



Fundusze Europejskie  
Wiedza Edukacja Rozwój

Unia Europejska  
Europejski Fundusz Społeczny



LABORATORIUM EkoEnergii

# INSTRUKCJA LABORATORYJNA 2-OP BADANIE ELEKTROLIZERA I OGNIWA PALIWOWEGO



## 1. Cel i zakres ćwiczenia

Ćwiczenie ma na celu zapoznanie studentów z następującymi zagadnieniami:

- Pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej elektrolizera.
- Pierwsze i drugie prawo Faradaya dla elektrolizera.
- Pomiar charakterystyki prądowo-napięciowej ogniwa paliwowego.
- Pierwsze prawo Faradaya dla ogniwa paliwowego.
- Określenie wydajności Faradaya oraz wydajności energetycznej dla elektrolizera oraz ogniwa paliwowego.
- Określenie parametrów pracy ogniwa w połączeniu szeregowym oraz równoległym.



## 1. Tematyka ćwiczenia

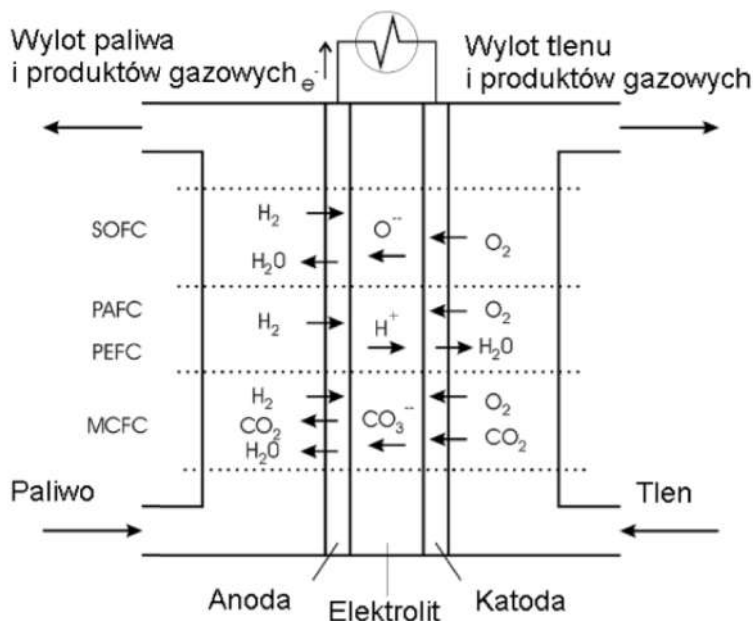
Ogniwo paliwowe składa się z dwóch elektrod, anody i katody, przedzielonych warstwą elektrolitu. To, jaki rodzaj elektrolitu zastosowano, definiuje typ ogniwa. Jak wynika z Tabeli 1, poszczególne rodzaje ogniw paliwowych znacząco różnią się między sobą pod względem temperatury pracy oraz sprawności.

Tab. 1. Typy ogniw paliwowych oraz ich parametry [na podstawie: 1, 2]

Typ ogniwa paliwowego	Z membraną polimerową (PEMFC)	Alkaliczne (AFC)	Z kwasem fosforowym (PAFC)	Ze stopionymi węglanami (MCFC)	Z zestalonym elektrolitem tlenkowym (SOFC)
<b>Elektrolit</b>	Membrana polimerowa	Roztwór wodorotlenku potasu (KOH)	Stężony kwas fosforowy ( $H_3PO_4$ )	Mieszanka węglanów alkalicznych (Li, K, Na)	Nieporowaty stały tlenek metalu, najczęściej cyrkonu ( $ZrO_2$ ) stabilizowany tlenkiem itru ( $Y_2O_3$ )
<b>Nośnik ładunku</b>	Jony tlenu	Jony węglanu	Jonu wodoru	Jony wodorotlenku	Jony wodoru
<b>Paliwo</b>	Wodór	Wodór, hydrazyna $N_2H_4$ , metan	Czysty wodór, gaz ziemny, metanol, biogaz, paliwo poddane reformingowi zewnętrznemu	Gaz ziemny, metanol, biogaz, paliwo poddane reformingowi wewnętrznemu lub zewnętrznemu	Gaz ziemny, biogaz, paliwo poddane reformingowi wewnętrznemu lub zewnętrznemu
<b>Katalizator</b>	Platyna	Platyna	Platyna	Nikiel	Metatynian wapnia
<b>Temperatura pracy</b>	od pokojowej do $80^\circ C$	od pokojowej do $90^\circ C$	$160 - 220^\circ C$	$620 - 660^\circ C$	$800 - 1000^\circ C$
<b>Sprawność</b>	40 – 60 %	60 – 70 %	55 %	65 %	60 – 65 %
<b>Moc istniejących instalacji</b>	do 250 kW	5 – 100 kW	do 10 MW	50 kW – 3 MW	1 – 250 kW
<b>Zastosowania</b>	Transport, UPS-y, zasilacze przenośne	Zasilacze przenośne, transport, instalacje kosmiczne i wojskowe	Generacja rozproszona, kogeneracja	Generacja rozproszona, kogeneracja	Generacja rozproszona, kogeneracja
<b>Zalety</b>	Niska temperatura pracy, krótki czas rozruchu, duża gęstość energii, brak materiałów korodujących	Duża gęstość energii	Wysoka sprawność w kogeneracji	Wysoka temperatura umożliwiająca pracę w kogeneracji	Wysoka temperatura umożliwiająca pracę w kogeneracji
<b>Wady</b>	Drogi katalizator	Drogi katalizator, wrażliwość na CO i $CO_2$	Drogi katalizator, elektrolit o właściwościach silnie korodujących	Elektrolit o właściwościach korodujących	Długi czas rozruchu



Na Rysunku 1 przedstawiono budowę ogniwa paliwowego, z uwzględnieniem gazów występujących na anodzie i katodzie w zależności od jego rodzaju. Gazy są transportowane do elektrod za pomocą kanałów zamontowanych na płycie ogniwa. W momencie ich połączenia, na przykład wodoru z tlenem w ogniwie PEMFC, powstaje energia elektryczna, ciepło i woda.

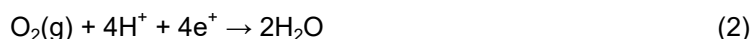


Rys. 1. Budowa ogniwa paliwowego oraz gazy reakcyjne stosowane dla różnych typów ogniw [3]

Ogólna zasada działania ogniwa paliwowego zostanie omówiona na przykładzie ogniwa PEMFC, którego gazami reakcyjnymi są wodór oraz tlen.

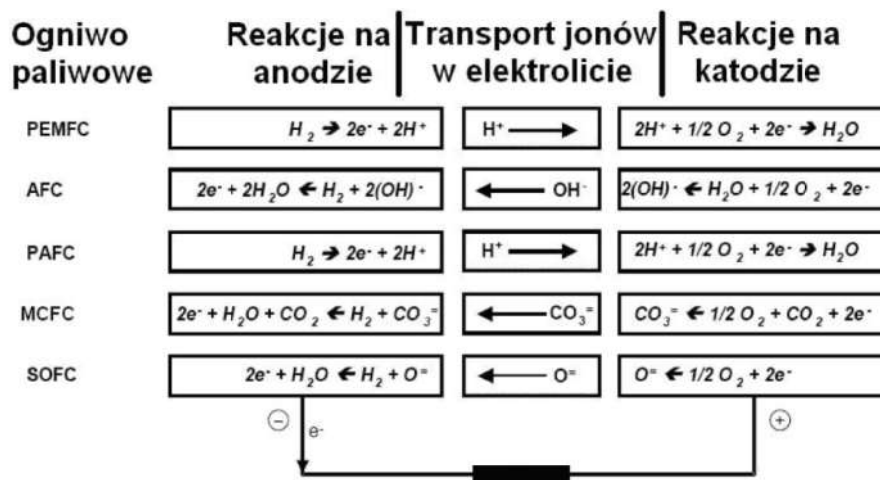
Wodór potrzebny do zasilenia ogniwa paliwowego uzyskuje się w drodze elektrolizy wody. Z chwilą przyłożenia zewnętrznego napięcia cząsteczki wody utleniają się na anodzie do cząsteczek tlenu oraz protonów, zaś elektrony uwalniają się. Następnie protony przechodzą przez membranę polimerową w kierunku katody, a elektrony płyną przez źródło zasilania. Na katodzie następuje połączenie się jonów wodoru z elektronami i powstaje wodór.

Reakcję zachodzącą na anodzie opisuje równanie (1), a na katodzie – równanie (2) [2]:



Jak można wywnioskować na podstawie powyższych reakcji, na anodzie elektrolizera powstanie gazowy tlen, a na katodzie gazowy wodór.

Na Rysunku 2 przedstawiono zestawienie reakcji na elektrodach oraz transportu jonów w elektrolicie dla wszystkich ogniw paliwowych. Warto zauważyć, iż jony wodoru nie są jedynymi nośnikami ładunku, dla ogniw wysokotemperaturowych, czyli SOFC i MCFC są to bowiem odpowiednio jony tlenu i węgla [2].



Rys. 2. Schemat elektryczny ogniw paliwowych wraz z zachodzącymi w nim reakcjami chemicznymi na elektrodach oraz transportem jonów w elektrolicie [1]

### Ogniwa węglowe (Direct Carbon Fuel Cell)

Podstawowa struktura ogniw paliwowych zasilanych bezpośrednio węglem jest identyczna z innymi ogniwami paliwowymi opisanymi w tym rozdziale. Jedyną różnicą jest to, że zamiast zasilać ogniwo strumieniem gazu lub ciekłego paliwa, komora anodowa jest zasilana paliwem stałym, które reaguje tworząc gazowy produkt. Aby ogniwo paliwowe działało z maksymalną wydajnością reakcja w ogniwie musi przebiegać zgodnie z równaniem:



przy czym reakcje półokwowe to:

na katodzie:



na anodzie:



Kluczowymi cechami DCFC, w odróżnieniu od innych ogniw paliwowych i technologii wytwarzania energii, są:

- praca w wysokich temperaturach (500-900°C) i przekształcanie energii chemicznej ze stałego węgla bezpośrednio w energię elektryczną poprzez bezpośrednie utlenianie elektrochemiczne.

- zużycie paliwa może wynosić prawie 100%, ponieważ gazy zasilające i gazowe produkty są odrębnymi fazami, a zatem można je łatwo rozdzielić.

- wydajność teoretyczna jest wysoka, około 100%.

- produktem ubocznym jest czysty CO<sub>2</sub>, który nie wymaga oczyszczania i można go bezpośrednio sekwestrować, unikając kar związanych z emisjami.

- system zasilania paliwem stałym może być bardziej złożony w porównaniu do systemów ogniw paliwowych zasilanych gazem lub płynem.



**Fundusze Europejskie**  
Wiedza Edukacja Rozwój

**Unia Europejska**  
Europejski Fundusz Społeczny



Ogniwa paliwowe na węgiel pracują na szerokiej gamie paliw, w tym na czystym węglu, ciekłych paliwach węglowodorowych, biomasie i odpadach organicznych. Niektóre z tych paliw zostały użyte bezpośrednio w ogniwie paliwowym przy bardzo niewielkiej obróbce wstępnej, podczas gdy inne zostały mocno przetworzone i oczyszczone, aby uzyskać paliwo, które jest jakościowo zbliżone do czystego węgla.

Rozwój węglowych ogniw paliwowych do etapu komercjalizacji jest w dużej mierze ograniczony przez kilka kluczowych problemów technicznych:

1. Niska gęstość mocy.
2. Wysokie wskaźniki degradacji i korozji elementów ogniw.
3. Układ zasilania paliwem - układ doprowadzający paliwo do anody.
4. Zwiększenie skali technologii do systemów kW i większych
5. Ustanowienie wymagań przetwarzania paliwa w celu wytworzenia taniego paliwa.

### **Biologiczne ogniwa paliwowe**

Mikroorganizmy można wykorzystywać na cztery sposoby do wytwarzania energii elektrycznej:

(I) Mikroorganizmy mogą wytwarzać substancje aktywne elektrochemicznie poprzez fermentację lub metabolizm. Paliwo jest wytwarzane w oddzielnych reaktorach i transportowane do konwencjonalnego ogniwa paliwowego. W tej konfiguracji bioreaktor jest oddzielony od ogniwa paliwowego.

(II) Proces fermentacji mikrobiologicznej przebiega bezpośrednio w anodowej części ogniwa paliwowego.

(III) Mediatorzy przenoszące elektrony przenoszą elektrony między mikrobiologicznym układem biokatalitycznym, a elektrodą. Cząsteczki mediatora przyjmują elektrony z biologicznego łańcucha transportu elektronów i transportują je do anody ogniwa paliwowego.

(IV) W czwartej konfiguracji bakteria redukująca metale, mająca cytochromy w swojej błonie zewnętrznej i zdolność do komunikowania się elektrycznie z powierzchnią elektrody co skutkuje powstaniem biologicznego ogniwa paliwowego bez mediatora.

Biologiczne ogniwa paliwowe dzielą się na dwie kategorie, mianowicie mikrobiologiczne ogniwa paliwowe i enzymatyczne ogniwa paliwowe. Głównym problemem jest sprzężenie elektryczne biologicznego komponentu układu z elektrodami ogniw paliwowych. Przez wykorzystanie kompletnych szlaków metabolicznych zawierających wiele enzymów w żywych komórkach, mikrobiologiczne ogniwa paliwowe mają długi okres trwania i mogą wykorzystywać złożone biopaliwa. Biorąc pod uwagę zalety i wady mikrobiologicznych i enzymatycznych ogniw paliwowych, badacze pracują nad hybrydowymi ogniwami paliwowymi o podwójnych ogniwach, w których komórki po rozerwaniu i odsłonięciu enzymów, zostaną wykorzystane wraz z mediatorem do wytworzenia mocy. Choć biologiczne ogniwa paliwowe są w powijakach, perspektywy ich zastosowań wyglądają atrakcyjnie, szczególnie w robotyce.



### I prawo elektrolizy Faradaya

Masa substancji wydzielonej na elektrodzie podczas elektrolizy jest proporcjonalna do wielkości ładunku elektrycznego, który przepłynął przez elektrolit zgodnie ze wzorem:

$$m = k \cdot I \cdot t \quad (1)$$

gdzie równoważnik chemiczny to:

$$k = \frac{M}{n \cdot F} \quad (2)$$

m – masa wydzielona na elektrodzie [g],

I – natężenie prądu przepływającego podczas elektrolizy [A],

t – czas trwania elektrolizy [s],

M – masa molowa wydzielonego jonu [g/mol],

n – liczba elektronów wymienionych podczas elektrolizy,

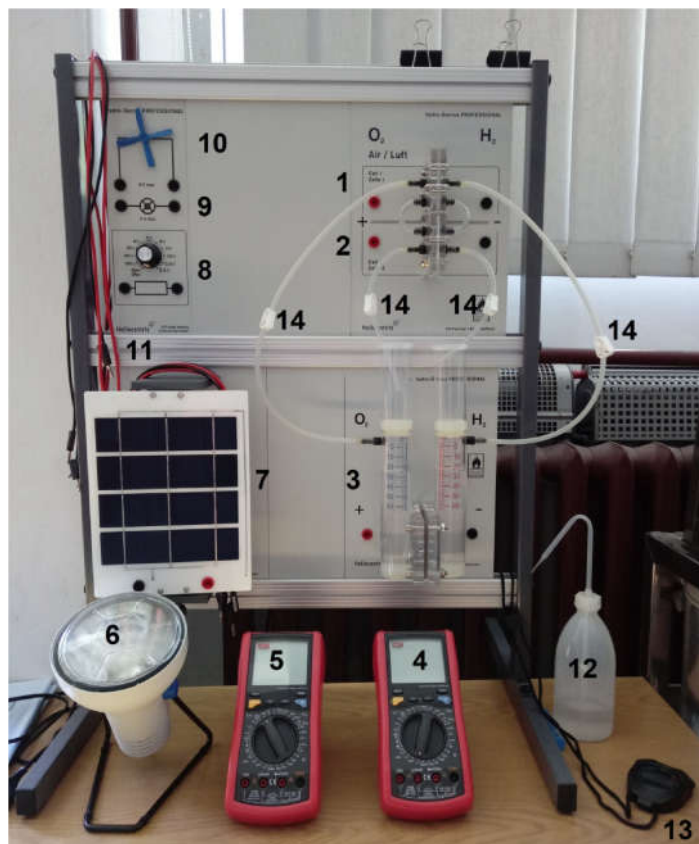
F – stała Faraday'a [C/mol].

### Zestaw eksperymentów do wykonania w ramach ćwiczenia

- A. Wykreślenie charakterystyki prądowo-napięciowej, obliczenie pierwszego i drugiego prawa Faradaya oraz porównanie wydajności energetycznej z wydajnością Faraday'a dla elektrolizera.
- B. Wykreślenie charakterystyki prądowo-napięciowej, obliczenie pierwszego prawa Faradaya oraz porównanie wydajności energetycznej z wydajnością Faraday'a dla pojedynczego ogniwa paliwowego.
- C. Wykreślenie charakterystyki prądowo-napięciowej, obliczenie pierwszego prawa Faradaya oraz porównanie wydajności energetycznej z wydajnością Faraday'a dla dwóch ogniw paliwowych połączonych szeregowo.
- D. Wykreślenie charakterystyki prądowo-napięciowej, obliczenie pierwszego prawa Faradaya oraz porównanie wydajności energetycznej z wydajnością Faraday'a dla dwóch ogniw paliwowych połączonych równolegle.

#### 1. Opis stanowiska

Stanowisko badawcze składa się z następujących elementów (Rysunek 3): dwóch ogniw paliwowych (1, 2), elektrolizera (3), amperomierza (4), woltomierza (5), lampy żarowej 120 W (6), modułu solarnego (7), rezystora szeregowego z regulacją przy pomocy pokrętki (8), lampki żarowej (9), silnika elektrycznego ze śmigłem (10), przewodów laboratoryjnych (11), tryskawki z wodą destylowaną (12), stopera (13), wężyków łączeniowych z klipsami (14). Dane techniczne modułu solarnego, elektrolizera, ogniwa paliwowego i modułu obciążenia podano odpowiednio w Tabeli 2.



Rys. 3. Budowa stanowiska laboratoryjnego z ogniwami paliwowymi

Tab. 2. Dane techniczne poszczególnych elementów stanowiska badawczego

<b>Moduł solarny (w warunkach STC)</b>	
Wymiary (szer. x wys. x głęb.)	200 mm x 297 mm x 100 mm
Napięcie obwodu otwartego	2,2 V
Prąd zwarcia	1200 mA
Napięcie w punkcie mocy maksymalnej	1,8 V
Prąd w punkcie mocy maksymalnej	1000 mA
Moc w punkcie mocy maksymalnej	1,8 W
<b>Elektrolizer</b>	
Wymiary (szer. x wys. x głęb.)	200 mm x 310 mm x 110 mm
Powierzchnia membrany	25 cm <sup>2</sup>
Zużycie wody utlenionej	1 ml/3 h dla prądu elektrolizy 1000 mA
Ilość wody transportowana z części tlenowej do części wodorowej	2 ml/3 h dla prądu elektrolizy 1000 mA
Napięcie pracy ciągłej	1,4 – 1,8 V
Napięcie krótkotrwałego obciążenia szczytowego	2,0 V
Prąd	0 – 400 mA
Produkcja wodoru	Maksymalnie 28 ml/min





<b>Dwu-ogniowe ogniwo paliwowe</b>	
Wymiary (szer. x wys. x głęb.)	200 mm x 297 mm x 90 mm
Powierzchnia membrany	2 x 10 cm <sup>2</sup>
Napięcie przy połączeniu szeregowym	0,8 – 2,0 V
Napięcie przy połączeniu równoległym	0,4 – 1,0 V
Prąd przy połączeniu równoległym	Maksymalnie 4000 mA
Zużycie wodoru	Maksymalnie 28 ml/min przy prądzie 4000 mA
<b>Moduł obciążenia</b>	
Wymiary (szer. x wys. x głęb.)	200 mm x 297 mm x 100 mm
Napięcie pracy silnika	0,2 – 3 V
Prąd silnika	10 – 50 mA
Napięcie pracy lampy żarówkowej	1,5 – 3 V
Możliwe nastawy rezystancji	0,3 / 0,5 / 1 / 2 / 3 / 5 / 10 / 20 / 50 / 100 Ω
Maksymalne obciążenie rezystorów	0,3 Ω: 4 W 0,5 – 1 Ω: 2,5 W 2 – 5 Ω: 1 W 10 – 20 Ω: 0,5 W 50 – 100 Ω: 0,2 W

**Uwaga: prąd elektrolizera nie może przekroczyć 4 A, a napięcie 2 V DC. W przeciwnym razie elektrolizer może ulec zniszczeniu.**

Należy zwrócić uwagę na właściwe przyłączenie źródła prądu, czyli połączenie dodatniego przyłącza źródła prądu z dodatnim przyłączem elektrolizera i ujemnego przyłącza źródła prądu z ujemnym przyłączem elektrolizera. Ogniwo paliwowe będzie pracować z maksymalną mocą około 10 minut od uruchomienia elektrolizera.

**Uwaga: wodór wraz z tlenem tworzy mieszkankę wybuchową, dlatego ćwiczenia należy wykonywać krok po kroku, według niniejszej instrukcji. W razie wątpliwości należy poprosić o pomoc prowadzącego.**

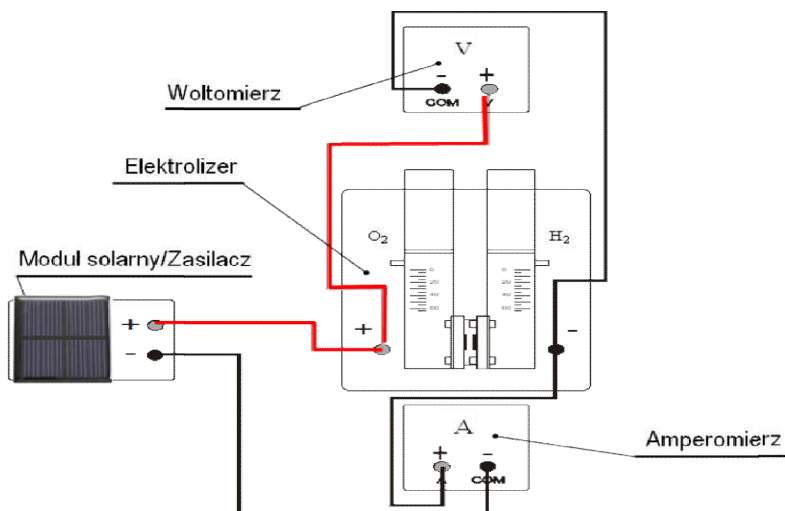
## 2. Przebieg ćwiczenia

**A. Wykreślenie charakterystyki prądowo-napięciowej, obliczenie pierwszego i drugiego prawa Faradaya oraz porównanie wydajności energetycznej z wydajnością Faradaya dla elektrolizera**

### Charakterystyka prądowo-napięciowa elektrolizera

Pomiar dla zakresu małych natężeń wykonać na podstawie układu pomiarowego zmontowanego według schematu z Rysunku 4. Poziom wody destylowanej powinien być w granicach 0 – 20 ml po stronie O<sub>2</sub> i 20 – 40 ml po stronie H<sub>2</sub>. Lampę żarową 120 W należy podłączyć dopiero po sprawdzeniu wszystkich połączeń przez prowadzącego.





Rys. 4. Schemat podłączenia do wykonania pomiaru charakterystyki prądowo-napięciowej elektrolizera

Natężenie oświetlenia zmieniać przez odpowiednie ustawienie lampy żarowej względem modułu solarnego – poprzez obrót modułu dookoła jego osi pionowej. Należy ustawiać różne wartości natężenia prądu, zaczynając od małych wartości od około 30 mA i stopniowo zwiększając do około 500 mA. Zebrać 10 wartości napięcia i natężenia dla tego zakresu.

Następnie należy zamieć lampę żarową i moduł słoneczny zasilaczem elektrycznym i zmierzyć 10 wartości napięcia i natężenia w zakresie wyższych wartości prądu, aż do 3 A. Po zakończeniu pomiarów odłączyć lampę od zasilania.

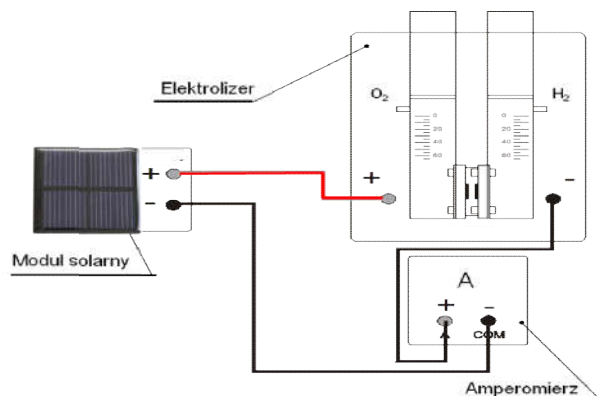
Razem należy zebrać więc 20 pomiarów napięcia i natężenia – dla niskich i wysokich wartości natężenia (Tabela 3). Wykreślić charakterystykę prądowo-napięciową dla elektrolizera oraz skomentować otrzymane wyniki. Podać punkt startu elektrolizy.

Tab. 3. Tabela pomiarów wyznaczania charakterystyki prądowo-napięciowej elektrolizera

Pomiar	Natężenie [A]	Napięcie [V]	Pomiar	Natężenie [A]	Napięcie [V]
1			10		
2			...		
3					
4					
5					
6					
7					
8					
9					

### Prawa Faradaya

Zestawić układ pomiarowy według schematu z Rysunku 5. Poziom wody destylowanej w obu cylindrach powinien być na poziomie 0 ml. Przed wykonaniem pomiarów szczelnie zamknąć zacisk na wężyku przyłączonym do zbiornika na wodór. Lampę żarową 120 W należy podłączyć dopiero po sprawdzeniu wszystkich połączeń przez prowadzącego.

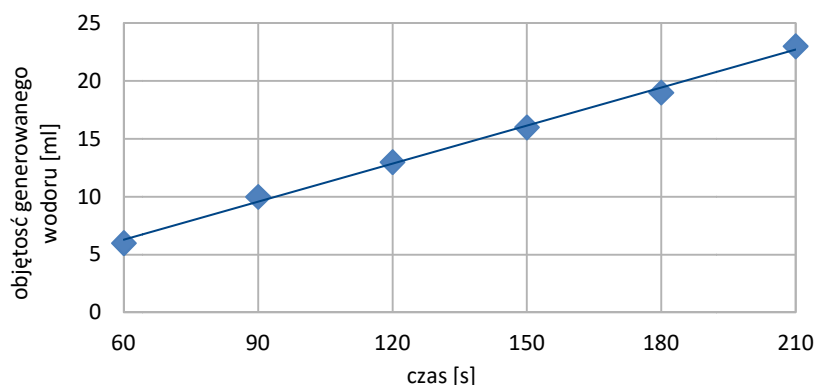


Rys. 5. Schemat podłączenia do wykonania pomiaru ilości produkowanego wodoru

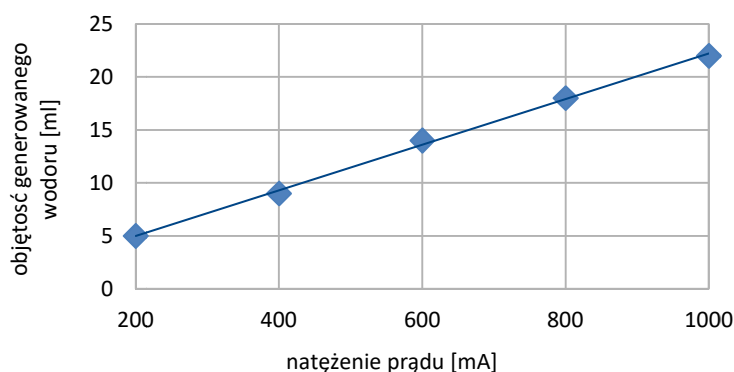
Ustawić moduł solarny tak, aby produkował stałą wartość natężenia prądu,  $I=850$  mA, i dokonać pomiaru ilości wodoru generowanej w różnych odstępach czasu, od 60 s do 150 s, w 30 s odstępach (Tabela 4). Otrzymane wyniki przedstawić na wykresie zależności objętości produkowanego wodoru od czasu (Rysunek 6) oraz na wykresie zależności objętości produkowanego wodoru od natężenia prądu w stałym czasie (Rysunek 7). Skomentować oba otrzymane wykresy. Korzystając z pierwszego prawa Faradaya, zbadać relację między ilością uwolnionego wodoru i przeniesionego ładunku. Przeanalizować drugie prawo Faradaya.

Tab. 4. Tabela pomiarów do wyznaczenia wykresu objętości produkowanego wodoru  $V_{H_2}$  od czasu przy stałym natężeniu prądu

Czas [s]	Napięcie [V]	$V_{H_2}$ [ml]
60		
90		
120		
150		



Rys. 6. Przykładowa zależność generacji wodoru od czasu przy stałym natężeniu prądu 850 mA



Rys. 7. Przykładowa zależność generacji wodoru od natężenia prądu przy stałym czasie 180 s

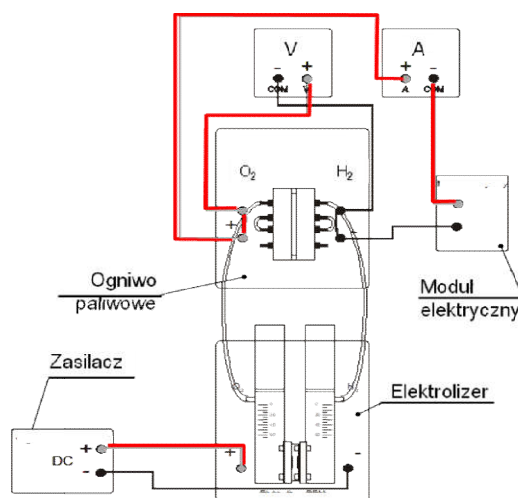
Wykres  $V_{H_2}(t)$  wskazuje na istnienie proporcjonalnej zależności ilości uwolnionego wodoru od upływu czasu. Z kolei wykres  $V_{H_2}(I)$  ilustruje relację proporcjonalności pomiędzy ilością uwolnionego wodoru a prądem. W związku z tym objętość produkowanego wodoru jest proporcjonalna do iloczynu czasu oraz natężenia prądu.

Obliczyć w oparciu o prawo Faradaya ilości gazu, które powinny wydzielić się w procesie elektrolizy na poszczególnych wartości natężenia prądu i czasu prowadzenia elektrolizy. Wyniki obliczeń porównać z objętościami otrzymanymi w toku eksperymentu.

**B. Wykreślenie charakterystyki prądowo-napięciowej, obliczenie pierwszego prawa Faradaya oraz porównanie wydajności energetycznej z wydajnością Faradaya dla dwóch ogniw paliwowych połączonych szeregowo i równoległe.**

#### Charakterystyka prądowo-napięciowa

Zestawić układ pomiarowy według schematu z Rysunku 8. Poziom wody destylowanej powinien być w granicach 10ml po stronie  $O_2$  i  $H_2$ . Zasilacz należy podłączyć dopiero po sprawdzeniu wszystkich połączeń przez prowadzącego.



Rys. 8. Schemat podłączenia do wykonania pomiaru charakterystyki ogniw paliwowych połączonych równoległe

Zmieniając opór w całym jego przedziale od  $0 \Omega$  do  $100 \Omega$ , zebrać 20 pomiarów napięcia i natężenia (Tabela 5). Po zakończeniu pomiarów odłączyć zasilacz. Wykreślić charakterystykę

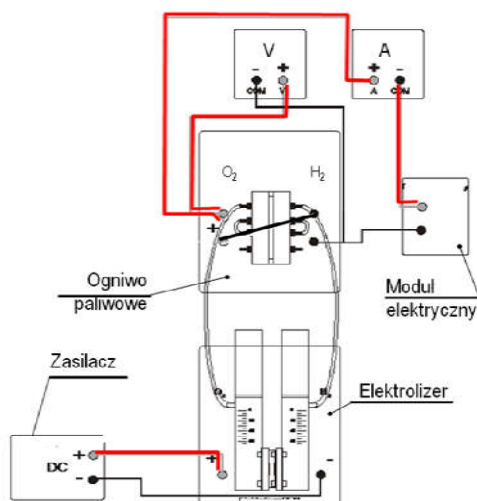


prądowo-napięciową dla dwóch ogniw paliwowych połączonych równolegle oraz skomentować otrzymane wyniki.

Tab. 5. Tabela pomiarów wyznaczania charakterystyki prądowo-napięciowej dwóch ogniw połączonych równolegle

Pomiar	Natężenie [A]	Napięcie [V]	Pomiar	Natężenie [A]	Napięcie [V]
1			6		
2			...		
3					
4					
5					

Zestawić układ pomiarowy według schematu z Rysunku 9. Poziom wody destylowanej powinien być w granicach 10 po stronie  $O_2$  i  $H_2$ . Zasilacz należy podłączyć dopiero po sprawdzeniu wszystkich połączeń przez prowadzącego.



Rys. 9. Schemat podłączenia do wykonania pomiaru charakterystyki ogniw paliwowych połączonych szeregowo

Zmieniając opór w całym jego przedziale od  $0 \Omega$  do  $100 \Omega$ , zebrać 20 pomiarów napięcia i natężenia (Tabela 6). Po zakończeniu pomiarów odłączyć zasilacz. Wykreślić charakterystykę prądowo-napięciową dla dwóch ogniw paliwowych połączonych szeregowo oraz skomentować otrzymane wyniki. Przedstawić wnioski zbiorcze komentujące zarówno połączenie szeregowe, jak i równoległe ogniw paliwowych.

Tab. 6. Tabela pomiarów wyznaczania charakterystyki prądowo-napięciowej dwóch ogniw połączonych szeregowo

Pomiar	Natężenie [A]	Napięcie [V]	Pomiar	Natężenie [A]	Napięcie [V]
1			5		
2			...		
3					
4					



**Fundusze Europejskie**  
Wiedza Edukacja Rozwój

**Unia Europejska**  
Europejski Fundusz Społeczny



### 3. Literatura

- [1] Józef Paska, Mariusz Kłós, Ogniwa paliwowe przyszłością wytwarzania energii elektrycznej i ciepła?, Przegląd Elektrochemiczny (Electrical Review), R. 86, Nr 8, (2010), s. 93-99.
- [2] Piotr Grygiel, Henryk Sodolski, Laboratorium Konwersji Energii, Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej, Politechnika Gdańska, 2014, s. 113-140.
- [3] Małek A., Wendeker, Ogniwa paliwowe typu PEM. Teoria i praktyka, Wydawnictwo-Drukarnia „Liber Duo”, Lublin 2010.
- [4] S. Giddey i inni A comprehensive review of direct carbon fuel cell technology, Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) s. 360-399
- [5] A.K. Shukla i inni Biological fuel cells and their applications, Current Science 87, 4, (2004) s.455-468