

Brennstoffzelle (BRZ)

Themengebiet: Thermodynamik

Stichwörter

Brennstoffzelle, Wirkungsgrad, Durchtrittsüberspannung, Diffusionsüberspannung,

Literatur

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

1 Einleitung

Brennstoffzellen wandeln die chemische Energie eines Brennstoffs (Wasserstoff) durch Oxidation in elektrische Energie. Sie gehören, wie Batterien und Akkumulatoren, zu den elektrochemischen Energiewandlern, die auch als *galvanische Elemente* bezeichnet werden. Im Unterschied zur Batterie ist aber der Energievorrat nicht direkt in der Zelle gespeichert, sondern wird von außen zugeführt. Sie können deshalb so lange Strom erzeugen, wie die Zufuhr der Reaktionspartner andauert.

Die Umwandlung von chemischer in elektrische Energie ist schon mehr als 100 Jahre bekannt. William R. Grove (1811-1896) entdeckte, dass sich aus Wasserstoff und Sauerstoff in einem galvanischen Element elektrischer Strom gewinnen lässt.

Die *ideale* Brennstoffzelle setzt die chemische Energie der Brennstoffe hundertprozentig in elektrische Energie um. Man spricht deshalb auch von einer *kalten Verbrennung*, da keine Verluste in Form von Abwärme auftreten. Bei der realen Brennstoffzelle lässt sich allerdings kein Wirkungsgrad nahe 100% erreichen. Es treten an den verschiedensten Stellen Verluste auf, in den Technischen Anwendungen liegt der Wirkungsgrad etwa bei 50%.

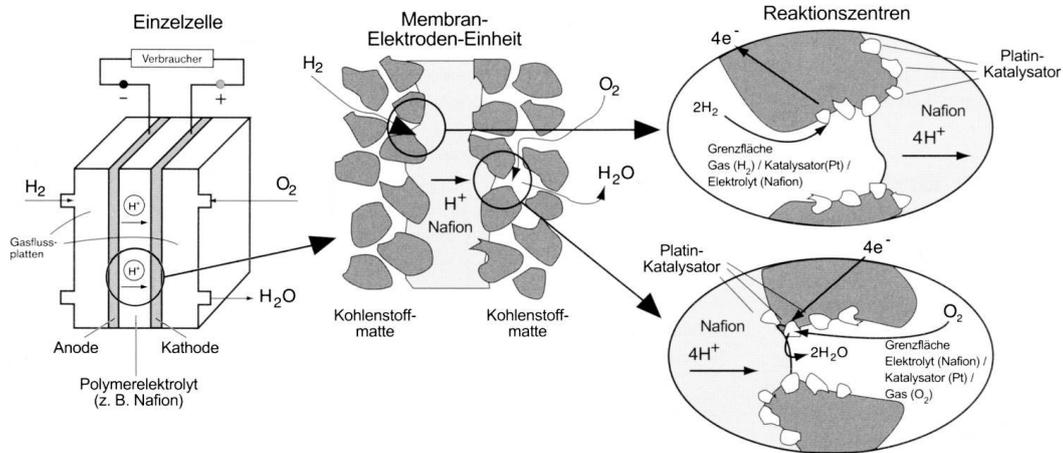


Abbildung 1: Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle nach [1]

In diesem Praktikumsversuch wird nun der Prozess der Umwandlung von Wasser in Brenngas (Wasserstoff) und Oxidationsmittel (Sauerstoff) im Elektrolyseur und die Erzeugung elektrischer Energie aus diesen Gasen in der Brennstoffzelle untersucht. Es werden die Kennlinien beider Systeme aufgenommen und die charakteristischen Größen der Systeme daraus ermittelt. Weiterhin werden die Wirkungsgrade von Elektrolyseur und Brennstoffzelle bestimmt.

2 Grundlagen

2.1 PEM-Brennstoffzellen

Bei einer Brennstoffzelle wird chemische Energie, die im Brennstoff und im Oxidationsmittel gespeichert ist, in elektrische Energie umgewandelt. Bei dieser Umwandlung laufen elektrochemische Reaktionen an Elektroden (Anode und Kathode) in einer elektrochemischen Zelle ab.

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. Die Elektroden sind außerdem mit sehr fein verteiltem Platin als Katalysator beschichtet.

Die beiden Elektroden sind durch einen Polymerelektrolytmembran getrennt, die die beiden Gase, H_2 und O_2 , voneinander trennt, jedoch durchlässig für Protonen 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.

Chemische Reaktion

Die eigentliche chemische Reaktion findet dabei 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:



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



Beide Reaktionen laufen freiwillig ab, bei der Gesamtreaktion



wird Energie frei. 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 Reaktionsprodukt 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!

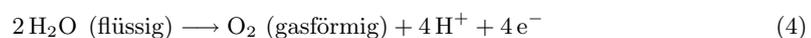
Katalysator

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

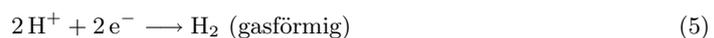
2.2 Der Elektrolyseur

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 endergonisch, es muss also Energie zugeführt werden.

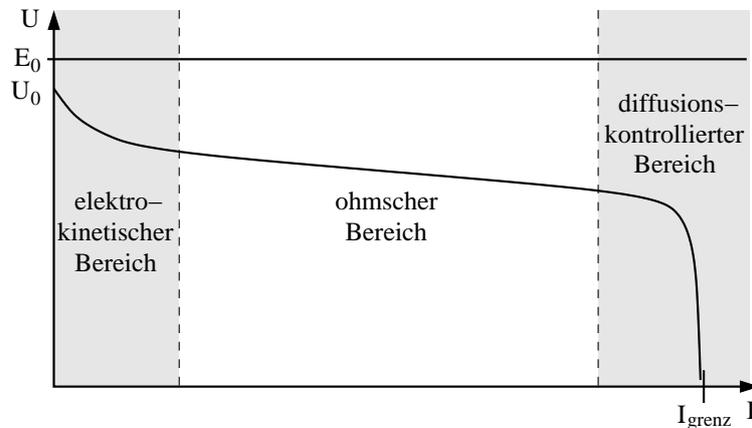


Abbildung 2: Typische Kennlinie einer Brennstoffzelle. Es können drei Bereiche unterscheiden werden: Elektrokinetischer Bereich, Ohmscher Bereich und der Bereich mit Diffusions-einfluss.

2.3 Kennlinie einer Brennstoffzelle

Eine ideale elektrochemische Zelle verhält sich wie eine Konstantspannungsquelle. Die theoretisch mögliche Spannung bei der Wasserstoff-Brennstoffzelle beträgt 1,23 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 (Abbildung 2).

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

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, was 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.

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

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

Diffusionsüberspannung

Bei hohen Strömen wird die Diffusion der Gase durch die porösen Elektroden zum Katalysator und zum Elektrolyten der bestimmende Faktor. Wenn 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} (bzw. der Grenzstromdichte i_{Grenz}) sinkt die Spannung auf Null ab.

Gesamtsystem

Zusammenfassend kann das Brennstoffzellensystem mit folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} U &= U_0 - \eta_{\text{durch}} - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{\text{diff}} & (8) \\ &= U_0 - \frac{RT}{(1-\alpha)zF} \ln \frac{-I}{I_0} - R_{\text{in}} I - \eta_{\text{diff}} & (9) \end{aligned}$$

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} wird im folgenden Abschnitt genauer erklärt. Er wird bei größeren Strömen konstant.

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 Durchtrittsüberspannung η_{durch} besteht ein Zusammenhang, der durch die *Butler-Volmer-Gleichung* beschrieben wird:

$$I = I_0 \left(\exp \frac{-\alpha z F \eta_{\text{durch}}}{RT} - \exp \frac{(1-\alpha) z F \eta_{\text{durch}}}{RT} \right). \quad (10)$$

Dabei bedeuten R die allgemeine Gaskonstante, T die Temperatur, $F = 96485 \text{ C/mol}$ die Faradaykonstante und z die Anzahl der durchtretenden Elektronen.

der Durchtrittsfaktor α liegt zwischen 0 und 1 und gibt den Anteil von η_{Durch} an der für die Aktivierungsenergie der anodische 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 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 (10) jeweils eine Reaktion vernachlässigen und gelangt zu den einfacheren Gleichungen für die Oxidation

$$I = I_0 \exp \frac{-\alpha z F \eta_{\text{durch}}}{RT} \quad (11)$$

und für die Reduktion

$$I = -I_0 \exp \frac{(1 - \alpha) z F \eta_{\text{durch}}}{RT} \quad (12)$$

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 (12) ergibt sich die *Tafelgleichung* für die Durchtrittsüberspannung:

$$\eta_{\text{durch}} = \frac{RT}{(1 - \alpha) z F} \ln \frac{I}{-I_0} \quad (13)$$

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

Weitergehende Informationen zur Elektrochemie finden sich im Bard-Faulkner [2] (Chapter 3 Kinetics of electrode reactions) oder im Hamann-Vielstich [3] (Kapitel 6.9.2 Die Durchtrittsüberspannung).

2.5 Wirkungsgrad

Der Wirkungsgrad ist ein Maß das Verhältnis von Nutzen zu Aufwand. In diesem Versuch werden drei 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 theoretisch bei einem elektrischen Strom I in der Zeit t umgesetzte Volumen ergibt sich dabei zu

$$V_{H_2, \text{theo}} = \frac{I \cdot t \cdot V_m}{z \cdot F} \quad (14)$$

mit dem molaren Gasvolumen V_m (bei Laborbedingungen!), der Faradaykonstanten F und der Zahl bei der Reaktion umgesetzten Elektronen z ($= 2$ für H_2).

Für den Elektrolyseur ist dabei das experimentell gemessene Volumen das Nutzvolumen, der Stromfluss ist der Aufwand, also

$$\varepsilon_{F, \text{Elektrolyseur}} = \frac{V_{H_2, \text{exp}}}{V_{H_2, \text{theo}}} \quad (15)$$

Bei der Brennstoffzelle wird das gemessene Volumen verbraucht, der Strom wird genutzt

$$\varepsilon_{F, \text{BRZ}} = \frac{V_{H_2, \text{theo}}}{V_{H_2, \text{exp}}} \quad (16)$$

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 umgesetzten Gases mit der gewonnenen bzw. eingesetzten elektrischen Energie $W = U \cdot I \cdot t$ ins Verhältnis.

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

2.5.3 Wirkungsgrad des experimentellen Aufbaus

Der Wirkungsgrad $\varepsilon_{\text{aufbau}}$ bezieht auf den gesamten Versuch. Die an der Brennstoffzelle abgegebene Arbeit W_{brz} wird zu der im Elektrolyseur aufgewendeten elektrischen Arbeit $W_{\text{elektrolyse}}$ ins Verhältnis gesetzt:

$$\varepsilon_{\text{aufbau}} = \frac{W_{\text{brz}}}{W_{\text{elektrolyse}}} \quad (17)$$

$$= \frac{U \cdot I \cdot t}{U_{\text{Elektrolyseur}} \cdot I_{\text{Elektrolyseur}} \cdot t} \quad (18)$$

$\varepsilon_{\text{aufbau}}$ wird für das Experiment mit Volumenstrombegrenzung berechnet, da hier die Menge der Gase von der Spannung $U_{\text{elektrolyse}}$ und dem Strom $I_{\text{elektrolyse}}$ am Elektrolyseur abhängig ist und nicht von einem angesammelten Gasvorrat.

3 Aufgabenstellung

3.1 Bestimmung der Leckrate

Das reale System aus Elektrolyseur und Brennstoffzellen verliert durch seine Schläuche und Dichtungen immer eine gewisse Gasmenge.

Aufgabe 1:

Bestimmen Sie die Leckrate $\dot{V}_{\text{Leck}} = (dV/dt)_{\text{Leck}}$ des Systems, da dies einen Einfluss auf die späteren Messungen und Berechnungen hat.

Erzeugen Sie dazu mit dem Elektrolyseur bei geschlossenen Schlauchklemmen einen ausreichenden Wasserstoff-Gasvorrat (ca. 30 ml). Trennen Sie dann alle elektrischen Anschlüsse (von Elektrolyseur und Brennstoffzelle). Messen Sie dann den Füllstand des Wasserstoffreservoirs in zwei Minuten Abständen über insgesamt 10 min.

Tragen Sie zur Auswertung den Gasvorrat gegen die Zeit auf, und bestimmen Sie über eine Ausgleichsgerade die Leckrate mit Unsicherheit. Schätzen Sie auch die systematische Unsicherheit ab.

3.2 Charakterisierung des Elektrolyseurs

Aufgabe 2: Kennlinie des Elektrolyseurs

Bestimmen Sie die Strom-Spannungs-Kennlinie des Elektrolyseurs.

Messen Sie die Spannung $U_{\text{Elektrolyseur}}$ am Elektrolyseurs in Abhängigkeit des Stroms. Variieren Sie den Strom $I_{\text{Elektrolyseur}}$ in etwa 0,1 A Schritten. Der Strom darf 1,5 A nicht überschreiten. Bestimmen Sie die Spannung, an der der Stromfluss einsetzt möglichst genau.

Tragen Sie $I_{\text{Elektrolyseur}}$ über $U_{\text{Elektrolyseur}}$ auf und diskutieren Sie die gefundene Kennlinie.

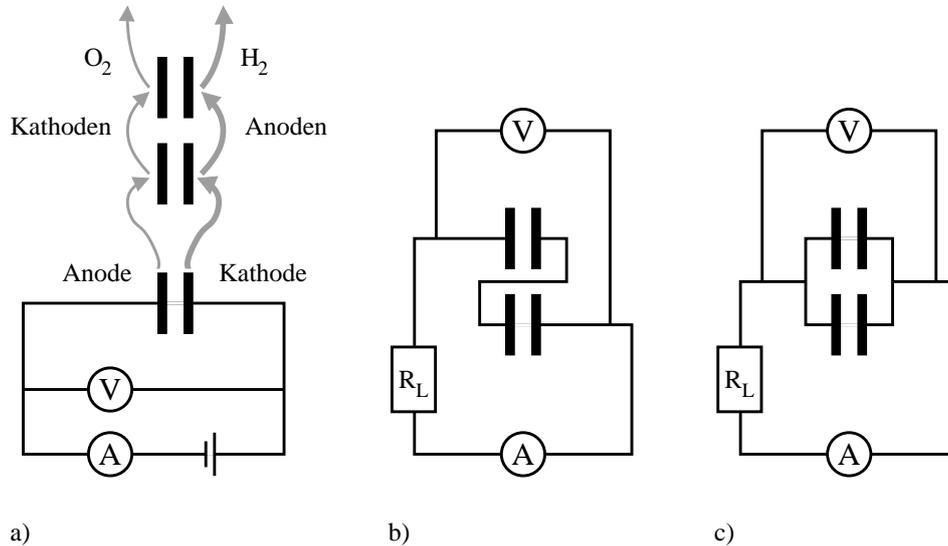


Abbildung 3: Schaltplan: a) Elektrolyseur b) Reihenschaltung c) Parallelschaltung.

Aufgabe 3: Wirkungsgrade des Elektrolyseurs

Bestimmen Sie den Faraday-Wirkungsgrad ε_F und den Energiewirkungsgrad ε_E des Elektrolyseurs mit den jeweiligen Unsicherheiten.

Stellen Sie dazu einen festen Strom $I_{\text{Elektrolyseur}} \approx 1 \text{ A}$ am Elektrolyseur ein und bestimmen Sie die dazugehörige Spannung $U_{\text{Elektrolyseur}}$.

Messen Sie dann bei geschlossenen Schlauchklemmen jede Minute den Füllstand des Wasserstoffreservoirs über insgesamt 6 min.

Bestimmen Sie aus Ihrer Messung die Gaserzeugungsrate entsprechend Aufgabe 1. Korrigieren Sie die Gaserzeugungsrate um die Leckrate. Damit können Sie dann die beiden Wirkungsgrade (mit Unsicherheit) berechnen.

Diskutieren Sie Ihr Ergebnis. Welchen Einfluss hat die Wahl des Stroms $I_{\text{Elektrolyseur}}$ auf die Wirkungsgrade?

3.3 Charakterisierung der Brennstoffzelle

Das Experiment enthält zwei Brennstoffzellen, die wie in Abbildung 3 gezeigt, parallel oder in Reihe geschaltet werden können.

Spülen

Vor dem Experiment sollte die Anlage mindestens zweimal mit den Reaktionsgasen gespült werden, damit Luft aus den Vorratsbehältern verdrängt wird. Weiterhin wird vor jeder Messreihe einmal gespült, da während der Messungen Wasser entsteht, das ausgetrieben werden muss, um störungsfreie Messwerte zu erhalten.

Zum Spülen die Schlauchklemmen schließen, und den Elektrolyseur so lange betreiben bis etwa 40 ml H_2 hergestellt ist. Dann werden beide Schlauchklemmen geöffnet, und die Brennstoffzellen werden mit den Gasen durchspült.

Falls während der Messung plötzlich Zellspannung oder -strom zusammenbrechen, ist wahrscheinlich eine Wasserblase in den Gasleitungen. Das kann insbesondere bei höheren Strömen passieren, da sich dann größere Mengen an Wasser in den Zellen bilden. Dann nochmals spülen.

Aufgabe 4: Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

Bestimmen Sie den Faraday-Wirkungsgrad ε_F und den Energiewirkungsgrad ε_E der beiden Brennstoffzellen in **Parallelschaltung**.

Die beiden Brennstoffzellen werden in Parallelschaltung (s. Abb. 3c) betrieben. Der Lastwiderstand ist zunächst offen, sodass kein Strom fließt. Schließen Sie die Schlauchklemmen und erzeugen Sie mit dem Elektrolyseur einen ausreichenden Gasvorrat (min. 40 ml H_2 -Gas). Danach wird der Elektrolyseur vollständig von der Stromversorgung getrennt.

Stellen Sie nun den Lastwiderstand auf einen niedrigen Wert ($0,3\ \Omega$ oder $0,5\ \Omega$) und messen Sie die Zeit, in der 30 ml Wasserstoffgas verbraucht werden. Notieren Sie auch den in dieser Zeit fließenden Strom und die Spannung an den Brennstoffzellen.

Aus Ihren Messungen bestimmen Sie nun die Wasserstoff-Verbrauchsrate mit Unsicherheit. Diese muss wieder um die Leckrate korrigiert werden. Anschließend berechnen Sie die beiden Wirkungsgrade der Brennstoffzelle mit Unsicherheit. Diskutieren Sie Ihr Ergebnis.

Kennlinie der Brennstoffzelle

Aufgabe 5: Messung

Messen Sie die Kennlinie der Brennstoffzellen in **Parallel- und Serienschaltung**.

Beginnen Sie mit der Parallelschaltung. Schließen Sie die Schlauchklemmen und erzeugen Sie mit dem Elektrolyseur einen ausreichenden Gasvorrat. Der Lastwiderstand ist zunächst offen.

Messen Sie nun für alle eingebauten Lastwiderstände R_{Last} den Strom und die Spannung an den Brennstoffzellen, beginnend beim größten Widerstand $R_{\text{Last}} = \infty$ bis zum kleinsten Widerstand $R_{\text{Last}} = 0,3\ \Omega$. Warten Sie vor dem Ablesen bei jedem Lastwiderstands für etwa 30 s, bis sich die Werte stabilisiert haben. Führen Sie drei Messreihen durch, um Schwankungen im System zu erkennen. Bilden Sie die Mittelwerte der drei Messreihen, sofern keine zu großen Abweichungen vorliegen.

Wiederholen Sie die Messungen für die Serienschaltung der Brennstoffzellen.

Da ein System aus zwei Brennstoffzellen gemessen wurde, müssen die Messdaten auf eine Brennstoffzelle korrigiert werden. Nehmen Sie dazu an, dass es sich um identische Zellen handelt. Tragen Sie die so gewonnenen Kennlinien ($U(I)$) in einem Diagramm auf.

Aufgabe 6: Innenwiderstand der Brennstoffzellen

Bestimmen Sie im ohmschen Bereich der beiden Kennlinien den Innenwiderstand der Brennstoffzelle R_{in} mit Hilfe einer Ausgleichsgeraden.

Überprüfen Sie, ob beide Werte innerhalb der Unsicherheiten übereinstimmen und diskutieren Sie etwaige Abweichungen.

Aufgabe 7: Charakterisierung der Elektrochemischen Zelle

Ermitteln sie im elektrokinetischen Bereich der Kennlinie den Durchtrittsfaktor α und die Austauschstromstärke I_0

Verwenden Sie dazu eine sinnvolle Auftragung (unter Verwendung der Tafelgleichung (13)) der Durchtrittsüberspannung η_{durch} über dem Strom I . Vergleichen Sie die Werte für Parallel- und Reihenschaltung.