

E50 Brennstoffzelle	
Name:	Matrikelnummer:
Fachrichtung:	Versuchsdatum:
Mitarbeiter/in:	Gruppennummer:
Assistent/in:	Endtestat:

Dieser Fragebogen muss von jedem Teilnehmer **eigenständig** (keine Gruppenlösung!) handschriftlich beantwortet und vor Beginn des Versuchs abgegeben werden. Die Vorbereitung wird zusätzlich durch einen Test bzw. eine mündliche Prüfung über die physikalischen Grundlagen des Versuchs kontrolliert.
(Version: 16. Oktober 2021)

Versuchsziel und Versuchsmethode:

1.) Skizzieren Sie den Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle und erläutern Sie deren Funktionsweise.

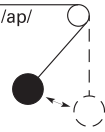
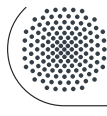
2.) Beschreiben Sie die Reaktionskinetik innerhalb einer PEM-Brennstoffzelle mit Hilfe chemischer Reaktionsgleichungen.

3.) Welche Effekte haben einen Einfluss auf die Strom-Spannungs-Kennlinie einer Brennstoffzelle?

4.) Definieren Sie den Begriff Wirkungsgrad. Was unterscheidet den Energiewirkungsgrad vom theoretischen Wirkungsgrad?

5.) An eine Brennstoffzelle wird eine ohm'sche Last angeschlossen. Wie groß muss deren Widerstand sein, damit die maximale Leistung der Brennstoffzelle abgerufen wird?

6.) Der Innenwiderstand einer Brennstoffzelle soll bestimmt werden. Ist hier die Strom- oder Spannungsfehlerschaltung geeigneter? Begründen Sie!



E Elektrizitätslehre

E50 Brennstoffzelle

Diese Anleitung kann und soll kein Lehrbuch ersetzen. Die beschriebenen Grundlagen stellen einen kurzen Überblick dar und sind daher zum Erlernen der physikalischen Grundlagen nicht ausreichend. Genauere Beschreibungen finden sich in:

- [1] *Kapitel* Brennstoffzellen als effiziente Energiewandler. In: LEHMANN, J. ; LUSCHTINETZ, T.: *Wasserstoff und Brennstoffzellen: Unterwegs mit dem saubersten Kraftstoff*. Springer, 2014. – E-Book
- [2] *Kapitel* Herstellung von Wasserstoff. In: LEHMANN, J. ; LUSCHTINETZ, T.: *Wasserstoff und Brennstoffzellen: Unterwegs mit dem saubersten Kraftstoff*. Springer, 2014. – E-Book
- [3] *Kapitel* Brennstoffzellen (in “Ladungstransport in Flüssigkeiten“). In: HERING, E.: *Physik für Ingenieure*. Springer, 2016. – E-Book
- [4] *Kapitel* Zellspannung und Elektrodenpotential. In: KURZWEIL, P.: *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Springer Vieweg, 2013. – E-Book
- [5] *Kapitel* Leistung, Wirkungsgrad. In: HERING, E.: *Physik für Ingenieure*. Springer, 2016. – E-Book
- [6] *Kapitel* Widerstände, Ohm’sches Gesetz. In: EICHLER, H.-J.: *Das neue Physikalische Grundpraktikum*. Springer, 2016. – E-Book
- [7] *Kapitel* Thermodynamik. In: KURZWEIL, P.: *Brennstoffzellentechnik: Grundlagen, Komponenten, Systeme, Anwendungen*. Springer Vieweg, 2013. – E-Book

Stichworte

PEM-Brennstoffzelle [1], Elektrolyse von Wasser [2], Elektrodenreaktion [3], Reaktionsenthalpie [4], Gibbs-Energie [4], Energiewirkungsgrad [5], elektrische Leistung [6], Strom- und Spannungsfehlerschaltung [6]

Grundlagen

In Brennstoffzellen macht man sich den Vorgang der “kalten Verbrennung” zunutze, um aus Wasserstoff und Sauerstoff direkt elektrischen Strom zu gewinnen. Die beiden Gase können durch die Elektrolyse von Wasser erzeugt werden, eine Gewinnung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffverbindungen oder Betrieb mit Luftsauerstoff sind ebenfalls

möglich. Es gibt verschiedene Realisierungen von Brennstoffzellen, beispielsweise die alkalische oder die Festoxid-Brennstoffzelle. In diesem Versuch wird die verbreitete und mobil nutzbare *proton exchange membrane fuel cell* (PEM-Brennstoffzelle, auch PEFC) verwendet.

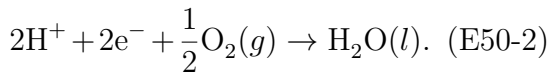
PEM-Brennstoffzelle

Abb.E50-1 zeigt den schematischen Aufbau einer Solchen. Eine protonendurchlässige, jedoch elektronen- und gasdichte Membran ist von beiden Seiten mit einer Gas-Diffusionsschicht aus Kohlenstoff versehen, die an der Grenzfläche zur Membran mit einem Platin-Katalysator besetzt ist. Außen befinden sich jeweils Metallelektroden.

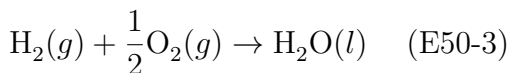
Im Betrieb wird auf der einen Seite Wasserstoffgas zugeführt. An der Grenzfläche von Membran, Katalysator und Wasserstoffgas wird dieses zunächst zu atomarem Wasserstoff H gespalten und weiter in Proton und Elektron:



Da nur Protonen die Membran passieren können, diffundieren diese hindurch, während die Elektronen den Weg über den äußeren Stromkreis nehmen. An der Kathode werden die Sauerstoffmoleküle zerlegt und bilden zusammen mit den Elektronen und H⁺-Ionen Wasser,



Insgesamt läuft demnach die Reaktion



ab, bei welcher $\Delta H_l = -286 \text{ kJ/mol}$ Energie frei wird (bei Raumtemperatur). Diese Reaktionsenthalpie bezieht sich auf die Reaktion zu flüssigem Wasser. Im Gegensatz hierzu liegt die Reaktionsenthalpie zu gasförmigem Wasser bei $\Delta H = -242 \text{ kJ/mol}$. Die Enthalpiedifferenz von 44 kJ/mol ergibt sich ausschließlich durch die Besetzung unterschiedlicher thermischer Niveaus, welche hier nicht in Form von elektrischer Energie nutzbar gemacht werden kann. Folglich kann in diesem Versuch mit der Reaktionsenthalpie zu gasförmigem Wasser gerechnet werden.

Fließt kein Strom (unendlich hoher Lastwiderstand), so baut sich mit der Zeit die Leerlaufspannung auf, bei welcher sich schließlich die Teilreaktionen (Gl. E50-1 und E50-2) mit ihrer jeweiligen Rückreaktion im Gleichgewicht befinden. Diese beträgt idealerweise

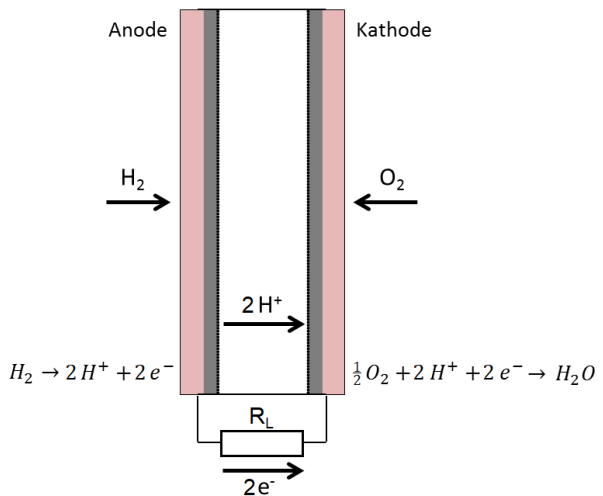


Abb. E50-1: Schematischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle und angeschlossenem Lastwiderstand.

$U_0 = 1,18 \text{ V}$, liegt jedoch in der Realität bei etwa $0,9 \text{ V}$ bis $1,0 \text{ V}$. Dies liegt an der nötigen “Überspannung”, welche für das Einsetzen eines Stromflusses nötig ist, und internen elektrischen Verlustströmen sowie unerwünschtem Gasdurchtritt. Weiterhin verringert sich die Zellspannung je nach angeschlossenem Lastwiderstand R_L durch den entstehenden Stromfluss. Die hieraus entstehende Kennlinie (Zellspannung in Abhängigkeit des fließenden Stroms) ist in Abb. E50-2 beispielhaft dargestellt. Wie beschrieben wird die theoretische Zellspannung von $U_0 = 1,19 \text{ V}$ bei $I = 0$ nicht erreicht. Mit wachsendem Strom ergeben sich ohm'sche Verluste durch den Innenwiderstand der Zelle. Die Zellspannung kann man näherungsweise durch

$$U(I) = U_0 - R_i \cdot I \quad (\text{E50-4})$$

beschreiben. Demnach kann der Innenwiderstand näherungsweise aus der Steigung im mittleren Teil der Kennlinie ermittelt werden:

$$R_i = -\frac{\Delta U}{\Delta I}. \quad (\text{E50-5})$$

Wird ein charakteristischer Stromwert überschritten, so kann die Zufuhr der Reaktionsgase nicht mehr aufrecht erhalten werden und die Spannung bricht ein.

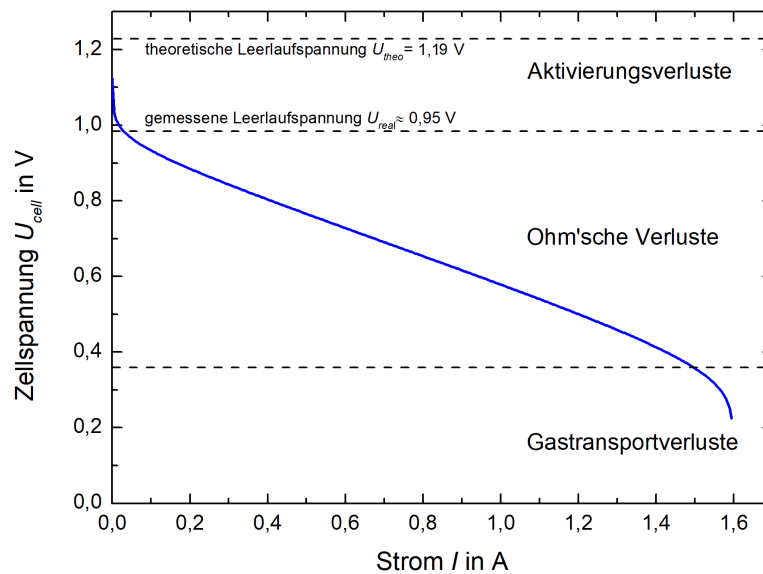


Abb. E50-2: Beispielhafte Kennlinie einer PEM-Brennstoffzelle, mit den drei dominierenden Einflussfaktoren Überspannung, Innenwiderstand und Gaskonzentration.

Elektrolyse von Wasser

Die zum Betrieb der Brennstoffzelle nötigen Gase H_2 und O_2 werden in diesem Versuch durch Wasserelektrolyse gewonnen. Sie wird in einer der Brennstoffzelle sehr ähnlichen PEM-Elektrolysezelle durchgeführt (siehe Abb. E50-3) und produziert gemäß Gl. E50-3 (Rückreaktion) die benötigten Gase, die zur weiteren Verwendung aufgefangen werden. Als Ausgangsstoff ist im Elektrolyseur (flüssiges) destilliertes Wasser vorhanden, welches an der Anode zerlegt wird und Sauerstoffgas bildet:



Die Protonen wandern wiederum durch die Membran und werden mit den über den Stromkreis transportierten Elektronen zu Wasserstoff(-gas) kombiniert. So entstehen räumlich getrennt die zum Brennstoffzellenbetrieb benötigten Gase. Die nötige Spannung beträgt theoretisch wiederum $U = 1,18\text{ V}$, real jedoch aufgrund von Überspannung und Verlustprozessen etwas mehr.

Wirkungsgrad

Typischerweise wird unter dem Begriff "Wirkungsgrad" der Energiewirkungsgrad verstanden, der die nutzbar gemachte Energie E_{ab} zu der eingesetzten Energie E_{zu} ins Verhältnis setzt. Bei der Wasserelektrolyse ergibt dies

$$\eta_E = \frac{E_{ab}}{E_{zu}} = \frac{V_{H_2}/V_m \cdot |\Delta H|}{U \cdot I \cdot \Delta t}, \quad (E50-7)$$

mit dem produzierten Volumen Wasserstoffgas V_{H_2} , dem Molvolumen $V_m = 24,6\text{ L/mol}$ (Raumtemperatur) und der molaren Reaktionsenthalpie $\Delta H = -242\text{ kJ/mol}$, sowie dem Produkt aus eingesetzter elektrischer Leistung $P = U \cdot I$ und der Zeitdauer Δt der Elektrolyse. Für den Energiewirkungsgrad des umgekehrten Vorgangs in der Brennstoffzelle gilt der Kehrwert des letzten Teils von Gl. E50-7, wobei die verbrauchte elektrische Leistung durch die am Lastwiderstand abfallende Spannung U und den fließenden Strom I bestimmt ist und V_{H_2} die verbrauchte Menge Wasserstoffgas beschreibt.

Der theoretisch maximal mögliche Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle lässt sich über die Gibb'sche freie Enthalpie (Gibbs-Energie) $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ berechnen, die auch die Entropiedifferenz ΔS der Umwandlung berücksichtigt. Sie beschreibt für isotherme und isobare reversible Prozesse die maximal leistbare Arbeit, daher kann aus ihr direkt auf

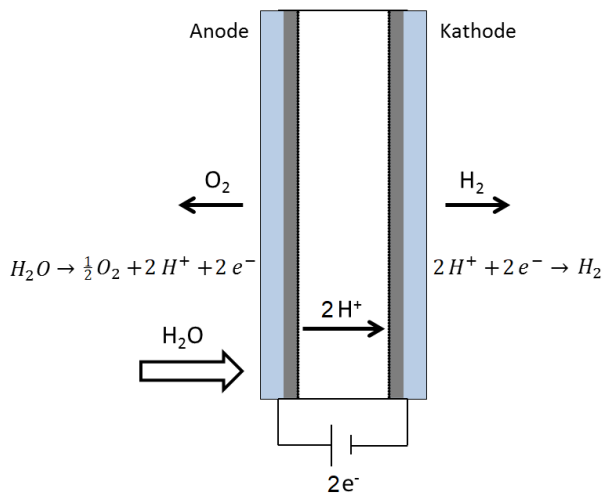


Abb. E50-3: Schematischer Aufbau einer PEM-Elektrolyse-Zelle.

den theoretischen Wirkungsgrad geschlossen werden [7]:

$$\eta_{theo} = \frac{\Delta G}{\Delta H}. \quad (\text{E50-8})$$

Für die Brennstoffzellen-Reaktion aus Gl. E50-3 ist $\Delta G = 229 \text{ kJ/mol}$, damit ergibt sich $\eta_{theo} = 0,95$. Zu beachten ist, dass die Verdampfungsenthalpie wie oben erläutert nicht elektrisch nutzbar ist und deshalb nicht eingerechnet wird.

Mithilfe dieser Gleichung kann gleichzeitig die korrespondierende Leerlaufspannung bestimmt werden. Hierfür wird angenommen, dass jedes Wasserstoffmolekül 2 Elektronen zum Stromfluss beiträgt, Verluste werden nicht berücksichtigt. Für 1 mol H_2 -Gas, das in der Zeit Δt umgesetzt wird, erwartet man also einen Strom von $I = \frac{2 \cdot N_A \cdot e}{\Delta t}$. Damit beträgt der theoretische Wirkungsgrad

$$\eta_{theo} = \frac{W_{el}}{W_{H_2}} = \frac{U \cdot I \cdot \Delta t}{1 \text{ mol} \cdot \Delta H} = \frac{2eN_A U}{\Delta H}, \quad (\text{E50-9})$$

mit der Elementarladung e , der Avogadrokonstanten N_A , der Zellspannung U und der Reaktionsenthalpie ΔH . Für $\eta_{theo} = 0,95$ ergibt sich die genannte Spannung von $U = 1,18 \text{ V}$.

In realen Brennstoffzellen sind Verluste in Form von Gasleckage, Gasdiffusion durch die Membran und dem Innenwiderstand der Brennstoffzelle zu erwarten.

Stromfehler- und Spannungsfehlerschaltung

Ein ideales Strommessgerät sollte den Innenwiderstand 0Ω , ein ideales Spannungsmessgerät den Innenwiderstand $\infty \Omega$ haben - reale Messgeräte weichen davon ab. So beträgt zum Beispiel der Innenwiderstand des Spannungsmessers DMM3021 „nur“ $10 \text{ M}\Omega$. Als Folge davon kann an einem Bauteil nie gleichzeitig Strom und Spannung fehlerfrei gemessen werden: In Abb. E50-4 fließt durch die Parallelschaltung des Spannungsmessers zum Lastwiderstand ein zusätzlicher Fehlerstrom durch das Strommessgerät. In der alternativen, gestrichelten Anordnung wird dieser Fehlerstrom zwar vermieden, dafür muss man einen Spannungsfehler in Kauf nehmen: Zusätzlich zur Spannung am Lastwiderstand fällt eine Spannung am Strommessgerät ab, deren Größe meist auch noch vom gewählten Messbereich abhängt. In der Praxis muss man sich entscheiden, in welcher der beiden Messanordnungen der kleinere Fehler entsteht und ggf. den Fehler mithilfe der Instrumentendaten herausrechnen.

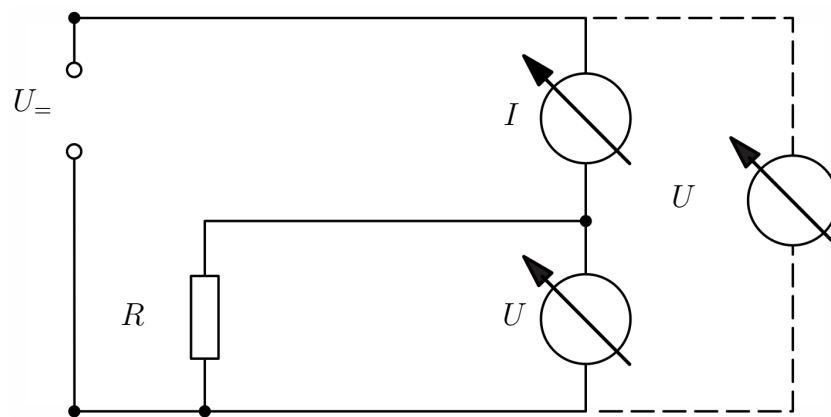


Abb. E50-4: Anordnung zur Messung eines Widerstandes R in Stromfehlerschaltung (rechts, gestrichelt: Spannungsfehlerschaltung).

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einem Elektrolyseur, einer Brennstoffzelle, einer Verbraucher-Messbox sowie einem Netzgerät und zwei Digitalmultimetern.

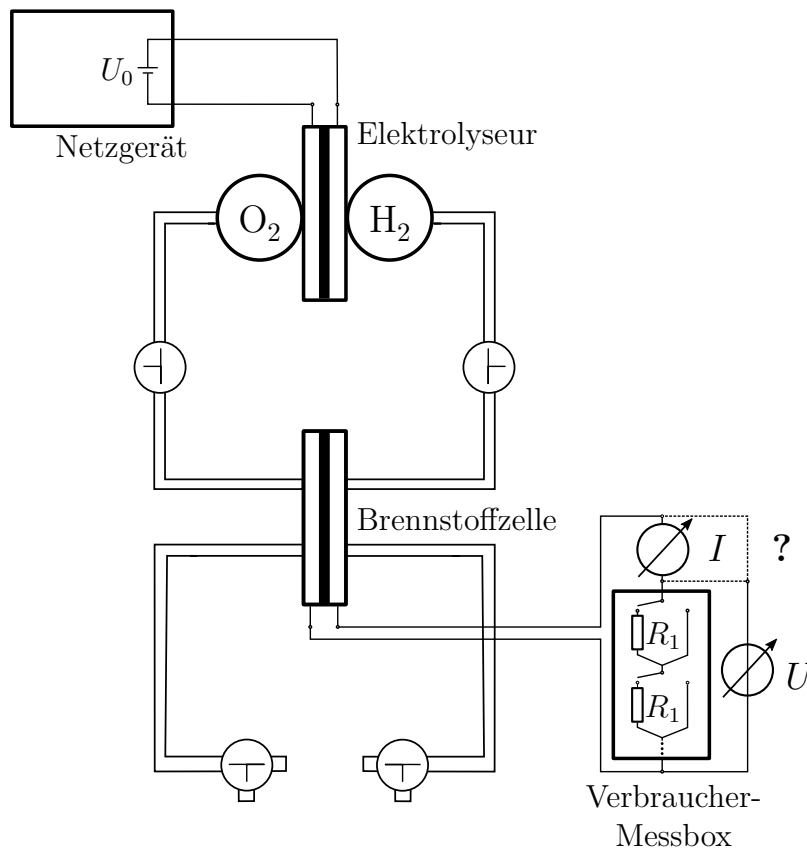


Abb. E50-5: Schematischer Versuchsaufbau mit allen verwendeten Komponenten

Wichtige Hinweise

- Die richtige Polung des Elektrolyseurs muss unbedingt beachtet werden! Der Elektrolysestrom darf maximal 0,45 A betragen!
- Die Brennstoffzelle darf nicht kurzgeschlossen oder an eine Stromquelle angeschlossen werden. Die Zelle darf nur kurzzeitig mit einem Strom von 1 A belastet werden!
- Zum Betrieb darf lediglich destilliertes Wasser aus den vorgesehenen Behältern und Spritzen verwendet werden. Vorsicht mit den Injektionsnadeln!
- Bei der Strommessung **immer im Amperebereich bleiben**. Messbereichswechsel verändern den Innenwiderstand des Multimeters. Bitte überprüfen!
- Remotefunktion der Multimeter aktivieren (“USB”) um Abschalten zu vermeiden.

Messprogramm

Vor Beginn der Messungen muss das System mit H_2 und O_2 gespült werden, um Fremdgase zu entfernen. Wenn im Betrieb ein Leistungsabfall der Brennstoffzelle auftritt muss ebenfalls gespült (<1 mL der Gase genügt!) und die jeweilige Messung wiederholt werden.

1. Bestimmen Sie den Wirkungsgrad des Elektrolyseurs gemäß Gl. E50-7 für die Ströme $I = 0,2$ A, $0,3$ A und $0,4$ A und jeweils 10 mL H_2 . Messen Sie die Spannung mit dem Handmultimeter, um die Genauigkeit zu erhöhen.
Frage: Wieviel Sauerstoff-Gas wird auf 10 mL H_2 -Gas produziert? Stimmt Ihre Erwartung mit den gemessenen Ständen überein? Schätzen Sie die Messunsicherheit bei der Volumenbestimmung.
2. Messen Sie die Strom-Spannungs-Kennlinie der verwendeten Brennstoffzelle mithilfe geeigneter Lastwiderstände (mindestens 10). Berechnen Sie die elektrische Leistung für alle Messpunkte und stellen Sie diese sowie die Kennlinie in Abhängigkeit der Stromstärke grafisch dar. Bestimmen Sie den Innenwiderstand der Brennstoffzelle aus der Kennlinie.
Nur Physiker ab dem 5. Versuchstag: Bestimmen Sie zudem den Innenwiderstand aus der Leistungskurve und diskutieren Sie die beiden Ergebnisse.
3. Ermitteln Sie den Wirkungsgrad der Brennstoffzelle für drei unterschiedliche Lastwiderstände $R_L \leq 10 \Omega$ und je 5 mL H_2 . Abschließend wird die Leckrate bei vollem H_2 -Reservoir bestimmt, also ohne Lastwiderstand (Schalterstellung “Aus”) und über 5 min Dauer. Bestimmen Sie den Einfluss der Leckrate auf den errechneten Wirkungsgrad und diskutieren Sie.
4. Bestimmen Sie den Gesamtwirkungsgrad η_{gesamt} des Systems durch Gegenüberstellen von Elektrolyse-Leistung und Verbraucher-Leistung an einem sinnvoll gewählten Lastwiderstand. Berechnen Sie aus den vorher getrennt bestimmten Wirkungsgraden von Elektrolyseur und Brennstoffzelle ebenfalls den Gesamtwirkungsgrad und vergleichen Sie. Spannung wieder mit Handmultimeter messen!