N_A$ .

Inoltre la carica di ciascun ione è  $q = ze$ , dove  $z$  è la valenza dello ione (per esempio al catodo giungono 2 ioni  $H^+$  quindi  $z = 2$ ) ed  $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  è il valore assoluto della carica dell'elettrone. Quindi la carica complessiva che giunge all'elettrodo è  $Q = N q = N z e$ .

Si può quindi scrivere il rapporto  $\frac{m}{Q} = \frac{N M_A}{N_A} \cdot \frac{1}{N z e}$

$$\rightarrow m = \frac{M_A}{z e N_A} Q = \text{cost} \cdot Q \text{ (Prima legge di Faraday)}$$

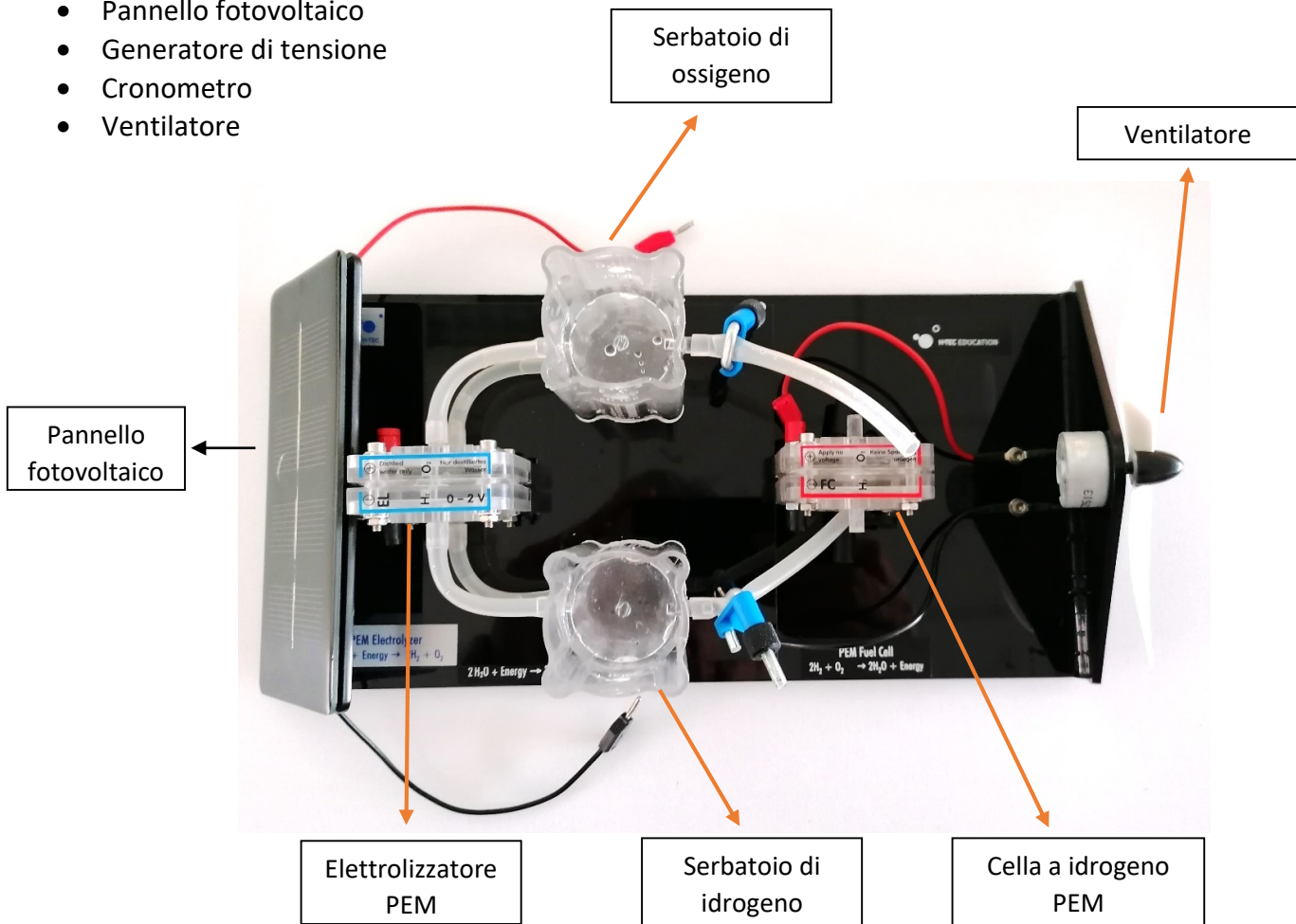
cioè la massa prodotta è direttamente proporzionale alla carica  $Q$  che giunge all'elettrodo.

Nel denominatore della costante di proporzionalità di tale legge compare la grandezza  $F = e N_A$ , detta **costante di Faraday** che corrisponde alla **carica elettrica posseduta da una mole di elettroni** ed ha il valore:

$$F = e N_A = 9,63 \cdot 10^4 \text{ C/mol}$$

## Materiali e strumenti

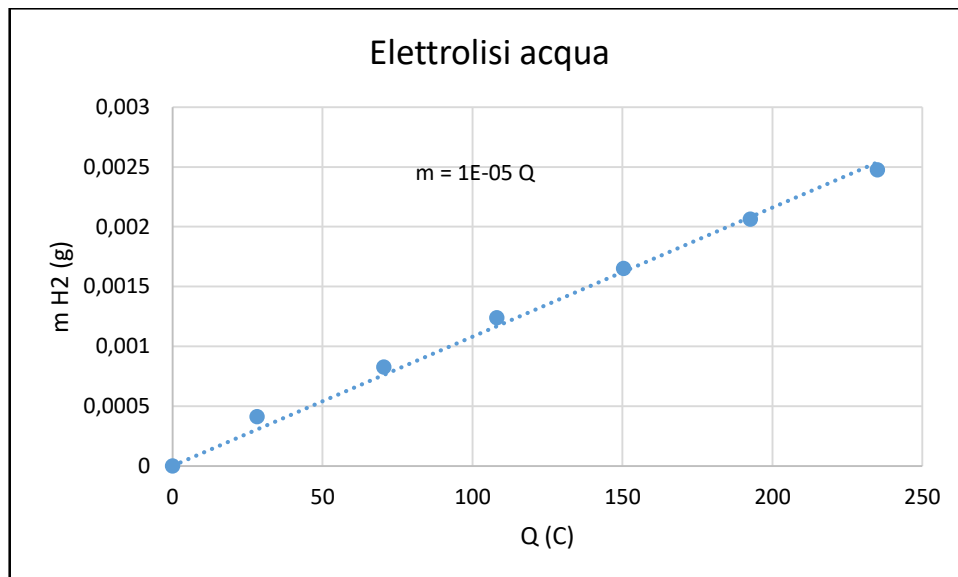
- Elettrolizzatore PEM
- Cella a combustibile PEM
- Sensore di tensione-corrente PASCO e interfaccia PASCO Xplorer GLX
- Lampada alogena
- Pannello fotovoltaico
- Generatore di tensione
- Cronometro
- Ventilatore



## Procedimento sperimentale ed analisi dati

### 1. Verifica della legge di Faraday per l'elettrolisi dell'acqua

- Staccare i tubi che collegano i serbatoi di H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> alla cella a combustibile PEM e chiuderli col rubinetto
- Riempire con acqua distillata i serbatoi di H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> fino alla linea tratteggiata.
- Aprire piano piano il rubinetto dei tubi per far salire a zero il livello dell'acqua distillata nei due serbatoi e poi chiudere il rubinetto.
- Collegare il generatore di tensione con l'elettrolizzatore PEM.
- Portare il generatore ad una differenza di potenziale di  $\Delta V = 2V$  e avviare il cronometro.
- Visualizzare sul display del generatore la corrente elettrica (i).
- Misurare gli istanti di tempo in cui il volume di idrogeno diventa uguale a 5, 10, 15, 20, 25 e 30 cm<sup>3</sup> (servirsi delle tacche riportate sul serbatoio graduato) ed annotare anche i corrispondenti volumi di ossigeno; poi spegnere il generatore e scollegarlo dall'elettrolizzatore PEM.
- Riportare in una tabella i valori misurati del volume di idrogeno, del volume di ossigeno e del tempo con le rispettive incertezze.
- Considerando che la densità dell'idrogeno a 25 °C è  $d(H_2) = 8,25 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ , costruire mediante il foglio elettronico Excel un grafico della massa dell'idrogeno in funzione della carica elettrica e fare un fit lineare del tipo  $m = \text{cost} \cdot Q$ .

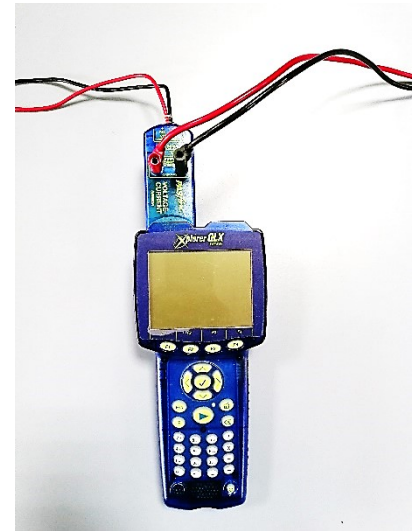


### 2. Produzione di energia elettrica mediante una cella a idrogeno PEM

- Dopo aver prodotto idrogeno e ossigeno mediante l'elettrolisi dell'acqua (esperimento precedente), collegare il ventilatore alla cella a combustibile PEM.
- Collegare i tubi dei serbatoi di H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> alla cella a combustibile PEM e aprire il rubinetto.
- Verificare che dopo un certo intervallo di tempo la cella PEM fa ricombinare l'idrogeno con l'ossigeno trasformando l'energia chimica in energia elettrica che fa muovere il ventilatore. Realizzare un breve video mediante lo smartphone.

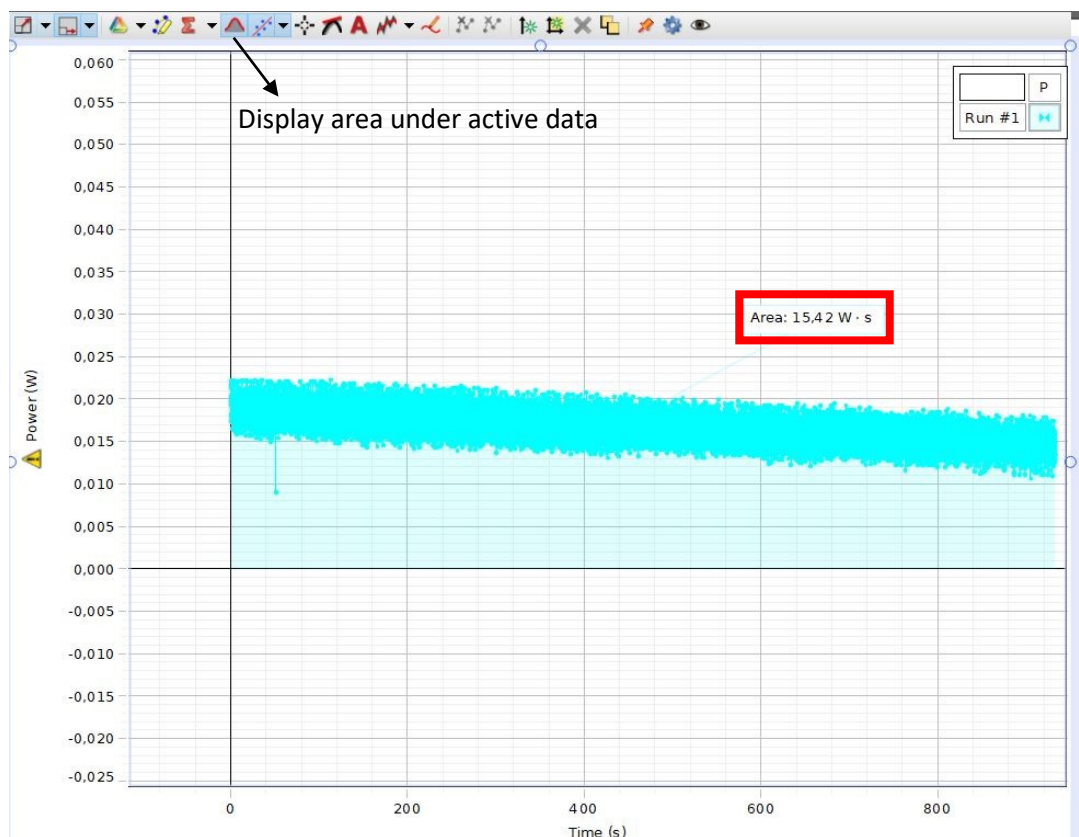
### 3. Rendimento del processo elettrolisi acqua-cella PEM

- Collegare il sensore di tensione-corrente della PASCO Scientific alla cella PEM, realizzando un circuito in cui la cella PEM è il generatore di tensione, che è in parallelo col voltmetro e in serie con il ventilatore e con l'amperometro.
- Collegare il sensore di tensione-corrente all'interfaccia Xplorer GLX (vedi figura a fianco) e quest'ultima al computer.
- Avviare il programma *Pasco Capstone* (tasto destro -> *Esegui come amministratore*) e aprire il file "Potenza elettrica-tempo" sul desktop.
- Avviare la misura premendo sul pulsante "Record" per misurare la potenza elettrica prodotta dalla cella PEM durante l'intervallo di tempo in cui consuma 5 cm<sup>3</sup> di idrogeno (servirsi delle tacche riportate sul serbatoio graduato per misurare la diminuzione del volume di idrogeno di 5 cm<sup>3</sup>).
- Determinare l'energia elettrica prodotta dalla cella PEM, calcolando l'area compresa sotto il grafico potenza-tempo, cliccando sul pulsante "Display area under active data" (vedi figura sotto). Il programma calcola il valore dell'area, che corrisponde all'energia elettrica, in accordo con la formula seguente:



$$W_{el} = \int_{t_1}^{t_2} P(t) dt$$

che esprime l'energia elettrica ( $W_{el}$ ) come l'integrale definito della potenza elettrica istantanea  $P(t)$  nell'intervallo di tempo tra gli istanti  $t_1$  e  $t_2$  (cioè l'area sotto il grafico).



- Per esempio nel grafico sopra si vede che l'energia elettrica prodotta dalla cella PEM consumando 5 cm<sup>3</sup> di idrogeno è  $W_{el} (PEM) = 15,42 \text{ W} \cdot \text{s} = 15,42 \text{ J}$

- Determinare quindi l'energia elettrica  $W_{el}$  (elettrolisi) media erogata dal generatore durante il processo di elettrolisi per produrre  $5 \text{ cm}^3$  di idrogeno:

$$W_{el}(\text{elettrolisi}) = \Delta V i \Delta t / 6$$

dove  $\Delta V$  e  $i$  sono rispettivamente la differenza di potenziale e la corrente del generatore durante l'elettrolisi), mentre  $\Delta t$  è l'intervallo di tempo necessario per produrre  $30 \text{ cm}^3$  di idrogeno, sempre durante la prima parte dell'esperimento

- Calcolare il valore percentuale del rendimento  $\eta$  del processo elettrolisi acqua-cella PEM, definito dalla relazione:

$$\eta = \frac{W_{el}(PEM)}{W_{el}(\text{elettrolisi})}$$

#### 4. Trasformazioni di energia: solare → elettrica → chimica → elettrica

- Lasciando i tubi dei serbatoi di  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  collegati alla cella a combustibile PEM col rubinetto aperto, esporre il pannello fotovoltaico alla luce del sole (o in alternativa illuminarlo con un faro alogeno)
- Collegare il pannello fotovoltaico all'elettrolizzatore PEM.
- Verificare che il ventilatore continui a muoversi (senza che il livello di idrogeno e ossigeno nei serbatoi si abbassi) realizzando le seguenti trasformazioni:  
energia solare → energia elettrica (mediante il pannello fotovoltaico)  
energia elettrica → produzione di idrogeno e ossigeno (elettrolisi dell'acqua mediante elettrolizzatore PEM)  
energia chimica → energia elettrica (ricombinazione di idrogeno e ossigeno in una cella a combustibile PEM)  
Realizzare un breve video mediante lo smartphone.

#### Conclusioni

- Discutere la verifica della prima legge di Faraday per l'elettrolisi dell'acqua e dal fit lineare del grafico massa-carica determinare il valore della costante di Faraday e confrontarlo con quello teorico.
- Verificare che il volume di ossigeno prodotto è in ogni istante circa la metà di quello di idrogeno in accordo con la reazione di elettrolisi dell'acqua e la legge dei gas ideali.
- Discutere il rendimento del processo elettrolisi acqua-cella PEM e le trasformazioni di energia realizzate nell'ultima parte dell'esperimento, con particolare riguardo alle loro applicazioni nei veicoli ad idrogeno verde.