

Versuch E 19 Die Brennstoffzelle		
Name:		Mitarbeiter:
Gruppennummer:	lfd. Nummer:	Datum:

1. Aufgabenstellung

Bestimmen Sie die Wirkungsgrade verschiedener Systeme.

1.1. Versuchsziel

Beschäftigen Sie sich mit folgenden Schwerpunkten des Versuches:

- Aufbau und Funktionsweise von Brennstoffzellen
- Elektrolyse und Vorgänge in der Brennstoffzelle
- FARADAYSches Gesetz, FARADAY-Konstante
- Wirkungsgrad

1.2. Messungen

- 1.2.1. Messen Sie an der Elektrolysezelle (Elektrolyseur als Umkehr des Brennstoffzellen-Prinzips) bei Spannungen von $U = 1,2\text{V}$ bis $1,7\text{ V}$ die jeweilige Stromstärken I . Erhöhen Sie die Spannungen in $0,05\text{ V}$ -Schritten.
- 1.2.2. Messen Sie bei einer Stromstärke $I = 1,0\text{ A}$ die Spannung U und die Wasserstoffproduktion des Elektrolyseurs über einen Zeitraum von 8 min .
- 1.2.3. Messen Sie die Stromstärken und die Spannungen bei der Reihenschaltung der beiden Brennstoffzellen, wenn alle Belastungen des Verbrauchermoduls ($R = 100\Omega; 50\Omega; 20\Omega; 10\Omega; 5\Omega; 3\Omega; 2\Omega; 1\Omega; 0,5\Omega$ und $0,3\Omega$) eingestellt werden.
- 1.2.4. Messen Sie die Zeit, in der das geschlossene und stromlose System 2 ml Wasserstoff verliert (Bestimmung der Leckrate).
- 1.2.5. Messen Sie bei Belastungen mit $R = 20\ \Omega, 10\ \Omega, 5\ \Omega$ und $3\ \Omega$ über jeweils 180 s den Verbrauch des Wasserstoffs als auch (Gesamt-)Spannung und Stromstärke, wenn beide Brennstoffzellen in Reihe geschaltet sind.
- 1.2.6. Stimmen Sie bei Belastungen mit $R = 10\ \Omega, 5\ \Omega, 3\ \Omega$ und $2\ \Omega$ der in Reihe geschalteten Brennstoffzellen die Erzeugerrate des Elektrolyseurs auf den Wasserstoffverbrauch ab, indem Sie die Stromstärke durch den Elektrolyseur ändern (die Füllhöhe des Wasserstoffvorrats sollte konstant bleiben). Messen Sie jeweils die Stromstärken und Spannungen auf der Erzeuger- und Verbraucherseite.

1.3. Auswertungen

- 1.3.1. Erstellen Sie die $I=f(U)$ -Kennlinien beider Module (Messungen 1.2.1 und 1.2.3).
- 1.3.2. Zeichnen Sie ein $P(R)$ -Diagramm zur Messung 1.2.3.
- 1.3.3. Leiten Sie ausgehend von den erstellten Diagrammen den mathematischen Zusammenhang zwischen Ladung Q und Stoffmenge M ab. Dabei wird angenommen, dass sich Druck p und Temperatur T nicht ändern.
- 1.3.4. Berechnen Sie mit Hilfe der Messwerte aus den Aufgaben 1.2.2. die FARADAY-Konstante.
- 1.3.5. Vergleichen Sie den chemischen und elektrischen Wirkungsgrad des Elektrolyseurs.
- 1.3.6. Berechnen Sie den elektrischen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle zu den Messungen zu 1.2.5.
- 1.3.7. Berechnen Sie aus den Werten der Messungen zu 1.2.6. die Wirkungsgrade des Gesamtsystems für verschiedene Belastungen und stellen Sie diese in einem $\eta=f(P)$ -Diagramm dar.

2. Grundlagen

Die Brennstoffzelle stellt eine elektrochemische Spannungsquelle dar. Sie stellt die Umkehrung der Elektrolyse dar.

Dieses Prinzip der Energiegewinnung wurde vom Schweizer C. F. SCHÖNBEIN bereits 1838 bei Elektrolyseexperimenten gefunden. 1839 beschrieb der Engländer W. GROVE eine Wassergasbatterie.

Erst um 1960 wurde die Forschung an Brennstoffzellen wieder aufgenommen. Bei der NASA setzte man innerhalb des Apollo-Projekts Brennstoffzellen zur Elektroenergiegewinnung ein.

Es gibt verschiedene Typen von Brennstoffzellen (vgl. folgende Tabelle). Sie werden eingeteilt nach dem verwendeten Elektrolyten (flüssige Elektrolyte, polymere Feststoffelektrolyte, Schmelzcarbonate und Feststoffkeramiken), nach der Betriebstemperatur (Niedertemperatur- und Hochtemperaturzellen [-15°C bis 200°C und 600°C bis 950°C]) und nach dem verwendeten Brennstoff (Wasserstoff, Methan, Methanol, Erdgas, Kohlegas). Als Oxidator wird Luft oder reiner Sauerstoff genutzt.

Tabellarische Übersicht:

Bezeichnung	Elektrolyt	Brennstoff	Oxidans	Temperatur in °C	Wirkungsgrad in%	spezif. Leistung in mW/cm ²	Stand
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	KOH	H ₂	O ₂ , Luft	bis 80	60-70	300 - 500	kommerziell
Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC)	Polymer-Membran	H ₂	O ₂ , Luft	bis 90	70	300 - 900	kommerziell
Phosphorsäurebrennstoffzelle (PAFC)	H ₃ PO ₄	H ₂ , Erdgas	O ₂	bis 200	50	150 - 300	kommerziell
Direktmethanolbrennstoffzelle (DMFC)	Polymer-Membran	CH ₃ OH	O ₂	90 - 120	40	200	kommerziell
Schmelzcarbonatbrennstoffzelle (MCFC)	Alkali-Carbonat-Schmelzen	H ₂ , CH ₄ , Erdgas	O ₂	650 Hochtemperatur	60	150	kommerziell
Festoxidbrennstoffzelle (SOFC)	oxid-keramischer Elektrolyt	H ₂ , CH ₄ , Erdgas	O ₂ , Luft	800 - 1000 Hochtemperatur	47	150 - 700	Entwicklung

Hinweise:

- Werden die Zellen mit Luft betrieben, gilt ein kleinerer Wirkungsgrad (etwa 20% kleiner).
- Bei Hochtemperaturzellen kann zusätzlich eine Kraft-Wärme-Kopplung erfolgen.
- Da die Zellentechnik immer weiter entwickelt wird, verbessern sich die Parameter.

2.1. Prinzip

Eine Brennstoffzelle wie eine elektrochemische Zelle aufgebaut (Abb. 1). In ihr findet eine gezielte Stoffumsetzung statt, bei der im äußeren Stromkreis Ladungen transportiert werden. Gegenüber anderen elektrochemischen Spannungsquellen wird bei der Brennstoffzelle der Ausgangsstoff nachgeliefert, sie erschöpft sich also nicht. Auf der Kathodenseite wird z. B. Wasserstoff eingespeist, auf der Anodenseite Sauerstoff. Die Elektroden sind elektrisch leitende Festkörper. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt findet die eigentliche Reaktion statt. Diese Grenzfläche muss die Reaktion u.U. auch erst ermöglichen, da z. B. der Wasserstoff molekular vorliegt. Da durch den Elektrolyten ein Ladungstransport stattfindet, muss er gut leitend sein, aber chemisch stabil. Gleichzeitig muss ein guter elektrischer Kontakt zu den Elektroden bestehen. Dabei muss der Elektrolyt die Reaktionsstoffe transportieren. Der Separator verhindert eine direkte Reaktion der Ausgangsprodukte, da er den Raum in den Kathoden- und Anodenbereich aufteilt. Den Stofftransport durch den Elektrolyten darf er nicht verhindern, den Innenwiderstand der Zelle nicht wesentlich vergrößern. Den Innenwiderstand R_i der Zelle kann man durch Strom- und Spannungsmessung bestimmen.

$$R_i = \frac{U}{I} \quad (1)$$

Dieser setzt sich aus den Widerständen der Elektroden, dem Widerstand des Elektrolyten und dem Widerstand des Separators zusammen. Dabei beeinflussen Flächengröße, Abstände, spezifische Widerstände, Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur den Innenwiderstand der Zelle. Ein hoher Innenwiderstand be-

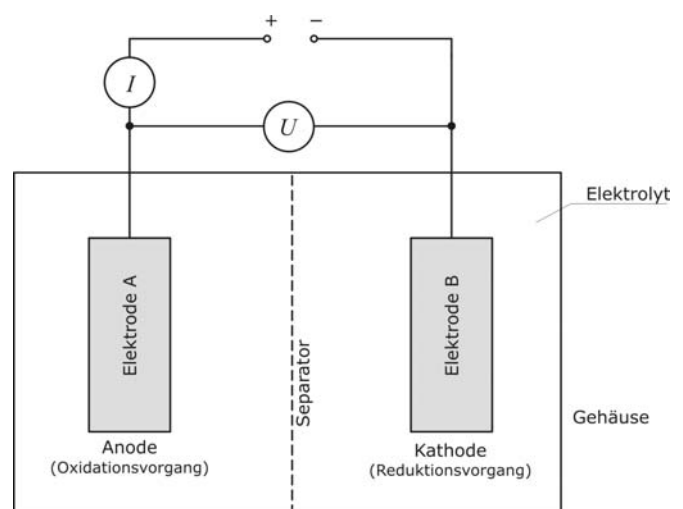


Abb. 1 Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle

deutet Erwärmung und damit geringere Energieausbeute. Dies Verhalten wird durch die Größe Wirkungsgrad η beschrieben. Er gibt an, welcher Anteil der zugeführten Energie (bzw. Arbeit) nach der Wandlung in einem System noch genutzt werden kann.

$$\eta = \frac{E_{\text{nutzbar}}}{E_{\text{zugeführt}}} \quad (2)$$

Der Wirkungsgrad ist stets kleiner 1 und kann auch in Prozent angegeben werden.

In einer Brennstoffzelle findet eine „kalte Verbrennung“ statt. In ihr wird der Wasserstoff kontrolliert oxidiert, der dazu nötige Ladungstransport findet in einem äußeren Stromkreis statt. Chemische Reaktionen lassen sich mit der Reaktionsenthalpie H beschreiben.

$$dH = dU + d(pV) = dQ - \delta W + pdV \quad (3)$$

Wird Wasserstoff verbrannt (bei konstantem Druck), dann steht die Reaktionsenthalpie als Wärme dQ zur Verfügung. Findet diese Reaktion in der Brennstoffzelle statt (bei konstantem Druck und [fast] konstanter Temperatur), so steht W für die elektrische Arbeit im äußeren Stromkreis [Die Temperatur in der Brennstoffzelle wird sich durch ihren Innenwiderstand bei Stromfluss minimal erhöhen, steht hier aber nicht zur Disposition]. Die maximal nutzbare Energie wird durch die freie Reaktionsenthalpie G bei reversiblen Prozessen und konstantem Druck beschrieben (S – Entropie).

$$dG = dH - Q_{rev} = dH - TdS = W_{rev} \quad (4)$$

Wenn Wasserstoff verbrennt (unter Normalbedingungen [$T=298\text{K}$ und $p=101,3\text{kPa}$]), so betragen

$$dH = -242 \text{ kJ/Mol und} \\ dG = -237 \text{ kJ/Mol.}$$

$$\eta_G = \frac{dG}{dH} \quad (5)$$

Daraus ergibt sich ein theoretischer Wirkungsgrad von $\eta_G = 98\%$. Gegenüber dem CARNOT-Prozess findet diese Umwandlung bei normaler Temperatur statt. Dieser Wirkungsgrad wird auch GIBBSscher Wirkungsgrad genannt.

Die elektrische Energie E_{el} , die eine Brennstoffzelle maximal abgeben kann, kann berechnet werden gemäß

$$E_{el} = QU_0 = dG \quad (6)$$

Mit dem FARADAYSchen Gesetz

$$Q = It = nzF \quad (7)$$

ergibt sich

$$E_{el} = nzFU_0 = dG \quad (8)$$

(mit N_A – AVOGADRO-Konstante, n – Anzahl der Mole, e – Elementarladung, F – FARADAY-Konstante, z – Anzahl der Ladungen). Wird ein Mol zweiatomiger Wasserstoff reversibel mit Sauerstoff umgesetzt, so ergibt sich eine Potenzialdifferenz von $U_0=1,4 \text{ V}$. Das wäre die maximal mögliche Gleichgewichtsspannung an einer Brennstoffzelle. An einer Brennstoffzelle kann man je nach Belastung eine Spannung von etwa $U \approx 0,8 \text{ V}$ messen. Daraus ergibt sich der belastungsabhängige Spannungswirkungsgrad

$$\eta_U = \frac{U}{U_0} \quad (9)$$

Die niedrigere Zellspannung ergibt sich aus inneren Verlusten bei der „kalten Verbrennung“ innerhalb der Zelle (Separator hält nicht alle Ladungen ab, nicht aller Wasserstoff wird oxidiert, Katalysatorwirksamkeit).

Daneben wird manchmal noch der FARADAYSche Wirkungsgrad oder auch Stromwirkungsgrad angegeben

$$\eta_I = \frac{I}{I_0}, \quad (10)$$

wobei I_0 die maximal mögliche Stromstärke ist.

Der Gesamtwirkungsgrad η ist das Produkt aller Teilwirkungsgrade.

$$\eta = \eta_G \eta_U \eta_I \quad (11)$$

Bei technischen Anlagen muss man noch den Eigenenergiebedarf für Steuerung und Regelung hinzurechnen.

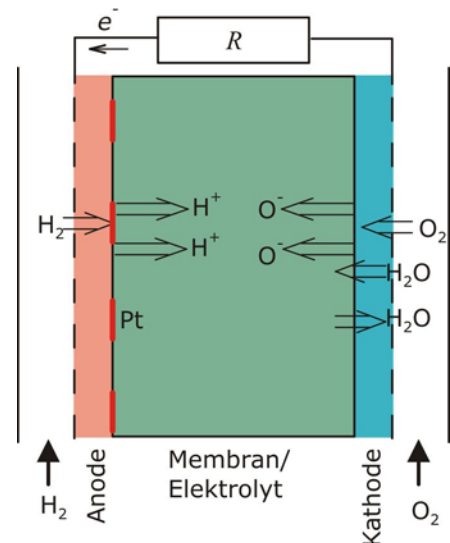


Abb. 2 Prinzipieller Aufbau einer PEM-Zelle

2.2. Die PEM-Brennstoffzelle

Die verwendete Brennstoffzelle gehört zu dem Typ PEMFC (Proton Exchange Membran Fuel Cell). Als zentrales Teil be-

sitzt sie eine sogenannte Protonenaustauschmembran (PEM). Diese Membran erfüllt zwei Funktionen. Einerseits stellt sie den Separator dar, andererseits den Elektrolyten – in diesem Fall einen Feststoffelektrolyten. Diese Membran basiert auf Polytetrafluorethylen (Teflon), in das SO_3^- -Ionen eingearbeitet wurden. Die Schichtdicke liegt im $100\mu\text{m}$ -Bereich. In der Membranstruktur ist Wasser angereichert (bis maximal 40%). Sie muss vor Austrocknen geschützt sein oder vor Gebrauch angefeuchtet werden. Auf beiden Seiten der Membran befindet sich je eine hochporöse Kohlenstoffschicht, die die Elektroden darstellen. Oft werden zur Ableitung der Ladungen darauf gitterförmige Metallfolien angebracht. Damit H_2 reagiert, muss es atomar vorliegen. Dazu wird als Katalysator sehr fein verteiltes Platin verwendet. In der benutzten Zelle ist das Metall auf die Membran aufgedampft worden. Membran und beide Kohlenstoffschichten sind miteinander verpresst. Beidseitig ist für die Gase eine Gasverteilungsstruktur vorhanden (vgl. Abb. 2).

Um Wasserstoff und Sauerstoff aus Wasser zu gewinnen, kann das Prinzip der PEM-Zelle zur Elektrolyse genutzt werden. Es muss an die im Wasser befindliche Zelle nur eine Spannung größer als die Gleichgewichtsspannung angelegt werden. Das Wasser muss nicht durch Elektrolyte leitfähig gemacht werden. Dieses System wird Elektrolyseur genannt. Durch diese Art der Erzeugung hat man gegenüber den Gasvorratsflaschen gleich die Gewähr, dass die Gase angefeuchtet sind und damit keine Gefahr besteht, dass die Membran austrocknet.

3. Experiment

3.1. Versuchsanordnung

Die Versuchsanlage, bestehend aus dem gaszeugenden System und zwei Brennstoffzellen, ist – wie aus Abb. 3 ersichtlich – in einem Rahmengestell angebracht. Ein zum System gehörendes Solarmodul wird nicht eingesetzt. Statt dessen wird der Elektrolyseur an ein Netzgerät angeschlossen, um stets die nötigen Gasmengen zur Verfügung zu haben. Für elektrische Messungen sind ein Messmodul (Strom- und Spannungsmesser) und ein Verbrauchermodul (umschaltbare Widerstände, Lampe und Motor) vorhanden. Vor Versuchsbeginn wird der Elektrolyseur über das Messmodul mit dem Netzgerät verbunden. Die Gasverbindungen sind schon angebracht. Man achtet darauf, dass die beiden Plasteklemmen an den Schläuchen geschlossen sind.

Folgende Betriebsparameter dürfen nicht überschritten werden:

- Stromstärke durch den Elektrolyseur: 4A (oder $U=2\text{ V}$)
- Stromstärke durch die Brennstoffzelle: 2 A (Kurzschluss vermeiden)

Zuerst wird das Netzgerät eingeschaltet und dessen Stromstärke auf $I = 1\text{ A}$ gestellt. Nach kurzer Zeit wird man an beiden Elektroden Gase aufsteigen sehen, die in den Verdrängungsbehältern gespeichert werden.

Inzwischen werden beide Brennstoffzellen in Reihe geschaltet und mit dem Verbraucher- und einem Messmodul verdrahtet. Der Drehschalter für die Widerstände am Verbrauchermodul steht auf open. Die beiden Plasteklemmen an der Brennstoffzelle werden geöffnet, die Metallklemmen dürfen nicht verstellt werden. Durch den Schwereindruck in den Vorratsbehältern des Elektrolyseurs werden die Gase durch die Brennstoffzellen gedrückt, da die Metallklemmen ein wenig geöffnet sind. Nach 1 bis 2 min muss die Spannung am Messmodul langsam auf einen Wert $U \approx 1,6\text{ V}$ ansteigen. Man kann dann den Drehschalter des Verbrauchermoduls auf einen Widerstand $R = 20\ \Omega$ stellen. Da jetzt Wasserstoff und Sauerstoff durch die Leitungen strömen, werden die Zellen durchgespült, damit andere Gase (aus der Luft) entfernt werden und die nötige Feuchtigkeit sich ansammelt. Alle Versuche werden stets mit einer Reihenschaltung beider Zellen durchgeführt.

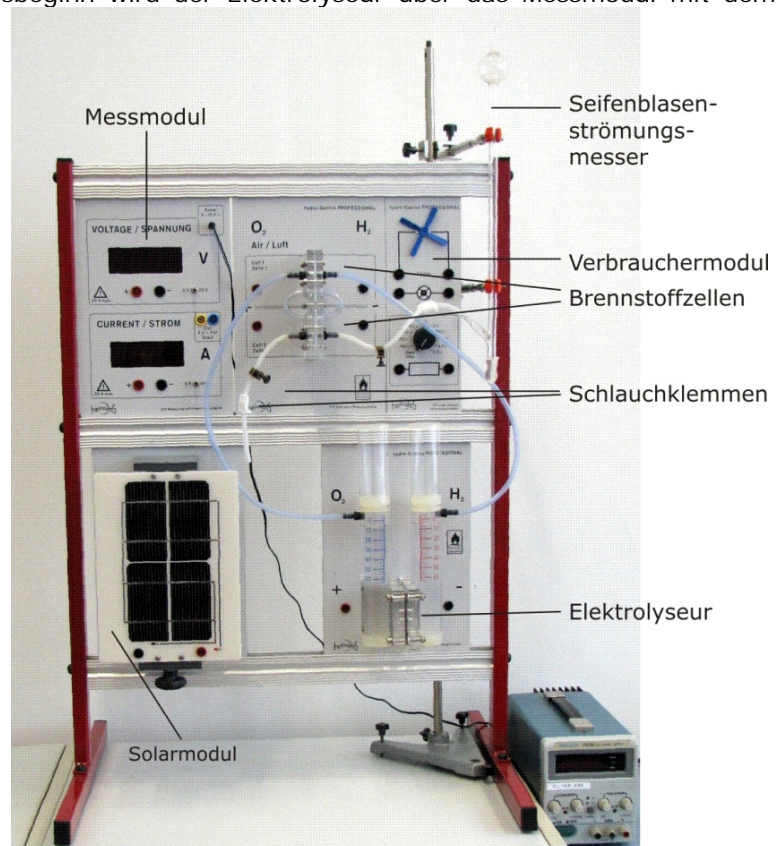


Abb. 3 Versuchsaufbau

3.2. Hinweise zur Versuchsdurchführung

zur Messaufgabe 1.2.1.

Das Netzgerät wird ausgeschaltet. Über das zweite Messmodul wird eine Spannungs- und Stromstärkemessung für das Elektrolysemodul aufgebaut. Nach Abnahme der Schaltung werden die entsprechenden Messungen vorgenommen.

zur Messaufgabe 1.2.2.

Der Schalter des Lastwiderstandes wird auf open gestellt, die Plasteklemmen werden geschlossen. Das Netzgerät wird eingeschaltet und auf $I = 1,0 \text{ A}$ gestellt, die Zeitmessung beginnt. Das aufgefangene Wasserstoffgas wird an der Skala des Auffangbehälters abgelesen. Die Messdauer sollte 8 min dauern, es wird jede halbe Minute abgelesen. Wir nehmen an, dass die Temperatur konstant bleibt und sich der Druck nur vernachlässigbar gering erhöht. Es werden ein $V(t)$ - und ein $Q(V)$ -Diagramm gezeichnet. Mit der Gl. 7 kann man die FARADAY-Konstante berechnen, wenn man berücksichtigt, dass Wasserstoff zwar atomar abgeschieden wird, aber als molekulares Gas aufsteigt, d. h. das Volumen muss doppelt angesetzt werden. Das Gas nimmt unter Normalbedingungen $V_0 = 22,4 \text{ l}$ pro Mol ein.

zur Messaufgabe 1.2.3.

Die Gaserzeugung wird erhöht, d. h. es wird die maximal mögliche Stromstärke $I = 3 \text{ A}$ des Netzgerätes genutzt. Erst wenn die Gasvorratsbehälter gefüllt sind, wird der Drehschalter des Verbrauchermoduls auf die kleinste Last gestellt und die Messwerte zügig abgelesen. Dann wird sofort auf die nächst größere Last geschaltet, danach kann die Stromstärke auf $I = 2 \text{ A}$ zurück geregelt werden. Es wird einschließlich der Schalterstellung open gemessen.

zur Messaufgabe 1.2.4.

Der Gasvorratsbehälter von Wasserstoff ist gefüllt. Die Plast-Schlauchklemmen sind geschlossen. Nachdem die Gasproduktion eingestellt wurde, beginnt die Zeitmessung.

zur Messaufgabe 1.2.5.

Die Messungen sind immer mit vollem Wasserstoffvorrat auszuführen. Während der Messungen wird kein Gas erzeugt.

zur Messaufgabe 1.2.6.

Für diese Messung wird der Gasaustritt auf der Wasserstoffseite an den Seifenblasenströmungsmesser angeschlossen. Beginnen Sie mit dem kleinsten Widerstand. Die Stromstärke am Elektrolyseur wird so geregelt, dass sich die Füllhöhe im Gasvorratsbehälter nicht ändert. Das Netzgerät hat einen Grob- und einen Feinregler für die Stromstärke. Für eine genauere Messung des Wasserstoffverlustes wird am Seifenblasenströmungsmesser durch Drücken der Gummiblase eine Seifenhaut erzeugt. Diese sollte ihre Höhe nur geringfügig ändern. Die Messungen sind mit den größeren Widerständen zu wiederholen.

Abschließend sind die Plasteklemmen an den Gasaustrittsschläuchen wieder zu schließen.

4. Literatur

- [1] DEMTRÖDER: Experimentalphysik 2; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 2006, Abschn. 2.8.5
- [2] Experimentieranleitung „hydro-Genius“; heliocentris Energiesysteme, Berlin 2000
- [3] <http://www.innovation-brennstoffzelle.de/> (Stand 22.02.2010)
- [4] <http://www.diebrennstoffzelle.de> (Stand 25.02.2010)