

PCF 1/2 - Brennstoffzelle und Elektrolyse

Einführung

Während in Elektrolysezellen elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt wird, wandeln Brennstoffzellen die chemische Energie der Brennstoffe direkt in elektrische Energie um. In Batterien laufen diese beiden Prozesse beim Laden und Entladen abwechselnd ab, wohingegen in Brennstoffzellen das gasförmige Aktivmaterial kontinuierlich zugeführt werden muss und beim „Entladen“ verbraucht wird. Brennstoffzellen sind nicht für den Elektrolysebetrieb ausgelegt und benötigen daher eine externe Brennstoffversorgung, welche durch einen Elektrolyseapparat (Elektrolyseur) gewährleistet werden kann. In diesem Praktikumsversuch soll die grundlegende Funktionsweise von Elektrolyseuren und Wasserstoff-Brennstoffzellen demonstriert werden, sowie das Betriebsverhalten der Brennstoffzelle quantitativ ausgewertet werden.

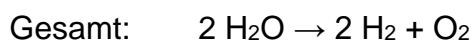
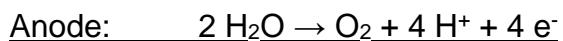
Aufgabenstellung

1. Messen Sie das vom Elektrolyseur produzierte Gasvolumen innerhalb einer Zeit t und bestimmen Sie daraus die Faraday-Konstante sowie den energetischen und Faraday'schen Wirkungsgrad des Elektrolyseurs.
2. Messen Sie die Kennlinien einer PEM-Brennstoffzelle im Luft- und im Sauerstoffbetrieb und ermitteln Sie daraus die Austauschstromdichte j_0 , den Durchtrittsfaktor α , sowie den Ohm'schen Beitrag r .

Grundlagen

Der Elektrolyseur besteht aus einer Zelle mit zwei Platin-Elektroden in saurem Elektrolyten, in welcher durch Anlegen einer Gleichspannung Wasser in Wasserstoff- und Sauerstoffgas gespalten wird:

Elektrolyse



Der Wirkungsgrad eines Elektrolyseurs kann auf zwei verschiedene Arten beschrieben werden. Zum einen über den **energetischen Wirkungsgrad**, der das Verhältnis zwischen der in den Elektrolyseur eingespeisten elektrischen Energie W_{el} und der in den erzeugten Gasen enthaltenen chemischen Energie W_{chem} angibt. Für den energetischen Wirkungsgrad η_E gilt:

$$\eta_E = \frac{W_{\text{chem}}}{W_{\text{el}}} = \frac{n_{\text{H}_2} \cdot \Delta_R H_{298\text{K}}^0}{U \cdot I \cdot t} = \frac{\frac{p \cdot V_{\text{H}_2}}{RT} \cdot \Delta_R H_{298\text{K}}^0}{U \cdot I \cdot t} \quad (1)$$

Dabei ist n_{H_2} die produzierte Stoffmenge Wasserstoff, $\Delta_R H_{298\text{K}}^0$ die Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R H_{298\text{K}}^0 = 285.830 \pm 0.040 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$)^[1] der Wasser-elektrolyse, p der Druck, V_{H_2} das produzierte Wasserstoffgasvolumen, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, U die angelegte Spannung, I die Stromstärke und t die Zeit.

Zum anderen kann der Elektrolyseur über den **Faraday'schen Wirkungsgrad**, der sich aus dem Verhältnis der tatsächlich produzierten Stoffmenge zur theoretisch berechneten Stoffmenge $n_{\text{H}_2, \text{Faraday}}$ nach dem Faraday'schen Gesetz ergibt. Die tatsächlich produzierte Stoffmenge $n_{\text{H}_2, \text{Gasgleichung}}$ lässt sich aus dem gemessenen Gasvolumen mithilfe der allgemeinen Gasgleichung errechnen. Für den Faraday'schen Wirkungsgrad η_F gilt somit:

$$\eta_F = \frac{n_{\text{H}_2, \text{Gasgleichung}}}{n_{\text{H}_2, \text{Faraday}}} = \frac{\frac{p \cdot V_{\text{H}_2}}{RT}}{\frac{I \cdot t}{F \cdot z}} \quad (2)$$

Hierbei F die Faraday Konstante und z die Anzahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen.

Die bei der Elektrolyse entstandenen Gase könnten gespeichert werden und bei Stromknappheit wieder in einer Brennstoffzelle verstromt werden. Für diesen Versuch werden die Gase jedoch direkt in einer solchen weiterverwendet.

In einer Protonenaustauschmembran-Brennstoffzelle (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC, siehe Abbildung 1) werden die Gase bei konstantem Gasfluss wieder in Wasser umgewandelt und dabei verstromt:

Brennstoffzelle

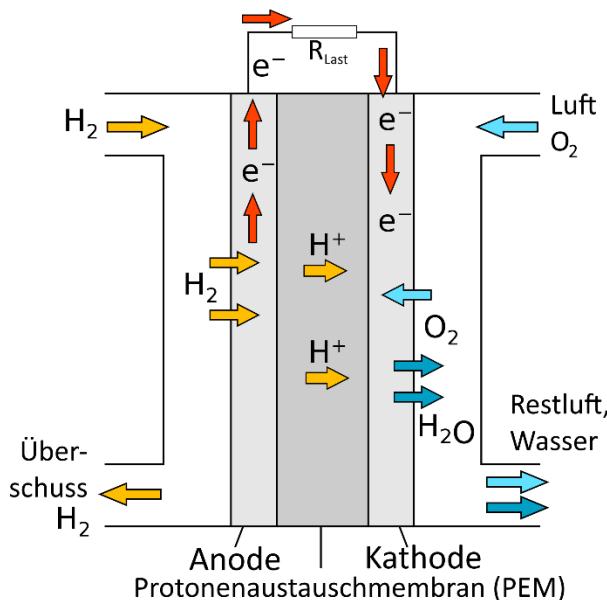
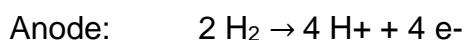


Abbildung 1: Schematische Darstellung einer PEM-Brennstoffzelle. Die hier dargestellten Elektroden bestehen aus Gasdiffusionsschicht, Katalysator und Stromsammler.

Die protonenleitende PEM-Membran dient dabei als Elektrolyt. Als Elektrodenmaterial für beide Elektroden wird dazu gasdurchlässiger, poröser Kohlenstoff verwendet, welcher mit Platin als Katalysator beschichtet ist.^[1] Die theoretische Gleichgewichtszellspannung der PEM-Brennstoffzelle beträgt 1,23 V, in der Praxis werden durch verschiedene Überspannungsbeiträge (siehe unten) typischerweise nur Spannungen unter 1 V im Leerlauf gemessen. Da im Gegensatz zu einer Batterie die Spannung sich bei konstanter Brennstoffversorgung zeitlich nicht ändert, werden Brennstoffzellen typischerweise über ihre Strom-Spannungs-Kennlinie (Abbildung 2) charakterisiert.

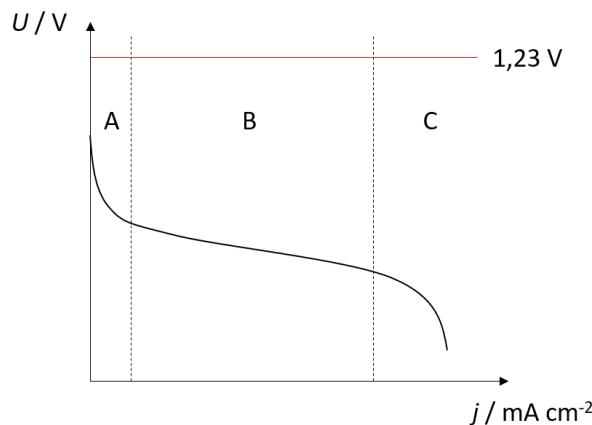


Abbildung 2: Schematischer Verlauf von Spannung U , als Funktion der Stromdichte j für eine typische PEM-Brennstoffzelle. Die Kennlinie lässt sich in drei Bereiche (A, B und C) unterteilen, in welchen unterschiedliche Prozesse den Spannungsabfall dominieren.

Zur Messung der Kennlinie wird die Brennstoffzelle als Spannungsquelle mit einem variablen Widerstand verbunden und der Strom als Funktion der Spannung bei unterschiedlichen Widerständen gemessen. Die Kennlinie lässt sich in drei Teile einteilen.

Im Teil **A** (elektrokinetischer Bereich) findet bei kleinen Stromdichten ein rascher Abfall der Spannung vom Startwert U_{OCP} statt. In diesem Bereich dominiert die Aktivierungsüberspannung den Potentialverlauf der Kennlinie. Sie ist die Spannung, die für die Aktivierungsenergie aufgebracht werden muss, damit die Elektronen von der Membran in die Elektrode und umgekehrt fließen können.

Im Bereich **B** (Ohm'scher Bereich) fällt die Spannung deutlich schwächer und nur noch linear ab. Dies kann auf die Dominanz des inneren Widerstands R der Brennstoffzelle zurückgeführt werden.

In Bereich **C** (diffusionskontrollierter Bereich), bei Stromdichten nahe der Grenzstromdichte, ist die Kinetik durch die Diffusion des Wasserstoffs begrenzt. Hier kommt es ebenfalls zu einem Abfall der Leistung der Brennstoffzelle, da es durch den starken Wasserstoffverbrauch zu einem Druckabfall des Wasserstoff-Partialdrucks an der Elektrode kommt.

Für viele elektrochemische Reaktionen steigt die Überspannung an der Oberfläche einer Elektrode exponentiell mit der Stromdichte an (Bereich **A**). Dieses Verhalten wurde von Julius Tafel empirisch nachgewiesen, die mathematische Beschreibung dieses Zusammenhangs ist auch als Tafel-Gleichung bekannt:^[3]

$$\Delta U_{\text{Akt}} = A \cdot \ln \left(\frac{j}{j_0} \right) \quad (3)$$

$$A = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot z \cdot F} \quad (4)$$

Dabei ist ΔU_{Akt} der Spannungsabfall durch die Aktivierungsüberspannung, A der Tafelbeitrag, R die universelle Gaskonstante, T die Temperatur, α der Durchtritts-Koeffizient, z die Anzahl der pro Formelumsatz ausgetauschten Elektronen, F die Faraday-Konstante, j die Stromdichte sowie j_0 die Austauschstromdichte.

Dieser Überspannungsbeitrag existiert grundsätzlich an beiden Elektroden. In der Wasserstoff-Brennstoffzelle ist jedoch die Überspannung der Kathodenseite für die Sauerstoffreduktion wesentlich größer (j_0 ist wesentlich kleiner), weswegen die Überspannung an der Anodenseite im Folgenden vernachlässigt werden kann.

Der dimensionslose Durchtritts-Koeffizient α gibt an, in welchem Bereich der elektrochemischen Doppelschicht der Übergangszustand der Reaktion entsteht bzw. zu welchem Maß die Aktivierungsenergien an der Grenzfläche für die beiden Reaktionsrichtungen durch den Spannungsabfall in der Doppelschicht abgesenkt oder erhöht werden. Er kann daher auch als Symmetriefaktor für die elektrochemische Reaktion angesehen werden und wird von der stattfindenden Reaktion und vom Elektrodenmaterial bestimmt.

Wie bei jedem elektrischen Leiter treten auch bei der PEMFC Ohm'sche Verluste (Bereich **B**) auf, sobald ein Strom fließt. Verursacht werden sie durch den elektrischen Widerstand in den Elektroden, sowie den Kontaktwiderständen, aber hauptsächlich durch den Widerstand für den Ionenfluss durch die PEM. Diese Verluste lassen sich nach dem Ohm'schen Gesetz beschreiben.

Um die Beschreibung der Ohm'schen Verluste kompatibel mit den anderen Spannungsverlusten zu machen, muss die Gleichung als Funktion der Stromdichte j ausgedrückt werden, wozu der flächenspezifische Widerstand r eingeführt wird.

$$U = I \cdot R \quad (5)$$

$$\Delta U_{Ohm} = j \cdot r \quad (6)$$

Dabei ist I die Stromstärke, R der Widerstand, j die Stromdichte und r der flächenspezifische Widerstand (Einheit: Ωcm^2). Im diffusionskontrollierten Bereich (Bereich **C**) kommt es aufgrund von Strömungsverlusten in den Schläuchen und dem übermäßigen Verbrauch der Brennstoffe in Elektrodennähe zu einem Druckabfall. In beiden Fällen verursacht der Druckabfall eine Reduktion der Zellspannung. Eine analytische Darstellung dieses Spannungsabfalls ist bislang noch nicht gelungen, jedoch gibt es einen empirischen Ansatz zur Lösung dieses Problems.^[2] Für diesen Versuch sind Diffusionsverluste jedoch nicht relevant, da mit einem großen Überschuss der Brennstoffe gearbeitet wird.

Somit kann der Spannungsverlauf der Kennlinie über die Bereiche **A** und **B** durch die folgende Gleichung beschrieben werden:

$$U = U_{OCP} - \Delta U_{Akt} - \Delta U_{Ohm} \quad (7)$$

$$U = U_{OCP} - A \cdot \ln\left(\frac{j}{j_0}\right) - j \cdot r \quad (8)$$

Hashtags zur Vorbereitung

Kathode, Anode, Brennstoffzellentypen, Kennlinie, Umrechnung elektrischer in thermodynamische Größen, Überspannung

Kontrollfragen

Die Kontrollfragen dienen zur Vorbereitung auf den Versuch und das Antestat und sind kein Bestandteil des Protokolls.

1. Welche Arten von Brennstoffzellen gibt es und wodurch unterscheiden sich diese?
2. Wodurch unterscheidet sich eine Brennstoffzelle von einer Batterie?
3. Wovon hängt die tatsächliche Spannung einer Brennstoffzelle im Lastbetrieb ab?
4. Erläutern Sie die unterschiedlichen Überspannungsbeiträge einer Brennstoffzelle und nennen Sie deren chemische bzw. physikalische Ursachen.
5. Welche Parameter können zur Charakterisierung von Brennstoffzellen verwendet werden und was ist deren Bedeutung?
6. Leiten Sie mit Hilfe der Faraday-Gleichung und der allgemeinen Gasgleichung einen Ausdruck für die Rate der Wasserstoffentwicklung \dot{V} (in mL/s) sowie die Faraday-Konstante F (in C/mol) in Abhängigkeit des Stromes I (in C/s) für die Elektrolysezelle ab.

Durchführung

Geräte und Chemikalien

- PEM-Brennstoffzellen (H-TEC F107)
- Stromquelle
- Voltmeter
- Amperemeter
- Widerstandsdekade (0-0.9 Ω, 1-9 Ω, 10-90 Ω, 100-900 Ω, 1000-9000 Ω)
- Silikonschläuche
- Kabel
- Elektrolysezelle
- 2 Blasenzähler
- 2 Platinelektroden
- 4 M H₂SO₄
- Deionisiertes Wasser
- Eudiometer
- Wasserbad
- Thermometer
- Stoppuhr

Versuchsablauf

Brennstoffzelle

Befeuchten Sie die PEM-Membranen der Brennstoffzellen beidseitig mit deionisiertem Wasser und tupfen Sie überschüssiges Wasser vorsichtig ab. Verschrauben Sie die PEM-Membran anschließend im dafür vorgesehenen Gehäuse. Wichtig: Die elektrischen Klemmenanschlüsse der Elektroden befinden sich auf der Anodenseite (H_2) der Brennstoffzelle. Verbinden Sie die Elektroden anschließend mit dem Voltmeter.

Teil 1: Bestimmung der Faraday-Konstante

Nehmen Sie den Elektrolyseur mit einem konstanten Strom in Betrieb ($U \leq 15$ V; $I \leq 1$ A) und ermitteln Sie, auf welcher Seite Wasserstoff und auf welcher Seite Sauerstoff entsteht. Messen Sie mit Hilfe eines Eudiometers auf der Wasserstoffseite mehrmals das produzierte Gasvolumen innerhalb einer Zeit t . Nehmen Sie einmalig die Werte der Temperatur und des Luftdrucks während der Gasvolumenmessung auf und lesen Sie die Stromstärke und Spannung des Elektrolyseurs ab.

Teil 2: Kennlinie der Brennstoffzelle

Schließen Sie danach den Schlauch für Wasserstoff auf die dafür vorgesehene Seite (Rückseite) der PEMFC an und spülen Sie diese, bis die Leerlaufspannung konstant ist.

Nehmen Sie die Kennlinie der Brennstoffzelle mit Hilfe eines variablen Widerstands, sowie eines Ampere- und Voltmeters auf. Dazu wird über die Widerstandsdekade der Strom eingestellt und die zugehörige Spannung am Voltmeter abgelesen. Der zugehörige Schaltplan ist in Abbildung 3 dargestellt.

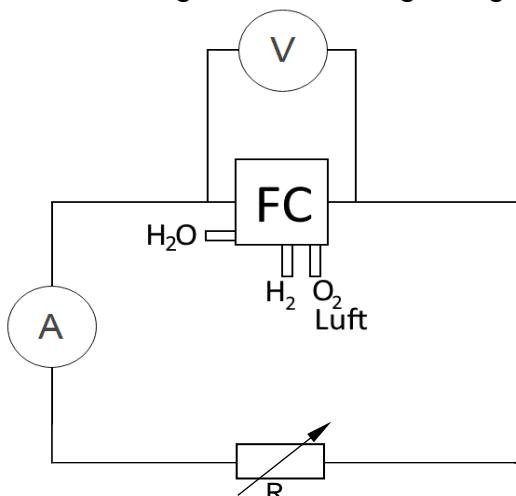


Abbildung 3: Schaltplan zur Aufnahme der Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle.

Der variable Widerstand ist dabei so zu wählen, dass der Abstand der Stromwerte im entstehenden Diagramm möglichst gleichmäßig ist. Nach Aufnahme der Kennlinie für den Luftbetrieb, schrauben Sie die anderen Schlauchanschlüsse auf die gegenüberliegende Seite (Vorderseite, für Sauerstoff) ein, warten Sie etwa 5-10 Minuten und wiederholen Sie die Messung.

Auswertung

Hinweise: Beachten Sie die [Hinweise zur Erstellung eines Protokolls](#). Experimentell ermittelte sowie berechnete Ergebnisse sind möglichst tabellarisch zusammenzufassen. Achten Sie auf nachvollziehbare Rechenwege!

*Zur grafischen Auswertung nutzen Sie bitte OriginPro (kostenfreie [Home Use Lizenz](#) ist über die Webseite des URZ erhältlich)! Hilfreiche Tutorials zur Benutzung von OriginPro finden Sie zum Beispiel [hier](#)! Bei Fragen und Problemen sprechen Sie bitte rechtzeitig mit dem/der Betreuer*in.*

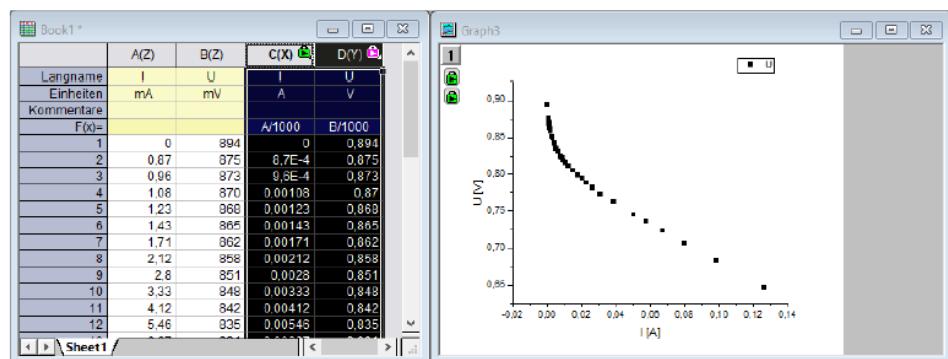
1. Berechnen Sie anhand des gemessenen Gasvolumens, der Temperatur, des Luftdrucks und der Stromstärke innerhalb der Zeit t die Faraday-Konstante F .
2. Berechnen Sie den energetischen und Faraday'schen Wirkungsgrad des Elektrolyseures und diskutieren Sie die Werte, indem sie Sie mit Literatur Wirkungsgraden vergleichen (siehe bspw. [4], [5]).
3. Stellen Sie beide Kennlinien der einzelnen Brennstoffzelle in Luft- und Sauerstoffbetrieb in einem Diagramm gemeinsam dar. Wodurch lassen sich Unterschiede erklären?
4. Ermitteln Sie für beide Kennlinien mithilfe einer nichtlinearer Kurvenanpassung gemäß Gleichung 8 den Tafelbeitrag A , die Austauschstromdichte j_0 und den Ohm'schen Beitrag r . Berechnen Sie aus dem Tafelbeitrag A den Durchtrittsfaktor α nach Gleichung 4; Interpretieren Sie die Ergebnisse. Eine kurze Anleitung zur nichtlinearen Kurvenanpassung in Origin ist dem Vorbereitungsdokument angehängt.

Literatur

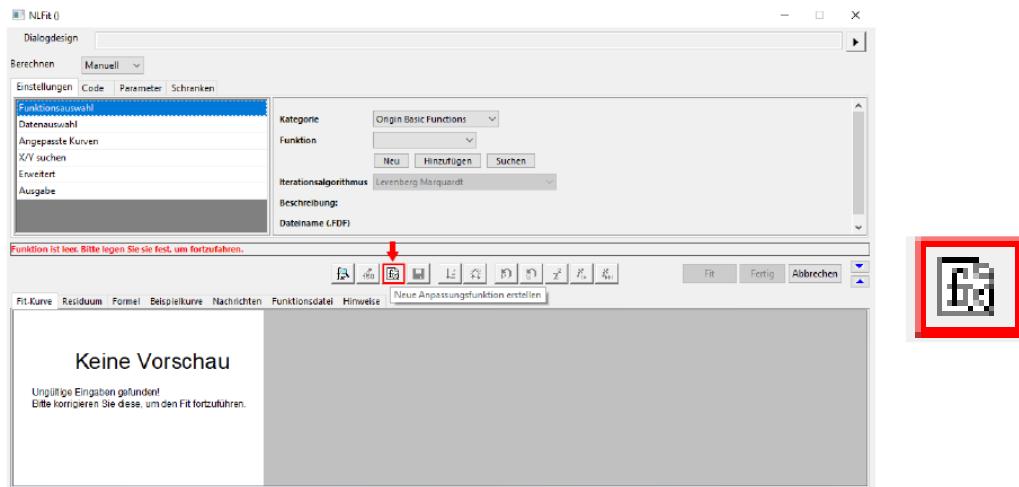
- [1] Cox, J. D., Donald D. Wagman and V.A. Medvedev. "CODATA key values for thermodynamics." (1989).
- [2] P. Kurzweil; *Brennstoffzellentechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2013**.
- [3] G. Reich, M. Reppich; *Regenerative Energietechnik*, Springer Vieweg, Wiesbaden, **2017**.
- [4] Holladay, Jamie & Hu, Jhen-Jia & King, D.L. & Wang, Y.. (2009). An Overview of Hydrogen Production Technologies. *Catalysis Today*. 139. 244-260. 10.1016/j.cattod.2008.08.039.
- [5] Marcelo Carmo, David L. Fritz, Jürgen Mergel, Detlef Stolten, A comprehensive review on PEM water electrolysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.01.151>.

Auswertung der Kennlinie in Origin

Geben Sie die Messdaten in Origin ein, falls nötig, rechnen Sie die Spannung in V und die Stromstärke in A um. Erzeugen Sie ein Punktdiagramm.



Klicken Sie das Diagramm an. Über den Reiter Analyse → Anpassen → Nichtlinearer Fit... (Shortcut: Strg+Y) gelangen Sie in den NLFit-Editor. Wählen Sie dort den „Neue Anpassungsfunktion erstellen“-Button.



Von dort an, einmal auf Weiter. Im zweiten Fenster muss folgendes eingestellt werden:

Unabhängige Variablen	<input type="text" value="x"/>
Abhängige Variablen	<input type="text" value="y"/>
Parameter	<input type="text" value="A, R, I"/>
Abgeleitete Parameter	<input type="text"/>
Konstanten	<input type="text"/>
<input type="checkbox"/> Impulsfunktion	

Klicken Sie auf Weiter. Geben Sie unter Funktionskörper die Gleichung

$$y = U_0 - A \cdot \ln(x / I) - R \cdot x$$

ein. Dabei ist U_0 der Messwert des Leerlaufstroms, welcher als Konstante eingetragen werden muss und daher nicht Teil des Fits ist. Klicken Sie nun auf Fertigstellen und danach auf Fit. Die Werte für A , I und R können nun der erzeugten Tabelle entnommen werden. Beachten Sie: Bei der Berechnung wurde die Stromstärke I , nicht die Stromdichte j_0 verwendet. Dies muss bei den Ergebnissen (speziell bei R bzw. r) berücksichtigt werden!