



Teilnehmer:

Versuchsdatum:

Note:

Kennlinien und Wirkungsgrade von Brennstoffzellen

Vorbereitungsstichpunkte: Elementare und elektrochemische Definition von Oxidations- und Reduktionsreaktionen; Faradaysches Gesetz; elektrochemische Grundbegriffe: Elektroden (Kathode, Anode), Elektrolyt, elektrolytische Dissoziation, Kationen, Anionen, Elektrolyse; Funktion einer Brennstoffzelle; Wirkungsgrade

1 Einleitung

Elektrische Energie wird zum größten Teil in *Wärmekraftwerken* erzeugt: Wasser wird verdampft, der erzeugte Dampf treibt Turbinen an, und diese sind mit Generatoren gekuppelt, welche die elektrische Energie liefern. Die zur Dampferzeugung erforderliche Wärme wird überwiegend durch Verbrennung fossiler Brennstoffe (Kohle, Erdöl und Erdgas) gewonnen. Die Wirkungsgrade (= erzeugte elektrische Energie / eingesetzte Brennstoffenergie) werden durch den Zweiten Hauptsatz der Wärmelehre begrenzt. Sie liegen bei fossil befeuerten reinen Dampfkraftwerken zur Zeit bei über 40 % und bei Kombikraftwerken (Kopplung von Gas- und Dampfturbinen) bei etwa 60 %. Der nicht in elektrische Energie umgewandelte Teil der eingesetzten Brennstoffenergie wird als so genannte Abwärme (meist auf niedrigem Temperaturniveau: etwa 35 bis 40 °C) an das Kühlwasser und die Umgebung abgegeben.

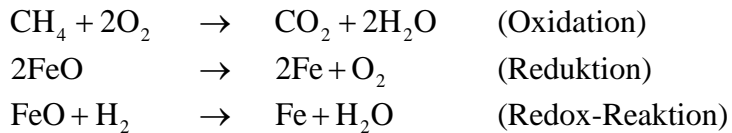
Falls in der Nähe des Kraftwerks Heizenergie oder Wärme für industrielle Zwecke (so genannte Prozesswärme) gebraucht wird, kann die Abwärme auf höherem Temperaturniveau ausgekoppelt und genutzt werden: *Kraftwärmekopplung*. Allerdings sinkt dabei die Ausbeute an elektrischer Energie. Die Energienutzungsgrad (= (erzeugte elektrische Energie + genutzte Wärme) / eingesetzte Brennstoffenergie) liegt im allgemeinen knapp unter 90 %.

Brennstoffzellen sind elektrische Batterien. In ihnen wird, wie in anderen Batterien auch, Brennstoffenergie direkt in elektrische Energie umgewandelt. Jedoch werden die reagierenden Stoffe, z.B. Wasserstoff und Sauerstoff, bei Brennstoffzellen ständig zugeführt, so dass sie über lange Zeiten kontinuierlich betrieben werden können. Die Temperaturen können dabei unter 100 °C liegen. Deshalb bezeichnet man die in Brennstoffzellen ablaufenden Reaktionen zuweilen auch als „*Kalte Verbrennung*“. Je nach Brennstoffzellentyp reichen die Wirkungsgrade bis an 70% heran. Eine Nutzung der Abwärme (Kraftwärmekopplung) ist möglich. Brennstoffzellen sind einfach aufgebaut, sie könnten bei ausgereifter Entwicklung langlebig, wartungsarm und wirtschaftlich sein und werden sicherlich in Zukunft in der elektrischen Energietechnik und bei der Energieversorgung von Elektroautos eine wichtige Rolle spielen. An der Entwicklung von preiswerten und zuverlässig funktionierenden Brennstoffzellen wird zur Zeit intensiv gearbeitet.

2 Theorie

2.1 Redox-Reaktionen

Verbrennungsreaktionen sind Oxidationsreaktionen. Bei elementarer Betrachtung versteht man unter Oxidation die Anlagerung von Sauerstoff und unter Reduktion die Abspaltung von Sauerstoff. Bei Redox-Reaktionen wird ein Reaktionspartner reduziert und der andere oxidiert, z.B.



Für das Verständnis der in einer Brennstoffzelle ablaufenden „Kalten Verbrennung“ ist es zweckmäßig, Reduktions- und Oxidationsreaktionen allgemeiner zu definieren, indem man die dabei ablaufenden Elektronenverschiebungen betrachtet. Bei der dritten Reaktion sind die Stoffe H_2 und Fe elektrisch neutral. Bei den Oxiden FeO und H_2O sind die Moleküle als ganzes zwar elektrisch neutral, innerhalb der Moleküle hat jedoch eine Elektronenverschiebung zum Sauerstoff hin stattgefunden, so dass Sauerstoff negativ und der Rest (Fe- bzw. die beiden H-Atome) positiv aufgeladen ist. Deshalb definiert man:

*Bei einer Oxidation werden Elektronen abgegeben,
bei einer Reduktion werden Elektronen aufgenommen.*

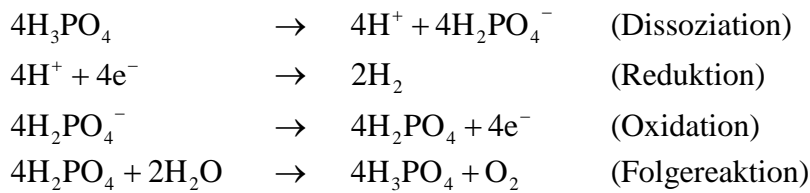
Aus dieser Definition und dem Gesetz der Ladungserhaltung folgt: alle Reduktions- und Oxidationsreaktionen, bei denen sich die gesamte elektrische Ladung beim Übergang von den Ausgangsprodukten zu den Endprodukten nicht ändert, sind Redox-Reaktionen: in der ersten Reaktion (Oxidation) wird das Methan oxidiert und der Sauerstoff reduziert, in der zweiten Reaktion (Reduktion) wird Fe^{2+} zu neutralem Eisen reduziert und O^{2-} zu neutralem Sauerstoff oxidiert.

Bei normalen Verbrennungsreaktionen treten die Ladungsverschiebungen nicht in Form von elektrischer Energie in Erscheinung. Bei der „Kalten Verbrennung“ dagegen finden die Oxidation und die Reduktion räumlich getrennt statt. Es ist dann möglich, die Elektronen in einem äußeren, für Ionen nicht leitenden Stromkreis und die Ionen in einem inneren, für Elektronen nicht leitenden Stromkreis fließen zu lassen. Dieser Vorgang ist die Umkehrung einer Elektrolyse (Spaltung einer chemischen Substanz durch einen elektrischen Strom).

2.2 Elektrolyse und ihre Umkehrung

Bei einer *Elektrolyse* laufen die folgenden Vorgänge ab: Eine als Ganzes elektrisch neutrale chemische Verbindung, z.B. Phosphorsäure (H_3PO_4), wird in einem geeigneten Stoff, dem Elektrolyten, z.B. Wasser, gelöst. Sie zerfällt dabei in Kationen (positiv) und Anionen (negativ). Bringt man den Elektrolyten mit der darin gelösten Substanz in ein elektrisches Feld, so wandern die Kationen zur Kathode (Minuspole) und die Anionen zur positiv geladenen Anode. Bei einer ausreichend hohen Spannung (Größenordnung: 1 V bis 2 V) laufen an den Elektroden Entladungsvorgänge ab. Die Kationen werden unter Elektronenaufnahme reduziert und die Anionen unter Elektronenabgabe oxidiert. Die entladenen Teilchen können sich zu Molekülen verbinden oder mit dem Elektrodenmaterial oder dem Elektrolyten weiter reagieren.

Bei Elektrolyse von Phosphorsäure entsteht schließlich Wasserstoff und Sauerstoff:



Die ursprünglich vorhandene Phosphorsäure wird in der Folgereaktion zurückgebildet. Sie wirkt wie ein Katalysator. Die eigentliche Elektrolyse-Reaktion besteht in der Spaltung von Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$).

Aus den Gleichungen geht hervor, dass zur Spaltung von zwei Molekülen Wasser vier Elementarladungen umgesetzt werden, d.h. zwei pro Molekül. Diese Zahl heißt *Ladungszahl* z .

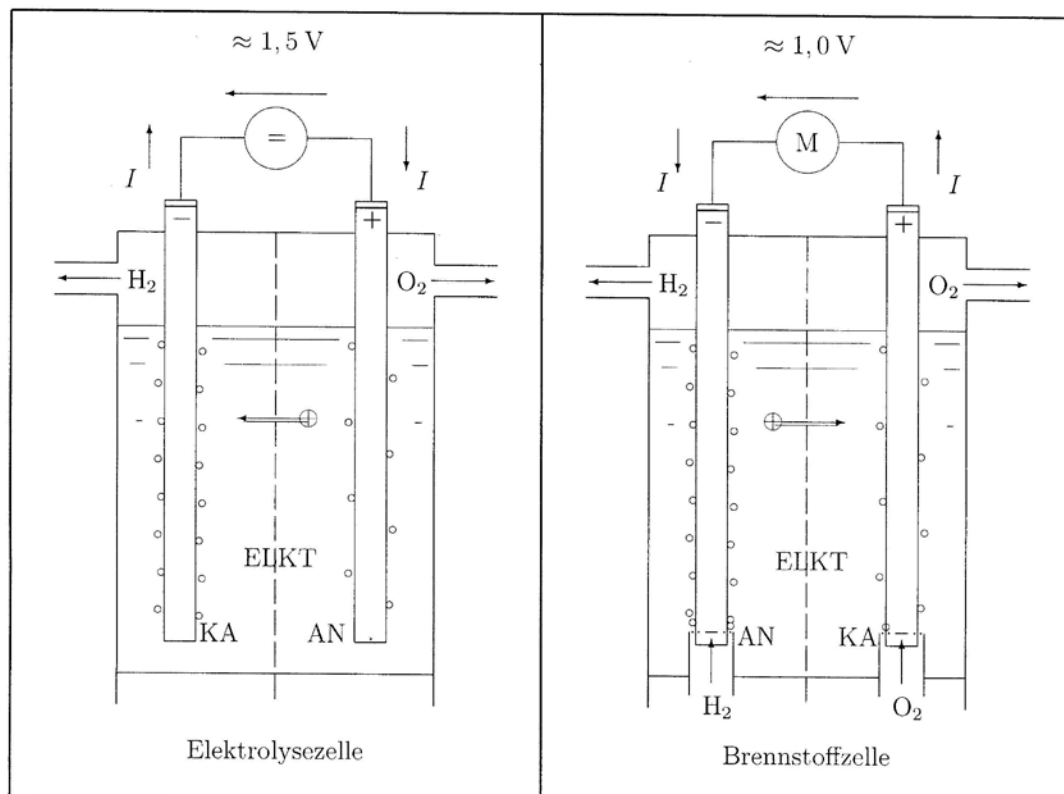
Die bei der Elektrolyse abgeschiedene Stoffmenge n , z.B. die des abgeschiedenen Wasserstoffs, ist der geflossenen elektrischen Ladung Q proportional (*Erstes Faraday'sches Gesetz*).

Für Q gilt die Gleichung $Q = n \cdot z \cdot F$ (*Zweites Faraday'sches Gesetz*). $F = 96485 \text{ As/mol}$ ist die *Faraday-Konstante*.

Beim obigen Beispiel wurde die wässrige Phosphorsäure-Lösung als Elektrolyt gewählt, weil dieser Elektrolyt in den kommerziell hergestellten PAFC-Batterien (siehe Tabelle auf S.8) enthalten ist. Weitere für Brennstoffzellen verwendete Elektrolyte sind Salzschnmelzen und hoch erhitzte Oxidkeramik. Seit einigen Jahren werden zunehmend Protonen leitende Kunststoffolien (*Polymer-Elektrolyt-Membranen*, abgekürzt: *PEM*) eingesetzt. Protonen sind Wasserstoff-Ionen (H^+). Sie stammen aus destilliertem Wasser, mit dem die Folien befeuchtet werden. Destilliertes Wasser ist in sehr geringem Maße in H^+ und OH^- -Ionen zerfallen.

Die bei den durchzuführenden Messungen eingesetzten Zellen sind PEM-Zellen.

Abb. 1: Schematische Darstellung einer Elektrolysezelle und einer Brennstoffzelle



In der Abbildung 1 werden die Funktion einer Elektrolysezelle und die Funktion einer Brennstoffzelle veranschaulicht und miteinander verglichen. In den Zellen befindet sich die Elektrolytflüssigkeit (ELKT) mit der darin gelösten, in Ionen dissoziierte chemische Substanz. Die Elektroden sind mit KA (Kathode) und AN (Anode) bezeichnet. (Allgemein wird die Elektrode als Anode bezeichnet, an der in Lösung befindliche Teilchen oxidiert werden. An der Kathode hingegen findet eine Reduktion von gelösten Teilchen statt). Zwischen ihnen besteht ein elektrisches Feld. ELKT ist ein Ionenleiter, aber für Elektronen ein Isolator. Im äußeren Kreis ist es umgekehrt. Der elektrische Strom fließt deshalb im äußeren Kreis als *Elektronenstrom* und im inneren Kreis als *Ionenstrom*. Da es Ionen beiderlei Vorzeichens gibt, besteht der Ionenstrom aus zwei Anteilen. Jedoch können die Ionen eine stark unterschiedliche Beweglichkeit haben. Mit Abstand am beweglichsten sind H^+ -Ionen (Protonen). Sie bilden den Hauptanteil am Ionenstrom (in der Abbildung symbolisiert). Die gestrichelte senkrechte Linie symbolisiert eine für Ionen durchlässige Trennwand. Durch sie wird verhindert, dass sich die gebildeten Gase (linkes Bild) bzw. reagierenden Gase (rechtes Bild) vermischen. Das mit M bezeichnete Symbol steht für einen Verbraucher im äußeren Kreis. Die kleinen Kreise bei den Elektroden sollen Gasbläschen darstellen. Für die Elektrolyse von Wasser muss eine theoretisch berechenbare Mindestspannung überschritten werden. Sie beträgt bei Zimmertemperatur rund 1,23 V.

Bei der Erzeugung elektrischer Energie in einer *Brennstoffzelle* wird an der Anode ein Brenngas (meist Wasserstoff) und an der Kathode Sauerstoff oder Luft zugeführt. Die Elektroden bestehen aus feinkörnigem, porösem Metall, überzogen mit katalytisch wirksamen Stoffen. Sie bewirken, dass die zugeführten Gase an den Oberflächen der Elektroden ionisiert werden können. Der Wasserstoff gibt an der Anode Elektronen ab (Oxidation), die Elektronen fließen im äußeren Kreis zur Kathode. Dort werden sie vom Sauerstoff aufgenommen (Reduktion). Die dadurch gebildeten Sauerstoffionen reagieren mit Wasserstoffionen in unmittelbarer Nähe der Kathode unter Bildung von Wasser: $O^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2O$

Der im Elektrolyten gelöste Stoff ist bei der Wasserbildung wie ein zusätzlicher Katalysator mit beteiligt. Die Bildung von Wasserstoffionen im Anodenraum und der Verbrauch von Wasserstoffionen im Kathodenraum führt zu einem Wasserstoffionen-Konzentrationsgefälle. Dieser Gradient ist die Ursache für den Wasserstoff-Ionenstrom. Er ist ein *Diffusionsstrom* und verursacht ein der Stromrichtung entgegengesetztes elektrisches Feld. Die Spannung zwischen den Elektroden liegt unterhalb der theoretischen Grenzspannung für die Elektrolyse von rund 1,23 V bei Zimmertemperatur.

Bei den meisten Elektrolyten können auch Anionen diffundieren. Wegen ihrer sehr viel kleineren Beweglichkeit ist ihr Anteil am Diffusionsstrom jedoch gering. Bei den PEM-Brennstoffzellen ist der Ionenstrom ein reiner Protonenstrom. Die Kunststoff-Membran berührt die Elektroden und bildet zugleich die gasundurchlässige Trennwand.

2.3 Wirkungsgrade

Der Begriff *Wirkungsgrad* (Formelzeichen η) ist ein Maß für die Güte eines energieumwandelnden Prozesses (wird verwendet, wenn gekennzeichnet werden soll, wie sich eine bestimmte physikalische Größe, z.B. Energie, Leistung oder Ladung beim Betrieb einer technischen Anlage verändert). Im Verbrennungsmotor eines Autos wird beispielsweise die chemische Energie des Treibstoffs in Antriebsenergie umgewandelt und diese ist erheblich kleiner als die verbrauchte Treibstoffenergie. Bei einem Transformator wird elektrische Leistung bei einer bestimmten Spannung zugeführt und bei einer anderen Spannung abgeführt. Die abgeführte Leistung ist etwas geringer als die zugeführte Leistung.

In allen diesen Fällen ist der Wirkungsgrad das Verhältnis *Ausgangsgröße/Eingangsgröße*. Manchmal kann die Eingangsgröße als Aufwand und die Ausgangsgröße als Nutzen aufgefasst werden. Der Wirkungsgrad („*Nutzen durch Aufwand*“) kann dann auch als Nutzungsgrad

bezeichnet werden. Normalerweise sind Wirkungsgrade wegen unvermeidlicher Verluste kleiner als 1 (100 %). In Ausnahmefällen kann η jedoch auch größer als 1 sein, wenn unterschiedlich zu bewertende Energien, z.B. Wärme und elektrische Energie, verglichen werden.

Bei den folgenden Betrachtungen tauchen die Begriffe *Brennwert*, *Heizwert* und *Exergie* auf. Der Brennwert (früher: oberer Heizwert) ist die bei einer Verbrennung frei werdende Wärme, wenn entstandenes Wasser in flüssiger Form anfällt. Bleibt das Wasser dampfförmig, so spricht man vom Heizwert (früher: unterer Heizwert). Der Unterschied zwischen den beiden Werten ist die Kondensationswärme des Wassers.

Brennwerte und Heizwerte können auf die Stoffmenge bezogen sein (*molare* Werte) oder auf die Masse (*spezifische* Werte). Bei Gasen werden die Werte oft auf das Volumen bezogen. Molare und spezifische Werte sind temperaturabhängig und bei Gasen auch druckabhängig. Gelten angegebene Werte bei definierten Standardbedingungen, z.B. in Tabellen, so werden sie oft mit einer Null als Index gekennzeichnet.

Unter Exergie versteht man mechanische Energie oder Energie, die sich bei Vermeidung aller Verluste vollständig in mechanische Energie umwandeln lässt. Bei elektrischer Energie ist dies der Fall, bei Wärme jedoch nicht. Elektrische Energie besteht demnach zu 100 % aus Exergie, der Exergieanteil von Wärme ist dagegen meist sehr viel kleiner als 100 %. Der Exergieanteil von Wärme ist durch den *Zweiten Hauptsatz der Wärmelehre* bestimmt und wird mit der folgenden Formel berechnet (*Wirkungsgrad des Carnot'schen Kreisprozesses*):

$$\eta_c = \frac{T - T_U}{T} \quad (1)$$

(T ist die absolute Temperatur, bei der die Wärme geliefert wird, T_U ist die Umgebungstemperatur. Sie spielt bei der Umwandlung von Wärme in mechanische Energie eine wichtige Rolle.)

[Exergiewirkungsgrade sind stets kleiner als 1 (100 %)].

Für den realen Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle η_{real} gilt die folgende Gleichung:

$$\eta_{real} = \eta_u \cdot \eta_{ideal} = \frac{U_{real}}{U_0} \cdot \frac{z \cdot F \cdot U_0}{\Delta H_0} \quad (2)$$

$$\eta_u = \frac{U_{real}}{U_0} \quad \text{Spannungs-Wirkungsgrad}$$

U_0 oberer Grenzwert für die Brennstoffzellen-Leerlaufspannung, also die im Leerlauf maximal mögliche Spannung zwischen den Elektroden. Aufgrund verschiedener Verlustmechanismen wird in der Praxis nur die Spannung $U_{real} < U_0$ gemessen.

z Zahl der pro Umsatz übertragenen elektrischen Ladungen eines Vorzeichens; bei der ($2H_2 + O_2$)-Reaktion ist $z = 2$.

F Faraday-Konstante (96485,3 As/mol)

ΔH_0 molarer Brennwert

Die der Brennstoffzelle zugeführte Exergie ist $Q \cdot U_0$. Die von der Zelle abgegebene Exergie ist $Q \cdot U_{real}$. Q ist die transportierte elektrische Ladung. $z \cdot F \cdot U_0$ ist die im molaren Brennwert enthaltene molare Exergie.

Die Grenzspannung U_0 und in geringerem Maße auch der molare Brennwert ΔH_0 sind temperaturabhängig. Ihre Werte werden mit steigender Temperatur kleiner.

Die Wasserstoff-Sauerstoff-Reaktion hat bei 25 °C die folgenden Daten:

$$U_0 = 1,229 \text{ V} \quad z \cdot F \cdot U_0 = 237,1 \text{ kJ/mol} \quad \Delta H_o = 285,8 \text{ kJ/mol}$$

Mit einer angenommenen realen Zellenspannung von 1,0 V ergeben sich für die verschiedenen Wirkungsgrade die folgenden Werte:

$$\eta_{ideal} = 237,1/285,8 = 0,830 = 83,0 \%$$

$$\eta_u = 1,0/1,229 = 0,814 = 81,4 \%$$

$$\eta_{real} = 0,830 \cdot 0,814 = 0,675 = 67,5 \%$$

Weitere für einen Brennstoffzellenbetrieb mögliche Reaktionen sind:

$$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad U_0 = 1,060 \text{ V}; \quad \eta_{ideal} = 91,8 \%$$

$$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 \quad U_0 = 1,066 \text{ V}; \quad \eta_{ideal} = 90,8 \%$$

Die angegebenen Werte für U_0 und η_{ideal} gelten ebenfalls für 25 °C .

Bei *Elektrolysezellen* ist die Bedeutung von Nutzen und Aufwand im Vergleich zu Brennstoffzellen vertauscht. Für den realen Wirkungsgrad gilt deshalb:

$$\eta_{real} = \eta_u \cdot \eta_{ideal} = \frac{U_0}{U_{real}} \cdot \frac{\Delta H_o}{z \cdot F \cdot U_0} \quad (3)$$

Da der molare Brennwert ΔH_o größer ist als die in ihm enthaltene Exergie $z \cdot F \cdot U_0$, ist η_{ideal} größer als eins.

In der Experimentieranleitung der Firma *Heliocentris* (Herstellerfirma der Zellen) werden neben den energetischen Wirkungsgraden auch die Faraday-Wirkungsgrade η_F verwendet.

η_F = theoretische Mindestladung/tatsächlich geflossene Ladung (bzw. das Verhältnis der dazu proportionalen Gasvolumina).

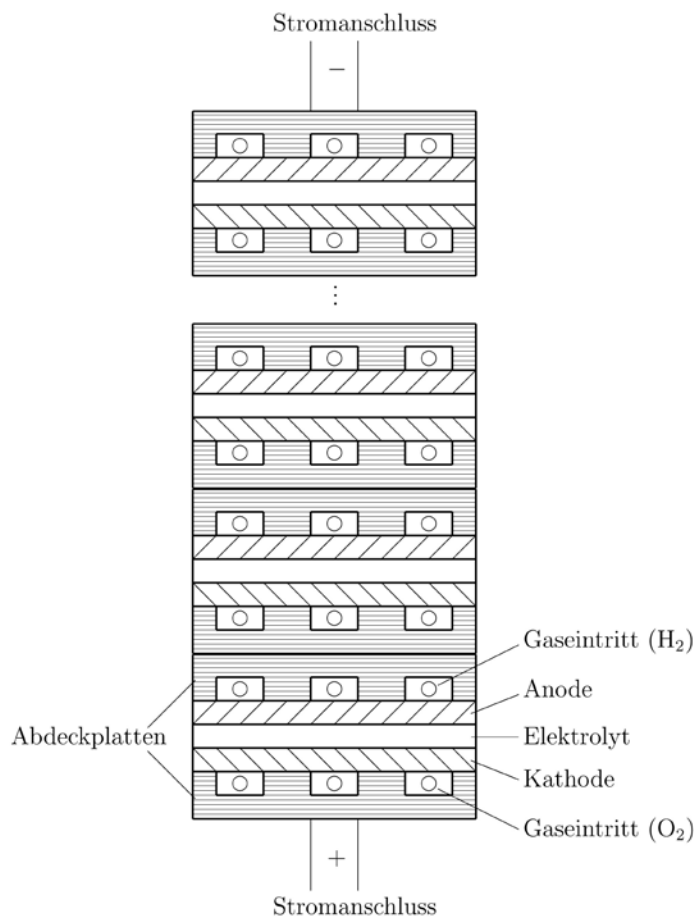
η_F sollte praktisch 1 (100 %) sein. Ist der Wert außerhalb der Messunsicherheit kleiner als eins, so gibt es Nebeneffekte. Im Falle der Elektrolyse laufen dann elektrochemische Reaktionen ab, die nicht zur Gasbildung beitragen, z.B. Korrosionsvorgänge. Bei der Brennstoffzelle gibt es dann Gasverluste entweder dadurch, dass ein Teil des einströmenden Gases die Zelle durch ein Leck unverändert wieder verlässt, oder dadurch, dass Kompensationsströme im Innern der Zelle Energie verbrauchen, die von der Zelle selbst geliefert werden muss.

2.4 Realisierung

Trotz der im Prinzip einfachen Wirkungsweise stößt die Entwicklung von gut funktionierenden Brennstoffzellen auf erhebliche Schwierigkeiten.

- Die Reaktionen sind Oberflächenreaktionen. Die Dicke der Schicht, in der die Reaktionen ablaufen, ist extrem dünn. Damit man trotzdem annehmbare Reaktionsraten und Stromdichten bekommt, müssen die Elektroden möglichst großflächig sein und aus einem gasdurchlässigen, feinporigen und katalytisch hoch wirksamen Material bestehen.
- Der Strom der Ionen ist ein Diffusionsstrom, dessen Stärke vom Konzentrationsgefälle abhängig ist: je „steiler“ das Gefälle, desto höher der Strom. Der Elektrolyt zwischen den Elektroden muss deshalb so dünn wie möglich sein.

- Da die Reaktionsgeschwindigkeiten mit der Temperatur stark zunehmen, darf die Zelltemperatur nicht zu niedrig sein. Dass dadurch U_0 und damit auch η_{real} kleiner wird, nimmt man in Kauf.
- Bei den meisten Anwendungen müssen die Brennstoffzellen Lebensdauern von 10 000 bis über 100 000 Betriebsstunden haben. Das bedeutet: Das Elektrodenmaterial darf sich weder beim Elektronenübergang noch durch Einwirkung des Elektrolyten chemisch verändern. Auch der Elektrolyt darf seine Zusammensetzung während der angestrebten Betriebsdauer nicht wesentlich verändern.
- Wegen der niedrigen Spannung der Einzelzelle muss man sehr viele Einzelzellen zu einem Stapel zusammenbauen, um eine für praktische Anwendungen brauchbare Spannung zu erreichen (Abbildung 2)
- Herstellungs-, Brennstoff- und Wartungskosten sollen so niedrig sein, dass der Betrieb der Anlage wirtschaftlich ist.

 Abb. 2: Schematische Darstellung eines Zellenstapels (englisch: *stack*)


Gezeichnet sind vier Einzelzellen. Der ganze Stapel kann aus mehr als 100 Zellen bestehen. Die Höhe einer Zelle ist im Vergleich zur Breite stark übertrieben gezeichnet. Die Gase werden von den Seiten her durch die Abdeckplatten in die Zelle geleitet. Die Abdeckplatten enthalten auf der den Elektroden zugewandten Seiten ein Netz von breiten Kanälen, durch die die Gase über die Elektrodenflächen verteilt werden. Im Innern des Stapels ist jede Abdeckplatte einer Zelle mit der Abdeckplatte der nächsten Zelle vereinigt. Eine solche Einheit heißt Bipolarplatte (Pluspol für eine Zelle und zugleich Minuspol für die benachbarte Zelle).

Die in den letzten Jahren entwickelten und vielfach auch schon im praktischen Langzeitbetrieb erprobten Brennstoffzellen funktionieren, arbeiten jedoch noch nicht wirtschaftlich. Wie es um die Langzeit-Zuverlässigkeit steht, wird die Zukunft zeigen. Die bisher entwickelten Typen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatur	bis 80 °C	bis 140 °C	bis 200 °C	bis 700 °C	bis 1000 °C
η_{real} /Prozent	50 bis 60	50 bis 70	35 bis 42	ca. 50	50 bis 70
Elektrolyt	30 % KOH	Kunststoff	95 % H_3PO_4	$Li_{2-x}K_xCO_3$	$ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$
Anode	Ni oder Pt	PtRu auf C	Pt auf C	Ni-LiCrO auf C	Ni auf ZrO_2
Kathode	Ag	Pt auf C	Pt auf C	$LiFeO_2$	$La_{1-x}Sr_xMnO_3$
Brennstoff	H_2 sehr rein	H_2	H_2, CH_4 *)	H_2, CH_4	$H_2, CH_4, CO/H_2$
Sauerstoff	O_2 sehr rein	Luft	Luft	Luft	Luft

*) nach vorheriger Umwandlung in Wasserstoff in einer vorgeschalteten Anlage (Reformierung)

Die verwendeten Abkürzungen bedeuten:

- AFC Alkalische Brennstoffzelle (englisch: *Alkaline Fuel Cell*)
- PEMFC Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle
- PAFC Phosphorsaure Brennstoffzelle (englisch: *Phosphoric Acid Fuel Cell*)
- MCFC Schmelzcarbonat-Brennstoffzelle (englisch: *Molten Carbonate Fuel Cell*)
- SOFC Festkeramik-Brennstoffzelle (englisch: *Solid Oxide Fuel Cell*)

3 Messungen

3.1 Versuchsaufbau

Die Anlage, mit der die Messungen durchgeführt werden sollen, besteht aus folgenden Teilen:

- Einstellbares Netzgerät für die Versorgung der Elektrolysezelle
- Mess- und Anzeigeeinheit für die Eingangsspannung und den Strom der Elektrolysezelle
- Eine Elektrolysezelle zur Erzeugung von Wasserstoff und Sauerstoff
- Anordnung aus zwei PEM-Brennstoffzellen
- Spannungsüberwachung für die Brennstoffzellen mit Anzeigen für Spannung und Strom
- Schiebewiderstand und Festwiderstände zur Belastung der Brennstoffzellen

Die Elektrolysezelle liefert den zum Betrieb der Brennstoffzelle erforderlichen *Wasserstoff* und *Sauerstoff*. Die Elektrolysezelle wird mit destilliertem Wasser betrieben, die Brennstoffzellen mit den in der Elektrolysezelle erzeugten Gasen.

Spannungsüberwachung

Bei mangelnder Gaszufuhr unter Last und durch elektrische Überlastung können die Brennstoffzellen dauerhaft beschädigt werden. Deshalb wird im Betrieb die Ausgangsspannung beider Brennstoffzellen auf einen unteren Grenzwert überwacht. Beim Unterschreiten einer Minimalspannung von ca. 0,3V je Brennstoffzelle wird die Last (Widerstand) dauerhaft über ein Relais abgetrennt. Nach Beseitigung der Ursache und nach der ersten Inbetriebnahme der Anordnung muss das Relais mit der Taste „Entriegeln“ wieder eingeschaltet werden. Zwei grüne LED's zeigen an, ob die Ausgangsspannungen der Brennstoffzellen oberhalb der Abschaltschwelle (Minimalspannung) liegen.

3.2 Versuchsdurchführung

- Fertigen Sie für Ihr Versuchsprotokoll eine Skizze des Versuchsaufbaus an!
- Notieren Sie die Raumtemperatur zu Anfang und zu Ende des Versuches.
- Lesen Sie den Luftdruck an der Quecksilbersäule ab. (1mmHg=133,3Pa)
Hinweis: 1013hPa=760mmHg sind an der Säule eingezeichnet
- Nehmen Sie die Anlage **gemeinsam mit dem Laborbetreuer** in Betrieb!

3.2.1 Kennlinie und Wirkungsgrad der Elektrolysezelle

Bei den Messungen an der Elektrolysezelle werden die Brennstoffzellen grundsätzlich ohne Last (im Leerlauf) betrieben. Vor den Messungen werden die Wasserstände in den Gasspeichern des Elektrolyseurs kontrolliert und ggf. durch Auffüllen oder Absaugen von destilliertem Wasser etwa auf die 6ml-Marken eingestellt (Laborbetreuer).

Faraday-Wirkungsgrad der Elektrolysezelle

Stellen Sie einen Elektrolysestrom von ca. $I=1A$ ein und notieren Sie den eingestellten Wert. Verschließen Sie den Abgangsschlauch des Wasserstoffspeichers mit einer Schlauchklemme; der entstehende Wasserstoff wird nun im Gasspeicher aufgefangen. Bestimmen Sie mit einer Stoppuhr die Zeit für eine Zunahme des Wasserstoffvolumens um 20 ml (richten Sie sich hierbei nach den 2ml- Marken). Stellen Sie anschließend durch Öffnen des Abgangsschlauches wieder den Anfangszustand her.

Führen Sie diese Messung insgesamt dreimal durch.

Kennlinie der Elektrolysezelle

Nehmen Sie durch Verändern der Eingangsspannung die Strom-Spannungs-Kennlinie der Elektrolysezelle im Bereich $I = I_{\max} \dots 0$ auf. Wählen Sie hierbei eine Schrittweite von ca. 200 mA für den Strom. **Achtung: Starten Sie die Aufnahme der Kennlinie bei I_{\max} !**

3.2.2 Kennlinie und Wirkungsgrad der Brennstoffzellen

Leckverluste der Brennstoffzellen (Nullmessung)

Verschließen Sie die beiden Abgangsschläuche der Brennstoffzellen mit den Schlauchklemmen und überprüfen Sie, dass aus diesen Schläuchen kein Gas mehr austritt (Schlauchenden kurzzeitig in Wasserbecher eintauchen). Trennen Sie die Stromversorgung des Elektrolyseurs ab, wenn der Wasserstoffstand die 48 ml-Marke erreicht hat (Stecker ziehen).

Messen Sie kontinuierlich die Zeiten, in denen die Wasserstoffmenge um 2, 4 und 6 ml abnimmt. Öffnen Sie die Schlauchklemmen in den Abgangsschläuchen wieder.

Kennlinie der Brennstoffzellen

Nehmen Sie die Strom-Spannungs-Kennlinie für die in Reihe geschalteten Brennstoffzellen im Bereich $I = 0 \dots I_{\max}$ auf. Der Maximalstrom wird hierbei nicht vom Lastwiderstand, sondern von internen Mess- und Schutzwiderständen begrenzt. Protokollieren Sie hierbei stets die Gesamtspannung der Reihenschaltung und die Teilspannung an der unteren Brennstoffzelle (zusätzliches Messgerät). Wählen Sie eine Schrittweite von ca. 50 mA für den Strom. Der Laststrom wird hierbei mit einem Schiebewiderstand eingestellt, zu dem bei höheren Strömen zur besseren Einstellbarkeit ein Festwiderstand $R=1,0\Omega$ parallel geschaltet wird.

Faraday-Wirkungsgrad der Brennstoffzellen

Schalten Sie das Netzgerät ein und stellen Sie den maximalen Elektrolysestrom ein. Spülen Sie die Brennstoffzellen im Leerlaufbetrieb für ca. 5 Minuten. Verschließen Sie die Abgangsschläuche der Brennstoffzellen und prüfen Sie die Dichtigkeit. Trennen Sie kurz nach Unterschreiten der 64 ml-Marke im Wasserstoffbehälter die Stromversorgung des Elektrolyseurs ab.

Als Lastwiderstand wird der Festwiderstand $R=1,0\Omega$ verwendet, mit dem sich für die in Reihe geschalteten Brennstoffzellen ein Belastungsstrom von einigen 100 mA ergibt (abhängig vom Brennstoffzellenpaar). Bestimmen Sie mit der Stoppuhr die von **beiden Zellen** in der Zeit $t = 240 \text{ s}$ verbrauchte Wasserstoffmenge. Verbinden Sie hierfür den Lastwiderstand mit den Brennstoffzellen und starten Sie die Zeitmessung beim Passieren der 64 ml-Markierung. Notieren Sie zu Beginn der Messung und danach in Minutenabständen die Werte für Spannung und Strom.

Führen Sie diese Messung inklusive des Spülens insgesamt dreimal durch.

4 Auswertung

4.1 Bestimmung des Faraday-Wirkungsgrades des Elektrolyseurs

Der Faraday-Wirkungsgrad des Elektrolyseurs η_{FE} ist das Verhältnis aus dem experimentell bestimmten Wasserstoffvolumen $V_{H_2 \text{ exp}}$ und dem theoretisch zu erwartenden Volumen $V_{H_2 \text{ th}}$.

$$\eta_{FE} = \frac{V_{H_2 \text{ exp}}}{V_{H_2 \text{ th}}} \quad \text{mit} \quad V_{H_2 \text{ th}} = \frac{I \cdot t \cdot V_m}{z \cdot F}$$

I Strom

t Zeit

z Ladungszahl (2 für Wasserstoff)

F Faraday-Konstante $96485,3 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

V_m molares Volumen bei Versuchsbedingungen (über allgem. Zustandsgleichung der Gase)

V_{mn} molares Normvolumen $22,414 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bei 273,15 K und 101,325 kPa)

Beachten Sie die Volumenzunahme bei Raumtemperatur!

Bestimmen Sie den Faraday-Wirkungsgrad und diskutieren Sie das Ergebnis.

4.2 Bestimmung des Faraday-Wirkungsgrades der Brennstoffzelle

Der Faraday-Wirkungsgrad der Brennstoffzelle η_{FB} ist das Verhältnis aus dem theoretisch zu erwartenden Wasserstoffvolumen $V_{H_2 th}$ und dem experimentell bestimmten Volumen $V_{H_2 exp}$.

$$\eta_{FB} = \frac{V_{H_2 th}}{V_{H_2 exp}} \quad \text{mit} \quad V_{H_2 th} = \frac{I \cdot t \cdot V_m}{z \cdot F}$$

Beachten Sie die Volumenzunahme bei Raumtemperatur!

Bestimmen Sie den Faraday-Wirkungsgrad und diskutieren Sie das Ergebnis.

Bestimmen Sie aus der Nullmessung die mittlere Leckrate in ml Wasserstoff pro Minute.

4.3 Kennlinien

Elektrolysezelle:

Stellen Sie die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie der Elektrolysezelle dar und berechnen Sie aus dieser Kennlinie die zugehörigen Leistungen.

Berechnen Sie für die Elektrolysezelle gemäß Gleichung (3) den idealen Wirkungsgrad η_{ideal} (=Wasserstoffbrennwert/**aufzuwendende** elektrische Mindestenergie).

Berechnen Sie die Wirkungsgrade η_u und η_{real} für die gemessenen Eingangsspannungen und stellen Sie diese Wirkungsgrade als Funktion der aufgenommenen Leistung dar.

Brennstoffzellen:

Stellen Sie die gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzellen dar und berechnen Sie aus dieser Kennlinie die zugehörigen Leistungen.

Berechnen Sie für die Brennstoffzellen gemäß Gleichung (2) die Wirkungsgrade η_u und η_{real} für die gemessenen Ausgangsspannungen.

Stellen Sie die abgegebene Leistung der Brennstoffzellen als Funktion der Spannung dar (Leistungskennlinie).

Stellen Sie die Wirkungsgrade η_u und η_{real} über der abgegebenen Leistung dar.

Diskutieren Sie die Ergebnisse (z.B.: maximaler Wirkungsgrad, Leistungskennlinie, Vergleich von Wirkungsgradkennlinie und Leistungskennlinie → optimaler Betriebspunkt)

Vergleichen Sie ihre Messwerte mit den theoretischen Werten für PEM-Zellen und die ermittelten Wirkungsgrade mit denen anderer Energiequellen.

Literaturangaben:

- [1] A. Bleckwedel: Brennstoffzellenskript der Lehrveranstaltung „Moderne Methoden der Energiegewinnung“
<https://public.rz.fhwoolfenbuettel.de/~bleckwed/vl/private/energie/vorlesung/ENLEKT.pdf>