

UNIVERSITÄT REGENSBURG

F-PRAKTIKUM

Brennstoffzelle



Korbinian Baumgartner und Jonas Schambeck

20. Juni 2019

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Vorbereitung	4
2.1	Optische Grundlagen	4
2.2	Halbleiter	5
2.3	Brennstoffzelle	7
2.4	Solarzelle	8
3	Durchführung	9
3.1	Solarzelle	9
3.2	Brennstoffzelle	12

1 Einleitung

Mit immer größer werdender Kritik an fossilen Brennstoffen in Motorbetriebenen Fahrzeugen und Flugzeugen wird die Suche nach einem passenden Ersatz immer bedeutender. Nachdem sich nun auch das Elektroauto aufgrund seines CO₂ Abdrucks große Kritik holte, ist eine Andere Technologie notwendig. Eine Technologie, die Effizient, umweltschonend und in großen Massen verfügbar ist. Über eine mögliche Alternative soll nun hier berichtet werden, die Brennstoff und Solarzelle. Ottomotoren haben einen geringen Wirkungsgrad und nutzen den endlichen fossilen Brennstoff Erdöl. Rund 15 % der Erde bestehen aus Wasserstoff, der sich zu seiner elementaren Form auch leicht herstellen lässt. Das größte bisherige Problem ist, dass eine Kilowattstunde gewonnen aus Wasserstoff 2003 noch mindestens 5000 Euro kostete. Für den Ottomotor ist dies wesentlich billiger mit rund 50 Euro pro Kilowattstunde. Dies ist momentan noch eines der größten Probleme, die es zu bewältigen gibt. Die Brennstoffzelle ist umweltfreundlich, in großen Massen zu vermarkten, kommt jedoch auf wesentlich zu hohe Kosten. Die Wasserstoffzelle muss wesentlich günstiger werden und dies geht nur mit Forschung. Eine andere Möglichkeit, jedoch nicht genügend mobil, stellt die Solarzelle da. Auch hier ist Verschleiß und Nutzen noch teuer. Die Solarzellen im Vertrieb besitzen noch einen Wirkungsgrad von unter 20%. Hier ist aktuell noch die Kernkraft vorherrschender Energielieferant. Doch nach Zwischenfällen wie Fukushima und dem Endlagerproblem, kann dies auch nicht die Lösung bleiben. Doch auch hier ist in der Forschung die Lösung, denn im Labor wurden schon Zellen mit einem Wirkungsgrad von 50% hergestellt. Als zukünftige Generation liegt es nun an uns, sich mit diesem Thema einhergehend zu Beschäftigen um Lösungen für die Zukunft finden zu können. Hierzu Befassen wir uns im Kommenden mit diesen Beiden Zellen und gehen auf die Wirkungsprinzipien ein. Nachhaltige Energiequellen sind notwendig für das Bestehen unserer Fortschrittlichen Gesellschaft.

”Der hundertprozentige Umstieg auf erneuerbare Energien ist nicht nur ökologisch, sondern auch ökonomisch geboten.”

Franz Alt in Sonnige Aussichten, 2008

2 Vorbereitung

2.1 Optische Grundlagen

Schwarzer Strahler

Ein schwarzer Strahler ist ein idealisierter Körper, der sämtliche einfallende Strahlung absorbiert. Die aufgenommene Energie wird in Form der temperaturabhängigen Schwarzkörperstrahlung wieder ausgesandt. Die Energiedichte wird durch das Plank'sche Strahlungsgesetz beschrieben:

$$u(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp(\frac{hc}{\lambda k_B T}) - 1}$$

u: Energiedichte

λ : Wellenlänge der abgestrahlten EM-Welle

T: Temperatur des schwarzen Strahlers

Dies ergibt ein kontinuierliches Strahlungsspektrum, dessen Intensitätsmaximum bei steigender Temperatur bei schrumpfenden Wellenlängen zu finden ist. Ein Beispiel für näherungsweise schwarze Körper sind Glühlampen. Abbildung 2.1 zeigt das Spektrum dreier schwarzer Strahler mit sinkenden Temperaturen. Die Lage des Intensitätsmaximums liegt im infraroten Wellenlängenbereich, weshalb Glühlampen ein "warmes" Licht abstrahlen.

Wien'sches Verschiebungsgesetz

Das Wien'sche Verschiebungsgesetz beschreibt die Lage des Intensitätsmaximum im Strahlungsspektrum des Strahlers. Aus der Extremwertbetrachtung des Plank'schen Strahlungsgesetzes folgt, mit einigen Näherungen, das Wien'sche Verschiebungsgesetz. Somit stellt es eine Näherung des Strahlungsgesetzes dar.

$$\lambda_{\max} = \frac{2897.8 \mu\text{m K}}{T}$$

Für die drei Glühlampen in Abbildung 2.1 lassen sich aus diesem Gesetz folgende Maxima errechnen:

$$\lambda_{\max}(T = 3000\text{K}) \approx 966\text{nm}$$

$$\lambda_{\max}(T = 2500\text{K}) \approx 1160\text{nm}$$

$$\lambda_{\max}(T = 2000\text{K}) \approx 1450\text{nm}$$

Aus dem Plot lassen sich annähernd diese Werte ablesen.

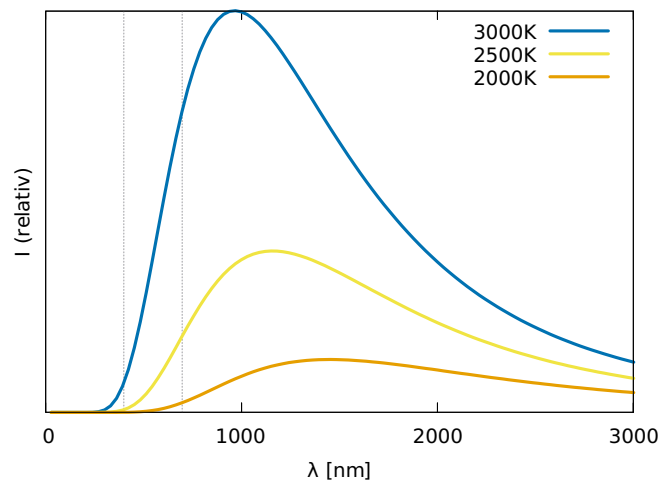


Abbildung 2.1: Spektrum schwarzer Strahler mit verschiedenen Temperaturen; sichtbarer Wellenlängenbereich markiert

2.2 Halbleiter

p-n Übergang

Dotierung: Dotierung ist das gezielte Einbringen von Störstellen bei der Züchtung des Halbleiterkristalls. Besondere technische Relevanz besitzen Störstellen mit einem Bindungselektron mehr oder weniger als das zu ersetzende Wirtsgitteratom. In der Praxis sind Dotierungskonzentrationen von etwa 10^{14} bis 10^{20} cm^{-3} , je nach Substanz, üblich.

Donatoren: Donatoren besitzen ein Bindungselektron *mehr* als das Wirtsgitteratom. Ein Beispiel für das beliebte Silizium ist Phosphor. Silizium besitzt 4 Valenzelektronen, während Phosphor als Teil der 5. Hauptgruppe 5 hat. Dieses fünfte Elektron wird zur chemischen Bindung im Kristallgitter nicht benötigt und kann sich so durch den Halbleiter bewegen. Es unterliegt allerdings trotzdem noch der Coulomb-Anziehung durch die nicht abgesättigte Ladung des Atomkerns.

Akzeptoren: Akzeptoren besitzen ein Bindungselektron *weniger* als das zu ersetzende Wirtsgitteratom. Das fehlende Valenzelektron, das zur Bindung aber nötig ist, wird durch ein Loch ausgeglichen. Somit ist weiterhin Neutralität gewährleistet. Das Loch bewegt sich - wie das Elektron beim Donator - im Coulomb-Feld der gegenüber dem Wirtsgitteratom negativen Kernladung. Ein Beispiel eines Akzeptoren für Silizium ist das 3 wertige Bor.

Isoelektronische Störstellen: In einigen wenigen Fällen sind auch Störstellen durch gleichwertige Fremdatome von Bedeutung. Dies nennt man *isoelektronische Störstellen*. So werden zwar keine zusätzlichen Ladungsträger eingebracht, doch die optischen Eigenschaften können von Interesse sein. Ein Beispiel ist das Stickstoff in GaP-Lumineszenzdioden, die das intensive grüne Leuchten verantworten.

pn-Übergang: Bringt man p- und n-dotierte Halbleiter nun in Kontakt, so entsteht an

der Kontaktstelle des dotierten Materials der *pn-Übergang*. Im akzeptordotierten Bereich sind die beweglichen Ladungsträger Löcher (p-Leitung), im donatordotierten Elektronen (n-Leitung). An der Übergangsstelle können beide Sorten rekombinieren, sodass dieses Gebiet keine beweglichen Ladungsträger mehr aufweist. Dieses Gebiet, in welchem nur noch die Raumladung der Störstellenrümpfe vorhanden ist, wird Raumladungszone genannt. Die Änderung der Elektronen- bzw. Löcherkonzentration in dieser Zone führt zu einem Diffusionsstrom in diese Gebiete hinein. Dieser wird durch einen gleich großen, entgegengesetzt gerichteten Feldstrom kompensiert, sodass insgesamt ein Gleichgewicht herrscht. (siehe Skizze 2.2 auf Seite 6)

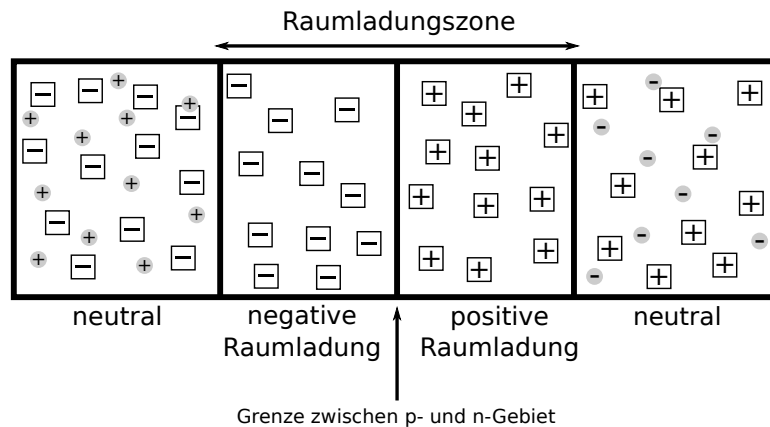


Abbildung 2.2: **pn-Übergang:** *Quadrate:* unbewegliche Rumpfe der Donatoren/Akzeptoren. *Kreise:* bewegliche Ladungsträger (Elektronen und Löcher)

Halbleitermaterialien

Die Bandbreite technisch genutzter Halbleitermaterialien ist groß. Je nach Verwendungszweck und Budget kommen viele verschiedene Kristalle zum Einsatz.

Silizium ist der bekannteste Halbleiter. Die größten Vorteile sind die niedrigen Kosten und die hohe Verfügbarkeit. Für Mikroprozessoren wird Silizium mit Bor (III) und Arsen (V) dotiert. Auch für Solarzellen wird einerseits das kristalline Silizium gerne eingesetzt, andererseits allerdings auch amorphes Silizium (a-Si). Hier bildet sich kein Kristallgitter aus, sondern eine glasartige Struktur. So bleiben manche Si-Bindungen frei und Wasserstoffatome können sich festsetzen. So gibt es auch innerhalb des Gaps noch erlaubte Zustände und es bilden sich keine scharfen Bandkanten aus. (Physik von Halbleiterbauelementen, S. (3.5)) 2

Bestimmung der Gap-Energie

Die Gap-Energie kann gemessen werden, indem man den Widerstand eines hochreinen Halbleiters misst, während man diesen mit Photonen unterschiedlicher Wellenlänge bestrahlt. Ab einer bestimmten materialabhängigen Wellenlänge sinkt der Widerstand sprunghaft. Photonen dieser Wellenlänge haben mindestens die Gap-Energie. (abgeschrieben: überarbeiten!)

Diffusionslänge

Die Diffusionslänge gibt die durchschnittliche Strecke an, die ein Elektron-Loch-Paar zurücklegt, bevor es rekombiniert. (abgeschrieben: überarbeiten!)

Gleichrichter

Wird die Diode in Durchlassrichtung gepolt, baut sich die Verarmungszone ab, bis die Diode ab einer kleinen materialabhängigen Grenzspannung sehr gut leitend wird.

2.3 Brennstoffzelle

Gefahren beim Umgang mit Sauerstoff und Wasserstoff

Bevor nun auf die Funktionsweise eingegangen werden kann, muss erwähnt werden, wie gefährlich ein falscher Umgang mit Elementarem Sauerstoff und Wasserstoff sein kann. Da Elementarer Sauerstoff in unserer Atmosphäre vorkommt ist das freisetzen von H_2 an der Luft ausreichend um das gefährliche und hochexplosive Knallgas zu entwickeln. Ein bloßer Funke oder Reibung reicht nun aus um dieses Gas explosionsartig verbrennen zu lassen. Hierbei entstehen Temperaturen bis zu 2000 °C. Dies bedeutet auch, dass die Aufbewahrung kostspielig sein kann. Aufgrund des sehr Hohen Elektronegativitätenunterschiedes zwischen den Beiden Elementen, sind sie im elementaren Zustand sehr reaktionsfreudig. Diese Potenzialdifferenz bestimt auch die maximal mögliche Spannung von ca. 1.3 Volt. Praktische gemessene Werte befinden sich jedoch aufgrund Verluste im Aufbau, bei einem maximalen Wirkungsgrad von 60% Verluste können vom Brennstoff, von der Qualität der Zelle und von der Temperatur abhängen. Zur erhöhung der gewonnen Spannung lassen sich mehrere Brennstoffzellen aneinander ketten. Aufgrund der Tatsache, dass Wasserstoff leicht herzustellen ist, ist die Brennstoffzelle dennoch ein wichtiges Forschungsgebiet. Sie kann Helfen, den Bedarf von tragbaren Energiequellen zu stillen, zudem sie ohne Risiken für Umwelt funktioniert.

Maximalspannung einer Solar-/Brennstoffzelle

Die maximale Spannung einer Solarzelle ist vorrangig durch das Halbleitermaterial begrenzt. Bei der Brennstoffzelle gibt das chemische Potential zwischen Wasserstoff und Sauerstoff die Spannung vor.

Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle

Im Folgenden soll auf die Funktionsweise der Brennstoffzelle eingegangen werden. Entgegen der Elektrolyse von Wasser sollen nun die Elementaren Moleküle, H_2 und O_2 , zu elektrischer Energie zurückreagieren. Stark vereinfacht lässt sich die Brennstoffzelle als Galvanisches Element darstellen, also, Anode und Kathode getrennt von einer semipermeablen Membran. Die trennende Membranschicht benötigt also die Eigenschaft H^+ Ionen passieren lassen zu können. Durch das Ionomer, ein protonendurchlässiges Polymer, können nur Protonen, nicht jedoch Stoffe wie Sauerstoff oder Wasserstoff, passieren. Hierzu verwendet man zum Beispiel, ähnlich zu den klassischen Galvanischen Zellen, Laugen oder Säuren als flüssige Membran und Keramiken als Feste Membranschichten. Durch ihre Eigenschaft hat sie auch den Namen PEM-Membran ("Proton Exchange Membrane") bekommen. Abbildung (Aus Anleitung) verdeutlicht den groben Aufbau einer solchen Brennstoffzelle.

Entscheidend ist die Reaktionsgleichung, sie sorgt für frei Elektronen, die nun für den elektrischen Strom genutzt werden können. Anode: $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ Katode: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ Gesamtgleichung: $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$

An der Anode docken H_2 Moleküle an, geben ihr Elektron an einen Leiter ab und wandern als Protonen durch die Membran zum Sauerstoff. An der Kathode Reagieren dann $2H_2$ und O_2 zu $2H_2O$.

Die maximale Spannung einer Solarzelle ist vorrangig durch das Halbleitermaterial begrenzt. Bei der Brennstoffzelle gibt das chemische Potential zwischen Wasserstoff und Sauerstoff die Spannung vor.

2.4 Solarzelle

Füllfaktor

Das Verhältnis zwischen theoretisch erzielbarer Leistung und der am Maximum Power Point (MPP) erzielten Leistung, wird Füllfaktor genannt. (Abbildung)

Wärmeeinwirkung auf Solarzelle

Die Anzahl der freien Ladungsträger nimmt im Halbleiter mit der Temperatur zu. Diese Ladungsträger bewirken in der Sperrschicht der Solarzelle einen Diffusionsstrom, der die Leistung der Solarzelle reduziert. (abgeschrieben: überarbeiten!)

Funktionsprinzip einer Solarzelle

Durch Einstrahlung von Photonen werden freie Ladungsträger in der Zelle erzeugt. Der p-n-Übergang erzeugt ein inneres elektrisches Feld. Das herausgelöste Elektron und das entstandene Loch werden dadurch in unterschiedliche Richtungen transportiert. Hieraus entsteht ein Strom.

Das Herauslösen eines Elektrons ist nur möglich, wenn die Energie $E = h\nu$ größer der Gap-Energie des Halbleitermaterials ist.

3 Durchführung

3.1 Solarzelle

Als Solarzelle kommt eine Anordnung von 6 Einzelzellen zum Einsatz. Zuerst messen wir die Leerlauf und den Kurzschlussstrom der Anlage bei verschiedenen Beleuchtungsstärken.

	Tisch	Fenster	unter Tisch
Leerlaufspannung	0.665 V	1.979 V	0.173 V
Kurzschlussstrom	0.95 mA	9.89 mA	0.18 mA

Wir messen nun die I/U-Kennlinie der Zellen im Dunklen (siehe Abb. 3.1). Aus dieser Kennlinie erzeugen wir die P/I-Kennlinie. Im Dunklen ist die Leistung hier positiv, die Zellen wirken also als Verbraucher (siehe Abb. 3.2).

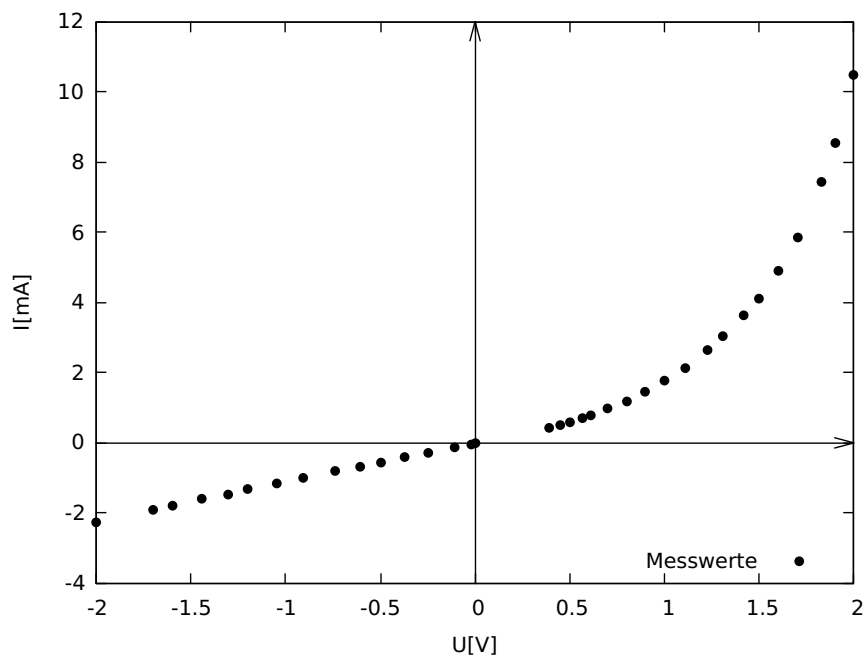


Abbildung 3.1: Dunkel I/U-Kennlinie der Solarzellen

Nun messen wir die I/U-Kennlinie bei beleuchteter Zelle. Dazu schalten wir verschiedene Lastwiderstände vor (siehe Abb. 3.3). Aus dieser erzeugen wir wiederum die P/I-Kennlinie (siehe Abb. 3.4). Gefittet wurde die I/U-Kennlinie mit dem Zusammenhang:

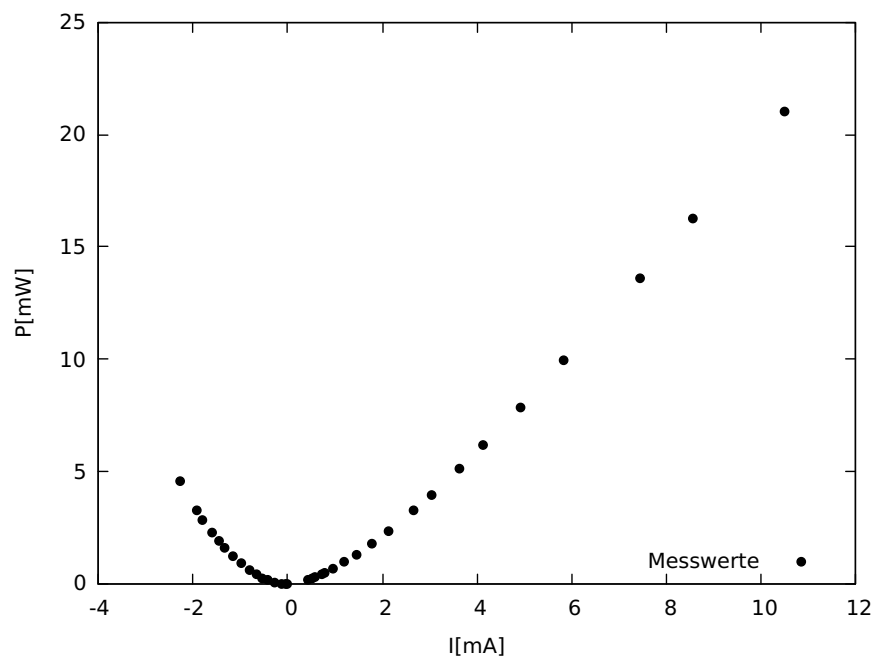


Abbildung 3.2: Dunkel P/I-Kennlinie der Solarzellen: Zellen wirken als Verbraucher

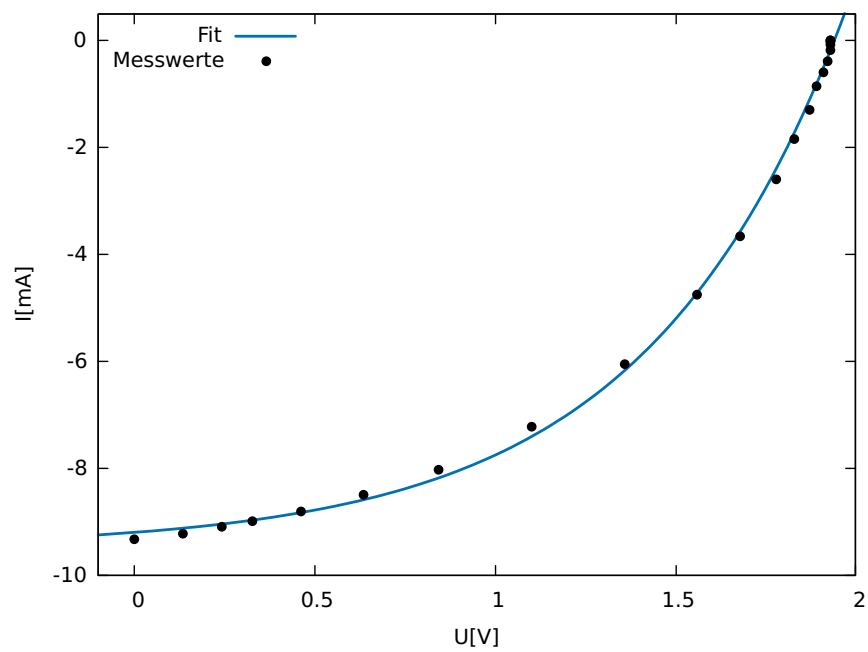


Abbildung 3.3: I/U-Kennlinie der Solarzellen

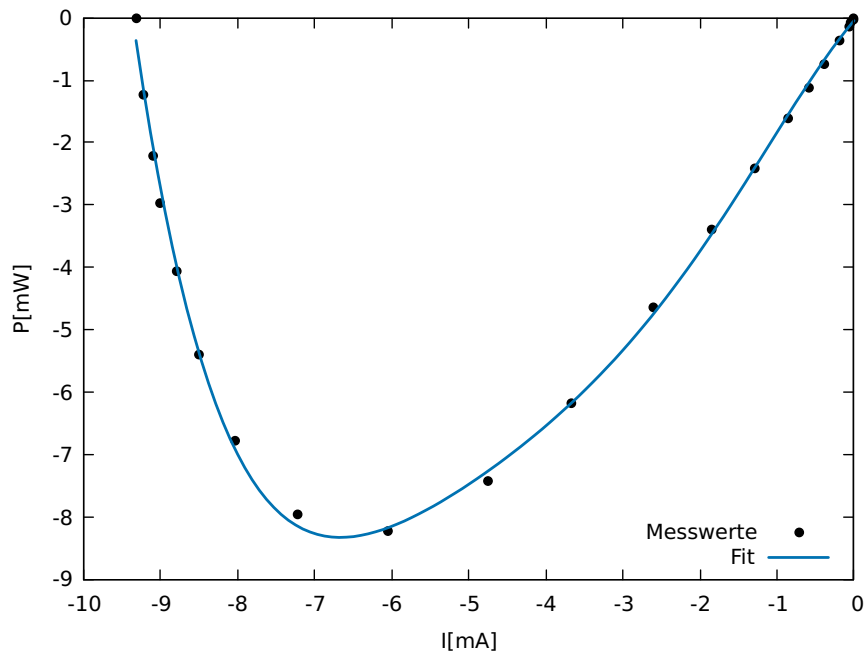


Abbildung 3.4: P/I-Kennlinie der Solarzellen

$$I(U) = y_0 + I_0 e^{\frac{U}{U_0}}$$

Aus dem Fit ergeben sich die Werte:

$$y_0 = -9.48 \text{ mA}$$

$$I_0 = 0.28 \text{ mA}$$

$$U_0 = 0.55 \text{ V}$$

Verunreinigungen und Kristallfehler an der Grenzfläche der p-n leitenden Schicht verursachen Widerstände die sich im realen nicht auf 0 (Reihe) und unendlich (Parallel) setzen lassen. Dabei wäre der Füllfaktor bei 1 und der MPP folglich am besten. Um diese Widerstände zu bestimmen nutzt man die Kennlinie des Bauteils. Diese Widerstände entsprechen den Steigungen der Kennlinie nahe den Achsen, also der Steigung des Graphen bei Leerlaufspannung und Kurzschlussstrom. Wir erhalten daraus die Werte:

$$R_p = 38 \text{ k}\Omega \quad R_s = 746 \Omega$$

Diese Werte sind in etwa realistisch für unsere Bedingungen. Die Tendenz, dass der Parallelwiderstand hoch ist und der Reihenwiderstand gering ist, ist gegeben. Die Werte wurden am Fenster aufgenommen.

3.2 Brennstoffzelle

Zunächst gilt es wiederum die I/U-Kennlinie aufzuzeichnen. Hierfür variieren wir die Elektrolyseurspannung und messen den zugehörigen Strom.

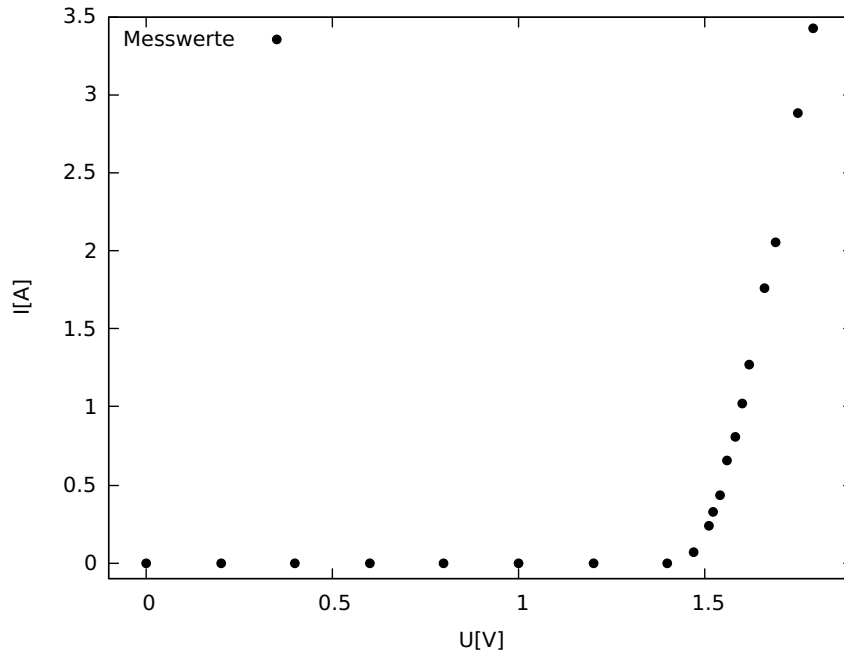


Abbildung 3.5: I/U-Kennlinie des Elektrolyseurs: Nach dem Erreichen der Zersetzungsspannung von ca. 1,5 Volt, nimmt der Strom linear zu

Nun wollen wir den elektrischen Wirkungsgrad des Elektrolyseur bestimmen. Hierfür benötigen wir den Brennwert für Wasserstoff. Die geleistete Arbeit des Elektrolyseurs ist proportional zum erzeugten Gasvolumen V . Mit der Formel $W_{el} = UIt$ kann man nun die theoretisch mögliche Spannung berechnen und damit den elektrischen Wirkungsgrad bestimmen.

$$n = \frac{W_{HV}}{W_{el}}$$

$$n(1 \text{ A}) = 0,95 \quad n(2 \text{ A}) = 0,96 \quad n(2.5 \text{ A}) = 0,92$$

Diese Werte sind sehr gut. Eine gute Ausbeute bei der Aufspaltung von H_2O ist wünschenswert. Dies zeigt, dass die Herstellung von Wasserstoff sehr effizient ist. Mit dem Gas betreibt man später eine Brennstoffzelle.

Im Folgenden berechnen wir das Verhältnis von theoretisch errechneter zu tatsächlich erzeugter Gasmenge. Dadurch lässt sich die Beziehung zum Faraday'schen Gesetz überprüfen. Nutzt man die Formeln: $Q = nzF$ mit dem molaren Volumen $V_m = V_n = 24.465 \text{ l}$, $z=2$

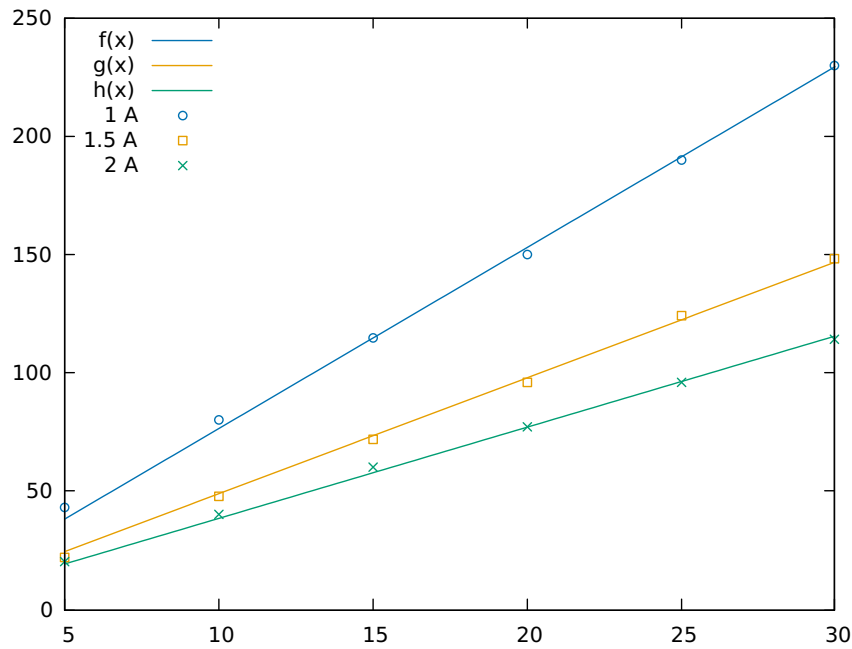


Abbildung 3.6: lol keine Ahnung mann

(es werden beide H-Atome des H_2O reduziert) $I = \frac{V_z F}{V_{nt}} \frac{dV}{dt} = I \cdot 0.127 \text{ cm}^3 \text{ A}^{-1} \text{ s}$ Berechnen sich unsere Faraday'schen Widerstände auf:

$$nF(1A) = 1,02 \quad nF(2A) = 1,05 \quad nF(2,5A) = 1,04$$

Die Werte sind größer als eins, was auf manche Fehlerquellen verweisen muss. Da dieses Gesetz die chemischen Vorgänge beschreibt, sollte die Werte auch nahe an der eins liegen. Probleme stellten beispielsweise das Ablesen der Gasmenge dar. Die angebrachte Skala war recht unhandlich und grob abzulesen.

Auch für die Brennstoffzelle soll nun die I/U-Kennlinie aufgenommen werden. Hierzu wird der zwischengeschaltete Widerstand variiert.

Nun soll der Maximum Power Point bestimmt werden. Hierzu nutzen wir die P/I Kennlinie und erkennen, dass unsere P/I Kurve bis zum Ende hin steigt. Wir konnten keinen geringeren Widerstand als 0.8Ω in den Stromkreis einschließen und der Kurzschlussstrom kann die Brennstoffzelle zerstören. Wir benennen also unseren MPP an der Stelle von $0,8 \text{ Ohm}$ und bekommen folgenden Wert: $\text{PMPP} = 95 \text{ mW}$ Dieser Wert ist akzeptabel.

Nun soll bei konstanter Last die verbrauchte Gasmenge bestimmt werden: Wir bestimmen nun analog zum Elektrolyseur den elektrischen und Faraday'schen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle. Bei 0.13 V und -128 mA hat die Zelle am meisten Gas verbraucht uns somit am meisten Leistung gebracht. Für uns ergeben sich folgende Werte:

$$n_{el} = \frac{W_{el}}{HHH2V} = 0,39 n_F = \frac{V_{theo}}{V} = 0,83$$

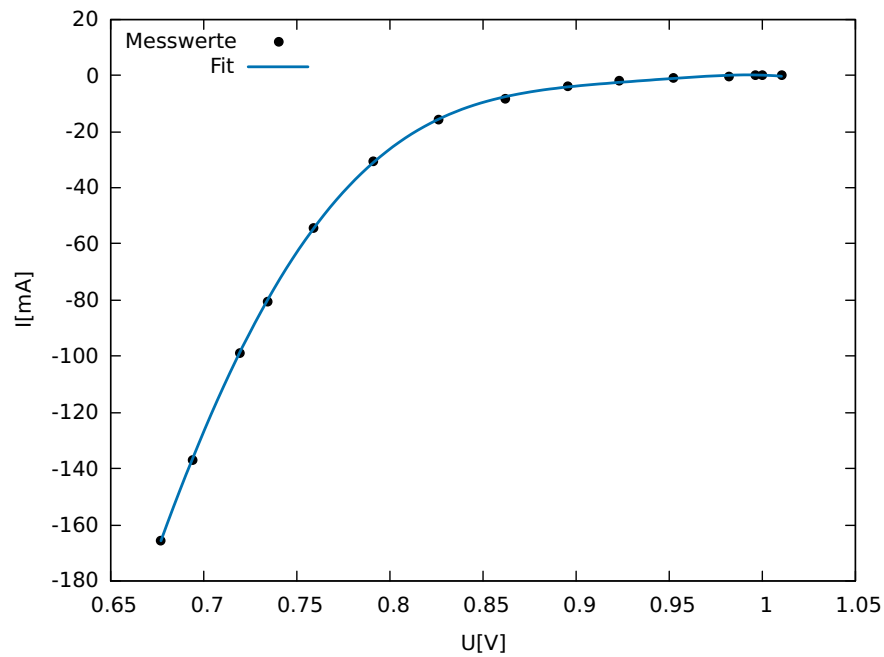


Abbildung 3.7: I/U-Kennlinie der Brennstoffzelle: durch den, auch ohne zusätzlich vorgeschaltetes Bauteil, hohen Widerstand des Aufbaus, ist die Kennlinie linear

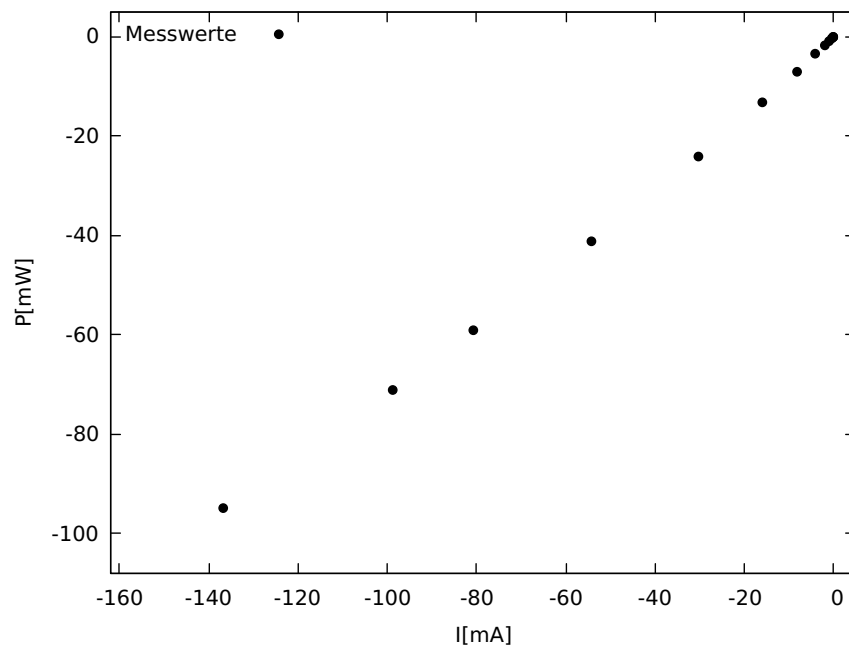


Abbildung 3.8: P/I-Kennlinie der Brennstoffzelle: linearer Anstieg

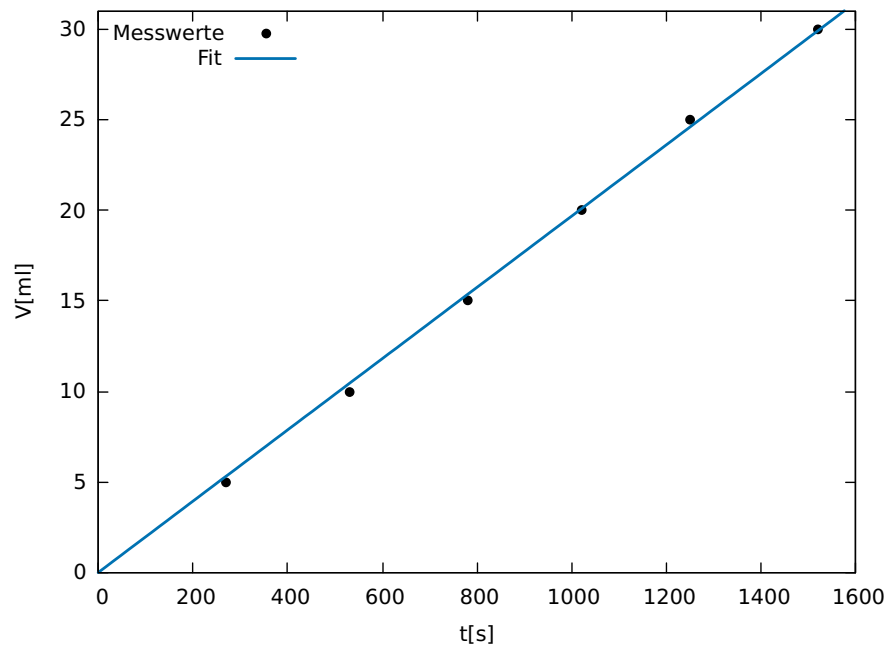


Abbildung 3.9: Gasmenge pro Zeit, Last an Brennstoffzelle konstant

Klar war für uns, die Erzeugung von Strom durch den Verbrauch von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser kann nicht perfekt funktionieren. Dennoch ist sie mit ca. 40% besser als die meisten Stromerzeuger. Theoretisch sind wohl auch noch bessere Werte möglich, mit geringerem Widerstand und einer moderneren Vorrichtung.