

Brennstoffzelle (BRZ)

Themengebiet: Thermodynamik

1 Literatur

- A. Macdonald, M. Berry, *Wasserstoff: Energie für morgen, Band 4*, Heliocentris, Berlin, 2007
- A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 2001
- C.H. Hamann, W. Vielstich, *Elektrochemie*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998
- K. Kordesch, G. Simader, *Fuel Cells and Their Applications*, VCH, Weinheim, 1996
- A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, deGruyter, Berlin, 1995
- G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 1987

2 Grundlagen

2.1 PEM-Brennstoffzellen

In einer Brennstoffzelle wird chemische Energie, die im Brennstoff und im Oxidationsmittel gespeichert ist, in elektrische Energie umgewandelt. Man spricht hierbei von einer *elektrochemischen Reaktionen*. Eine Brennstoffzelle besteht aus einer Anode, an der der Brennstoff zuströmt und einer Kathode, an der das Oxidationsmittel zuströmt. Diese beiden Elektroden bestehen aus porösem Kohlenstoffgewebe, das mit sehr fein verteiltem Platin als Katalysator beschichtet sind. Die beiden Elektroden sind durch einen *Polymerelektrolytmembran* getrennt, die die beiden Gase, H_2 und O_2 , voneinander trennt, jedoch für Protonen durchlässig ist (PEM = proton exchange membrane). An den Außenseiten der Elektroden liegen *Gasflussplatten*, die dafür sorgen, dass die Gase über die gesamte Elektrodenfläche verteilt werden. Gleichzeitig wird das entstehende Wasser darüber abgeführt. In Abbildung 1 ist der Aufbau und die Funktionsweise der Brennstoffzelle zusammengefasst.

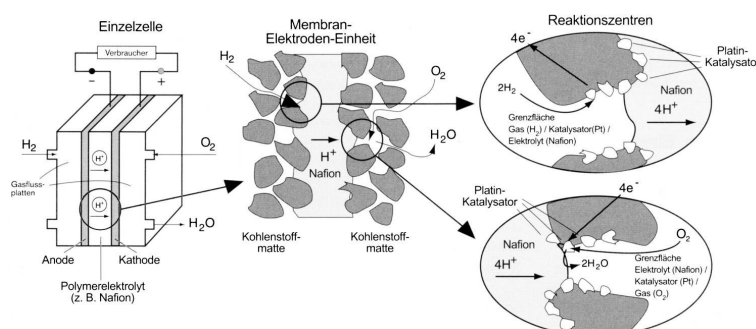


Abbildung 1: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

2.1.1 Chemische Reaktion

Die eigentliche chemische Reaktion findet an der Drei-Phasen-Grenze zwischen Gas, Wasser und Katalysator statt. An dieser Grenzfläche adsorbieren die Gase am Katalysator, werden ionisiert und diffundieren dann weg.

An der Anode erfolgt die Oxidation des H_2 , wobei Elektronen freigesetzt werden



wobei Elektronen freigesetzt werden.

Die Reduktion des O_2 erfolgt an der Kathode, wozu Elektronen benötigt werden



Beide Reaktionen laufen freiwillig ab. Bei der Gesamtreaktion



wird Energie frei - sie ist exotherm. Ist der Stromkreis geschlossen, fließt ein Strom, ist er nicht geschlossen, baut sich zwischen den Elektroden ein Potential auf.

Die bei der Oxidation entstehenden Protonen H^+ können durch die Membran diffundieren und verbinden sich an der anderen Elektrode mit den dort entstehenden Sauerstoffionen O^{2-} zum Reaktionsendprodukt Wasser H_2O . Hier muss für eine kontinuierliche Abführung des Wassers gesorgt werden, damit die Zelle nicht überflutet wird. Im Experiment müssen die Zellen daher wiederholt mit den Gasen gespült werden!

2.1.2 Katalysator

Die Reaktion in der Brennstoffzelle läuft zwar freiwillig, aber nicht sehr schnell ab. Ein positiver Katalysator beschleunigt die Reaktionsgeschwindigkeit, durch Erniedrigung der benötigten Aktivierungsenergie. Katalysatoren nehmen an einer chemischen Reaktion teil, werden aber nicht verbraucht.

2.2 Der Elektrolyseur

Der Elektrolyseur dient zur Erzeugung der benötigten Gase (H_2 und O_2) aus Wasser. Seine Funktionsweise entspricht fast genau der einer Brennstoffzelle, allerdings laufen die Vorgänge umgekehrt ab. Legt man an den Elektrolyseur eine Spannung an, wird an der Anode Wasser aufgespalten



An der Kathode entsteht Wasserstoff



wobei die Protonen durch die Membran von der Anode zur Kathode wandern.

Die Gesamtreaktion



ist endotherm, es muss also Energie zugeführt werden.

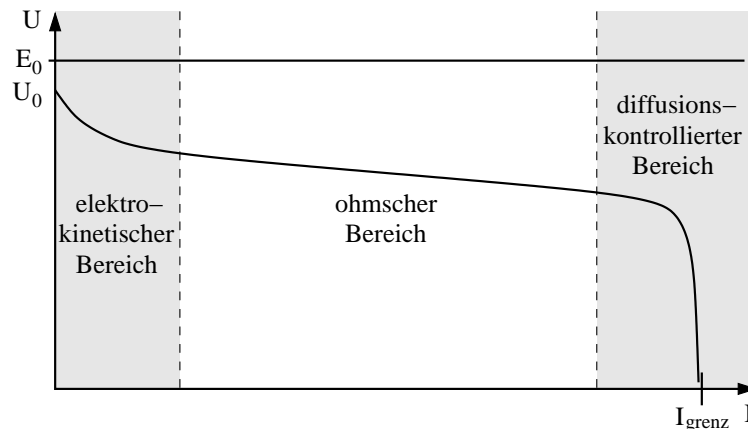


Abbildung 2: Typische Kennlinie einer Brennstoffzelle. Es können drei Bereiche unterscheiden werden: Elektrokinetischer Bereich, Ohmscher Bereich und der Bereich mit Diffusionseinfluss.

2.3 Kennlinie einer Brennstoffzelle

Eine ideale elektrochemische Zelle verhält sich wie eine Konstantspannungsquelle. Die theoretisch mögliche Spannung bei der idealen Wasserstoff-Brennstoffzelle beträgt $U_{\text{theo}} = 1,23 \text{ V}$, was auch die Mindestspannung für die Elektrolyse von Wasser ist.

Um die Abweichungen der Zelle vom idealen Verhalten zu charakterisieren wird die Abhängigkeit der Zellspannung U vom Zellstrom I , die Kennlinie der Brennstoffzelle, betrachtet (siehe Abbildung 2).

Die Differenz zwischen der theoretisch möglichen Spannung E_0 und der tatsächlichen Zellspannung wird Überspannung genannt. Dazu tragen verschiedene Faktoren bei, die in den verschiedenen Bereichen der Kennlinie deutlich erkennbar sind. Der Wirkungsbereich der einzelnen Faktoren reicht jedoch über diese Bereiche hinaus.

2.3.1 Durchtritts-Überspannung

Der Bereich kleiner Zellströme wird elektrokinetischer Bereich genannt. Hier ist die Kennlinie durch katalytische Prozesse an den Elektroden bestimmt. Der Hauptfaktor ist die Geschwindigkeit der katalytischen Umwandlung der Gase, die der Geschwindigkeit entspricht, mit der die Elektronen die Kontaktfläche zwischen den Gasmolekülen und dem Platinkatalysator überqueren.

Charakteristisch für diese (*Ladungs-*)Durchtrittsüberspannung η_{Durch} ist der schnelle Abfall der Spannung (Anstieg der Überspannung) bei kleinem Strom. In Abschnitt 2.4 wird dieser elektrokinetische Bereich näher erläutert.

2.3.2 Ohmsche Überspannung

Jede Zelle hat einen inneren Widerstand R_{in} , der z.B. durch den Widerstand gegen den Stromfluss im Elektrolyten verursacht wird. Die Spannung nimmt linear mit dem Strom ab, entsprechend steigt die ohmsche Überspannung η_{Ohm} mit dem Strom gemäß

$$\eta_{\text{Ohm}} = R_{\text{in}} \cdot I. \quad (7)$$

2.3.3 Diffusionsüberspannung

Bei hohen Strömen wird die Diffusion der Gase durch die porösen Elektroden zum Katalysator und zum Elektrolyten der bestimmende Faktor. Wenn sie durch die elektrochemische Reaktion am Katalysator schneller verbraucht werden, als sie durch Diffusion dorthin gelangen können, tritt eine Diffusionsüberspannung η_{Diff} auf. Dies äußert sich in einem plötzlichen Abknicken der Kennlinie nach unten. Die Spannung nimmt mit steigendem Strom stark ab. Bei Erreichen des Grenzstroms I_{grenz} sinkt die Spannung auf Null ab.

2.3.4 Gesamtsystem

Zusammenfassend kann das Brennstoffzellensystem mit den Gleichungen

$$\begin{aligned} U &= E_0 - \eta_{\text{Durch}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{Diff}} \\ &= E_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)z \cdot F} \ln\left(\frac{-I}{I_0}\right) - R_{\text{in}} \cdot I - \eta_{\text{Diff}} \end{aligned} \quad (8)$$

beschrieben werden, wobei $R = 8,314462618 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$ die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, $F \simeq 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}}$ die Faradaykonstante und z die Anzahl der durchtretenden Elektronen bedeutet.

Es ist verständlich, dass der Einfluss von η_{Diff} bei kleinen Strömen noch keine Rolle spielt, da an der Elektrode mehr Gas angeboten wird, als verbraucht werden kann. η_{Ohm} spielt im gesamten Bereich eine Rolle. Der Term für η_{Durch} ändert sich bei kleinen Strömen stark, und wird für große Ströme konstant. Er wird im folgenden Abschnitt genauer erklärt.

2.4 Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung η_{Durch} einer Elektrode beruht auf der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts der Elektronen durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt von den an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, vom Elektrolyten und vom Katalysator ab.

Zwischen dem Strom I und der Durchtrittsüberspannung η_{Durch} besteht ein Zusammenhang, der durch die *Butler-Volmer-Gleichung*

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_{\text{Durch}}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{(1-\alpha)z \cdot F \cdot \eta_{\text{Durch}}}{RT}\right) \right] \quad (9)$$

beschrieben wird. Der Durchtrittsfaktor α liegt zwischen 0 und 1 und gibt den Anteil von η_{Durch} an, der für die Aktivierungsenergie der anodischen Oxidation benötigt wird. Der Anteil der Aktivierungsenergie der kathodischen Reduktion entspricht $1 - \alpha$.

Der Austauschstrom I_0 beschreibt die Größe des Stoffaustausches durch anodische und kathodische Reaktion am Gleichgewichtspotential (dynamisches Gleichgewicht). Auch wenn kein Strom fließt kommt es an den Elektroden zum Durchtritt von Elektronen in die Lösung und zurück. Anodische Ströme I_{an} und kathodische Ströme I_{kat} sind betragsmäßig gleich und heben sich auf. Unterscheiden sich I_{an} und I_{kat} im Betrag, so fließt ein Strom, zum Beispiel auf Grund einer ablaufenden Reaktion oder einer angelegten Spannung.

Für ausreichend große Überspannung kann man in der Butler-Volmer-Gleichung (9) jeweils eine Reaktion vernachlässigen und gelangt zu den einfacheren Gleichungen für die Oxidation

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_{\text{Durch}}}{RT}\right) \quad (10)$$

und für die Reduktion

$$I = -I_0 \cdot \exp\left(\frac{(1 - \alpha)z \cdot F \cdot \eta_{\text{Durch}}}{RT}\right). \quad (11)$$

Nach Vorzeichenkonvention werden anodische Ströme (Oxidation) mit einem positiven und kathodische Ströme (Reduktion) mit einem negativen Vorzeichen versehen.

Von den beiden ablaufenden Reaktionen ist die Reduktion von O_2 (Gleichung (2)) die langsamere. Sie bestimmt damit die Geschwindigkeit und das Verhalten im elektrokinetischen Bereich. Aus Gleichung (11) ergibt sich die *Tafelgleichung* für die Durchtrittsüberspannung

$$\eta_{\text{Durch}} = \frac{RT}{(1 - \alpha)z \cdot F} \ln\left(\frac{I}{-I_0}\right). \quad (12)$$

Daraus können mit Hilfe von experimentellen Daten die Parameter α und I_0 bestimmt werden.

2.5 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist ein Maß für das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand. In diesem Versuch werden zwei verschiedene Wirkungsgrade betrachtet.

2.5.1 Faraday-Wirkungsgrad

Der Faraday-Wirkungsgrad ϵ_F ist das Verhältnis aus dem experimentell bestimmten, pro Zeit umgesetzten Wasserstoffvolumen, zum theoretisch erwarteten Wasserstoffvolumen, das man über die Anzahl der Ladungen errechnet. Bei einem elektrischen Strom I ergibt sich ein Volumen pro Zeit t von

$$\dot{V}_{H_2, \text{theo}} = \frac{dV_{H_2, \text{theo}}}{dt} = \frac{I \cdot V_m}{z \cdot F}, \quad (13)$$

mit dem molaren Gasvolumen V_m bei Laborbedingungen.

Für den Elektrolyseur ist dabei das experimentell gemessene Volumenänderung der Nutzen, der Stromfluss ist der Aufwand, es gilt also

$$\epsilon_{F, \text{Elektrolyseur}} = \frac{\dot{V}_{H_2, \text{exp}}}{\dot{V}_{H_2, \text{theo}}}. \quad (14)$$

Bei der Brennstoffzelle wird das gemessene Volumen verbraucht, der Strom wird genutzt, es ist also

$$\epsilon_{F, \text{BRZ}} = \frac{\dot{V}_{H_2, \text{theo}}}{\dot{V}_{H_2, \text{exp}}}. \quad (15)$$

Ein Faraday-Wirkungsgrad deutlich kleiner als 100% deutet auf Nebenreaktionen (z.B. Korrosion) im System hin.

2.5.2 Energiewirkungsgrad

Beim Energiewirkungsgrad ϵ_E setzt man den Energieinhalt des pro Zeit umgesetzten Gases mit der gewonnenen bzw. eingesetzten elektrischen Leistung $W = U \cdot I$ ins Verhältnis.

Der chemische Energiegehalt von H_2 beträgt dabei $\Delta H^0 = 286 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$. Diese Energie wird bei der Verbrennung frei und muss entsprechend bei der Elektrolyse aufgebracht werden.

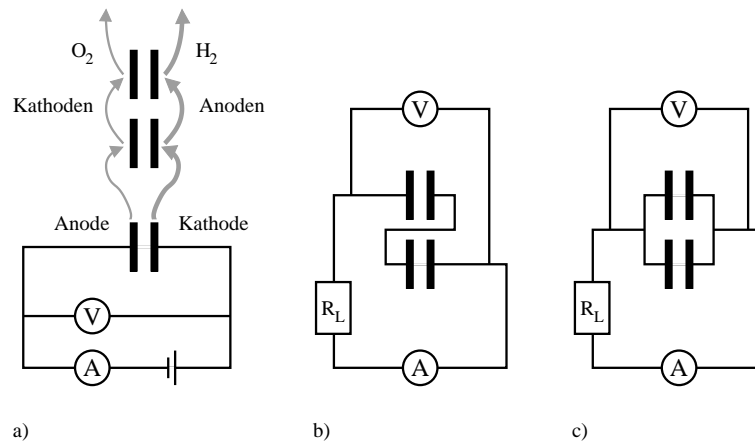


Abbildung 3: Schaltplan: a) Elektrolyseur, b) Reihenschaltung, c) Parallelschaltung.

3 Versuchsdurchführung

Aufgabe 1: Bestimmung der Leckrate

Erzeugen Sie mit dem Elektrolyseur, bei geschlossenen Klemmen, einen Gasvorrat von etwa 30 ml. Trennen Sie **alle** elektrischen Verbindungen vom Elektrolyseur und messen Sie den Wasserstoff-Füllstand über 10 Minuten in sinnvollen Zeitabständen. Schätzen Sie die Unsicherheiten ihrer Messung ab.

Aufgabe 2: Charakterisierung des Elektrolyseurs

Nehmen Sie die Werte auf, die benötigt werden um ein U - I -Diagramm des Elektrolyseurs zu erstellen. Variieren Sie den Strom in 0,1 A Schritten. Bestimmen Sie die Spannung, bei der der Stromfluss einsetzt ($U(I \rightarrow 0)$) möglichst genau. Führen Sie diese Messungen bei geöffneten Schlauchklemmen durch.

Achtung! Der Strom darf 1,5 A nicht überschreiten!

Aufgabe 3: Der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs

Stellen Sie einen Strom von ungefähr 1 A am Elektrolyseur ein und bestimmen Sie die zugehörige Spannung. Messen Sie bei geschlossenen Klemmen jede Minute den Füllstand des Wasserstoffreservoirs über 6 Minuten. Bestimmen Sie die Gaserzeugungsrate.

Aufgabe 4:

Spülen Sie zur Vorbereitung der nächsten Versuche die Zelle 2 mal. Erzeugen Sie hierzu jeweils etwa 40 ml H_2 und 20 ml O_2 . Öffnen Sie dann beide Schlauchklemmen, so dass das Gas durch die Brennstoffzellen strömt. Wiederholen Sie diesen Vorgang vor jeder Messung. Sollte während der folgenden Aufgaben der Strom zusammenbrechen, so befindet sich Wasser in der Leitung und die Zelle muss erneut gespült werden.

Aufgabe 5: Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

Verbinden Sie die beiden Brennstoffzellen zu einer Parallelschaltung (siehe Abbildung 3). Der Lastwiderstand wird zunächst offen gelassen. Erzeugen Sie einen Gasvorrat von mindestens 40 ml und trennen Sie die Stromversorgung vom Elektrolyseur.

Messen sie bei einem Lastwiderstand von $0,3 \Omega$ oder $0,5 \Omega$ die Zeit, die benötigt wird um ein Gasvolumen vom 30 ml zu verbrauchen. Notieren Sie in sinnvollen Zeitintervallen den Füllstand sowie Spannung und Strom der Brennstoffzellen.

Aufgabe 6: Kennlinie der Brennstoffzelle in Parallelschaltung

Betreiben Sie die Brennstoffzelle in Parallelschaltung. Erzeugen Sie bei offenem Lastwiderstand ein ausreichendes Gasvolumen. Messen Sie für den offenen Stromkreis und für alle eingebauten Lastwiderstände den Strom und die Spannung an der Brennstoffzelle. Es wird empfohlen mit dem größten Widerstand zu beginnen. Beachten Sie, dass die Werte sich erst nach ungefähr 30 Sekunden stabilisieren. Führen Sie drei Messreihen durch und bestimmen Sie ihre Unsicherheiten.

Aufgabe 7: Kennlinie der Brennstoffzelle in Reihenschaltung

Wiederholen Sie die Vorgehensweise für die Reihenschaltung der Brennstoffzellen.

4 Auswertung

Aufgabe 8: Bestimmung der Leckrate

Tragen Sie den Gasvorrat gegen die Zeit graphisch auf und bestimmen Sie über eine Ausgleichsgerade die Leckrate. Achten Sie auf die korrekte Handhabung der Unsicherheiten.

Aufgabe 9: Charakterisierung des Elektrolyseurs

Tragen Sie die Spannung des Elektrolyseurs gegen den Strom graphisch auf und diskutieren Sie die Kennlinie und das Einsetzen des Stromflusses.

Aufgabe 10: Der Wirkungsgrad des Elektrolyseurs

Bestimmen Sie analog zur Leckrate die Gaserzeugungsrate. Korrigieren Sie ihr Ergebnis um die Leckrate (auf richtiges Vorzeichen achten) und bestimmen Sie die beiden Wirkungsgrade ϵ_E und ϵ_F und die Unsicherheiten.

Diskutieren Sie ihr Ergebnis und untersuchen Sie welche Auswirkung der Strom am Elektrolyseur auf den Wirkungsgrad hat.

Aufgabe 11: Der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

Bestimmen Sie graphisch die Wasserstoff-Verbrauchsrate. Korrigieren Sie auch hier das Ergebnis um die Leckrate und bestimmen Sie die beiden Wirkungsgrade ϵ_E und ϵ_F mit Unsicherheiten. Diskutieren Sie ihr Ergebnis!

Aufgabe 12: Kennlinie der Brennstoffzelle

Da das System aus zwei Brennstoffzellen besteht, müssen Sie Ihre Messdaten auf eine Zelle zurückrechnen. Nehmen Sie dabei an, dass diese vollkommen identisch sind. Tragen Sie die Spannung über dem Strom auf (Kennlinie).

Bestimmen Sie nun aus dem ohmschen Bereich der Kennlinie den Innenwiderstand der Brennstoffzelle mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden.

Überprüfen Sie, ob die Werte der Parallelschaltung und die Werte der Reihenschaltung innerhalb der Unsicherheiten übereinstimmen.

Aufgabe 13: Charakterisierung der Elektrochemischen Zelle

Ermitteln Sie aus dem elektrokinetischen Bereich der Kennlinie den Durchtrittsfaktor α und die Austauschstromstärke I_0 .

Berechnen Sie dazu zunächst für jeden Stromwert mit Gleichung (8) die Durchtrittsüberspannung η_{Durch} , und tragen Sie diese über den Strom I auf. Wählen Sie eine sinnvolle Achsenskalierung. Bestimmen Sie daraus α und I_0 unter Verwendung von Gleichung (12).

Vergleichen Sie die Werte für Parallel- und Reihenschaltung.