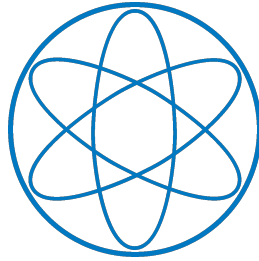


Anfängerpraktikum Teil 2

(Thermodynamik und Elektrodynamik)

Brennstoffzelle



Kurs 3, Gruppe 4, Team 11:

Michael Labenbacher

Marius Straßner

Fakultät für Physik

Technische Universität München

1. Bestimmung der Leckrate	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen	1
1.3. Ergebnisse	1
1.4. Diskussion	2
2. Charakterisierung des Elektrolyseurs	2
2.1. Einleitung	2
2.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen	2
2.3. Ergebnisse und Diskussion	3
3. Wirkungsgrad des Elektrolyseurs	4
3.1. Einleitung	4
3.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen	4
3.3. Ergebnisse	5
3.4. Diskussion	6
4. Wirkungsgrad der Brennstoffzelle	7
4.1. Einleitung	7
4.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen	7
4.3. Ergebnisse	8
4.4. Diskussion	9
5. Kennlinien der Brennstoffzelle	10
5.1. Einleitung	10
5.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen	10

5.3. Ergebnisse und Diskussion	11
Anhang	13
A. Fehlerrechnung	13
A.1. Wirkungsgrad des Elektrolyseurs und der Brennstoffzelle	13
B. Literaturverzeichnis	15

Montag 6. August, 2018

1. Bestimmung der Leckrate

1.1. Einleitung

Im ersten Teil ist der Verlust von Wasserstoff H_2 im Vorratsbehälter im Ruhezustand der Brennstoffzelle zu bestimmen, wobei mit Hilfe des Elektrolyseurs die Gase H_2 und O_2 aus Wasser zu erzeugen sind. Angemerkt sei, dass nicht explizit angegebene Messreihen dem Protokollheft zu entnehmen sind.

1.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen

Am Elektrolyseur wird mit Hilfe eines Netzgerätes eine Spannung U_{el} angelegt. Dadurch kommt es bei der Anode zur Aufspaltung von Wasser, die Protonen wandern durch die Membran und an der Kathode entsteht Wasserstoff. Für die endotherme Gesamtreaktion



muss Energie zugeführt werden. Dafür wird U_{el} so gewählt, das ein Strom I_{el} im Bereich von $\approx 1 - 1.5 \text{ A}^1$ fließt, welcher mit Hilfe eines Amperemeters erfasst wird. ($l \dots$ liquid, $g \dots$ gas)

Bei geschlossenen Klemmen füllt Wasserstoff H_2 den dazugehörigen Vorratsbehälter und an der angebrachten Skala kann der Füllstand erfasst werden. Bei $V_{\text{H}_2} = 34 \text{ ml}$ wurde der Elektrolyseur von der Versorgung getrennt und mittels einer digitalen Stoppuhr (Handy) der Füllstand für 18 min in 1 min-Schritten gemessen. Im Anschluss kann die zeitlich konstante Leckrate \dot{V}_{Leck} aus der Änderung des Volumens berechnet werden.

1.3. Ergebnisse

Bei der Zeitmessung wurde ein statistischer Fehler von $\Delta t_{\text{stat}} = 1 \text{ s}$ für die Reaktionszeit und dem Ablesefehler verwendet und der systematischer Nullpunktfehler auf $\Delta t_{\text{syst}} = 0.5 \text{ s}$ geschätzt. Für die Abweichungen des Volumens wurde ein Ablesefehler von $1/4$ des Strichabstandes der Skala, also $\Delta V_{\text{H}_2} = \Delta V_{\text{H}_2, \text{stat}} = 0.5 \text{ ml}$ berücksichtigt. Daraus lässt sich, wie in Abbildung 1.1 erkennbar, eine lineare Ausgleichsgerade $V_{\text{H}_2} = a_0 + a_1 \cdot t$ erstellen mit einer Steigung von

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Leck}} = a_1 = (-76.2 \pm 1.5) \text{ } \mu\text{l/min}$$

¹Grund dafür ist die Strom-/Spannungskennlinie des Elektrolyseurs, welche dem Kapitel 2 zu entnehmen ist.

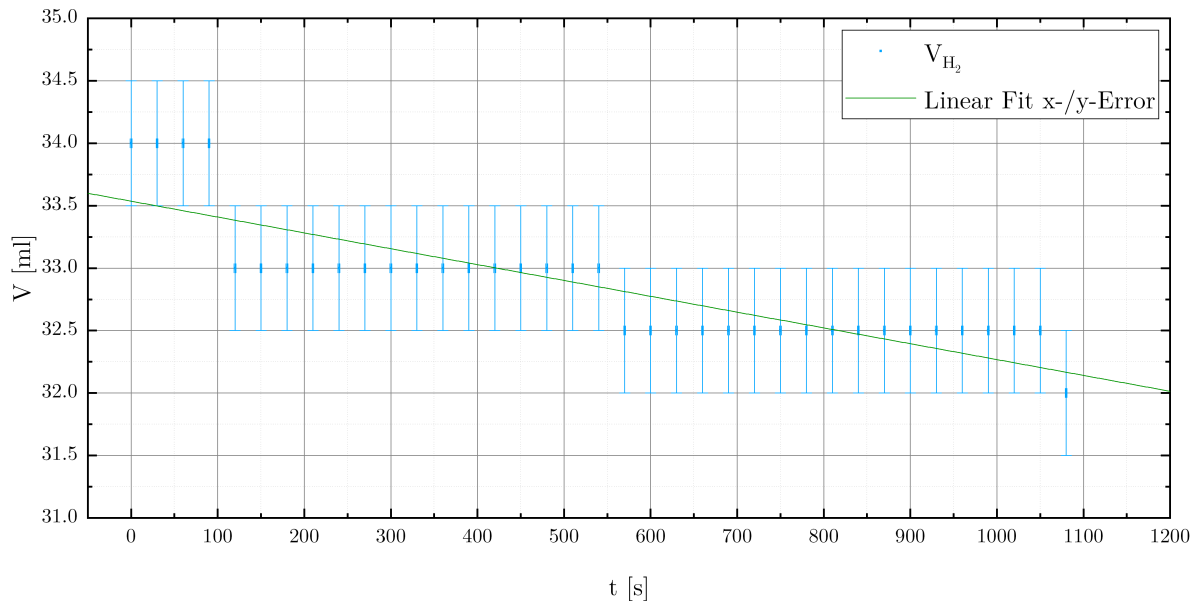


Abbildung 1.1.: Gasvorrat V_{H_2} in Abhängigkeit der Zeit t im Ruhezustand der Brennstoffzelle zur Bestimmung der Leckrate des Systems. Der lineare Fit wurde mit x-/y-Fehler in Origin durchgeführt und die großen Unsicherheiten des Volumens ergeben sich hauptsächlich aus der ungenauen Ablesemethode.

1.4. Diskussion

Die berechnete Leckrate ist auf die Diffusionsfähigkeit von Wasserstoff rückzuführen und deren geringer Wert deutet auf ein sehr gut abgeschlossenes System (dichte Klemmen, etc.) hin. Während des Versuches ließ sich erkennen, dass die Sauerstoffmenge O_2 ungefähr halb so groß war, was sich mit der Reaktion (1.1) erklären lässt.

2. Charakterisierung des Elektrolyseurs

2.1. Einleitung

Dieser Abschnitt beschäftigt sich mit der Analyse des Verhaltens vom Elektrolyseur, also mit der Aufzeichnung eines Strom-/Spannungsdiagramms, wobei die Mindestspannung für Elektrolyse von Wasser theoretisch $U_{\text{theo}} = 1.23 \text{ V}$ beträgt.

2.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen

Mittels eines Netzgeräts wird Spannung an den Elektrolyseur angelegt und diese kontinuierlich erhöht. Zur Messung der Potentialdifferenz am Elektrolyseur U_{el} dient ein digitales Spannungs- und zur Messung vom Stromfluss I_{el} durch den Elektrolyseur ein digitales Strommessgerät. Insgesamt wurden 35 Messpunkte aufgezeichnet, wobei im unteren Spannungsbereich immer gewartet wurde, bis sich ein konstanter Strom einstellt und in der Nähe der theoretischen

Mindestspannung möglichst viele Messpunkte erfasst wurden. Ab ca. 150 mV variierte man die Spannung, so dass der Strom in 100 mV-Schritten bis maximal 1.5 A, stieg.

2.3. Ergebnisse und Diskussion

Unter Berücksichtigung der Abweichungen der Messgeräte wurde die Abbildung 2.1 erstellt. Für die digitalen Messgeräte wurde eine Genauigkeit von 0.5 % · Messwert als systematischer Fehler, die Auflösung mit 1 digit und die Reproduzierbarkeit mit 2 digit als statistische Abweichung abgeschätzt.

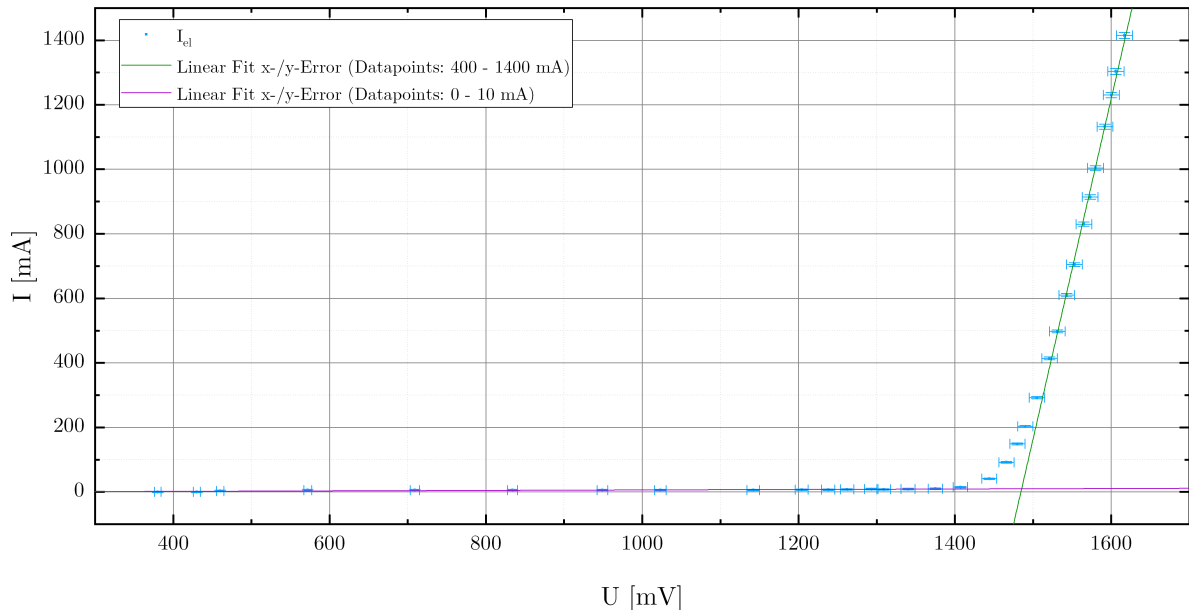


Abbildung 2.1.: Strom durch den Elektrolyseur I_{el} in Abhängigkeit der angelegten Spannung U_{el} . Die linearen Fits wurden unter Berücksichtigung der x-/y-Fehler durchgeführt. Es lässt sich erkennen, dass ab einer gewissen Spannung die Stromstärke linear ansteigt.

In Abbildung 2.1 ist ein linearer Anstieg ab ca. 400 mV erkennbar und der dafür angefertigte (grüne) Fit für $I_{el} = a_0 + a_1 \cdot U_{el}$ ist gegeben durch

$$\begin{aligned} a_1 &= (10.5 \pm 1.2) \text{ mA/mV} \\ a_0 &= (-15.6 \pm 1.9) \text{ A} \end{aligned}$$

Der Schnittpunkt mit der U -Achse liefert $U_{exp} = (1.484 \pm 0.010) \text{ V}$. Da dieser Wert größer als der theoretisch erwartete ist, liegt daran, dass die elektrochemische Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode auch durch die Beschaffenheit des Elektrodenmaterials, der Membran dazwischen und der Temperatur abhängt.

Mit der Abbildung 2.1 erklärt sich die Wahl des Strombereichs im Kapitel 1, da der Strom und somit die Stoffabscheidung ab U_{exp} linear zunehmen. Für größere (nicht gemessene) Ströme würden sich die Moleküle an den Elektroden immer mehr behindern, die Kennlinie knickt wieder ein und die Herstellung von H_2 stellt sich auf einen Maximalwert ein, sofern man das System nicht überlastet.

3. Wirkungsgrad des Elektrolyseurs

3.1. Einleitung

Im letzten Teil zur Untersuchung vom verwendeten Elektrolyseur ist dessen Wirkungsgrad zu bestimmen, indem das pro Zeit umgesetzte Wasserstoffvolumen (Gaserzeugungsrate) erfasst und mit der Theorie verglichen wird. Dabei werden die Annahmen getroffen, dass die Temperatur und der Druck im System (Vorratsbehälter, Rohrleitungen, etc.) gleich den Umgebungswerten sind. Unsicherheiten von Konstanten werden nicht berücksichtigt, da diese in Bezug auf das System nicht relevant sind.

3.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen

Man unterscheidet zwischen dem Faraday- ε_F und Energiewirkungsgrad ε_E . Ersterer gibt das Verhältnis zwischen dem experimentell gemessenen Wasserstoffvolumen $V_{H_2,exp}$ und dem theoretisch erwarteten $V_{H_2,theo}$ an und lässt sich beim Elektrolyseur mit

$$\varepsilon_{F, Elektrolyseur} = \frac{V_{H_2,exp}}{V_{H_2,theo}} \quad (3.1)$$

berechnen. Fließt für eine Zeit t ein konstanter Strom I , so ergibt sich

$$V_{H_2,theo} = \frac{I \cdot t \cdot V_m}{z \cdot F} \quad (3.2)$$

mit dem idealen Gasvolumen

$$V_m = \frac{R \cdot T}{p}, \quad (3.3)$$

der Faraday-Konstanten $F = N_A \cdot e$, der in diesem Prozess vorliegenden chemischen Wertigkeit $z = 2$, $R = 8.314 \text{ J/molK}$ der idealen Gaskonstante, $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ der Avogadrokonstante und $e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ As}$ der Elementarladung. Die Temperatur T wird mit Hilfe eines an der Wand befestigten Thermometers und der Druck mit einer Quecksilbersäule gemessen. Umrechnung von der Einheit mmHg in Pa erfolgt mit

$$p[\text{Pa}] = \frac{101\,325 \text{ Pa}}{760 \text{ mmHg}} \cdot p[\text{mmHg}] \quad (3.4)$$

Hingegen ergibt sich der Energiewirkungsgrad

$$\varepsilon_{E, Elektrolyseur} = \frac{n_E \cdot \Delta H^0}{U_{el} \cdot I_{el} \cdot t} \quad (3.5)$$

durch das Verhältnis vom Energieinhalt des durch Elektrolyse erzeugten Gases zur benötigten elektrischen Energie. Dabei ist $\Delta H^0 = 286 \text{ kJ/mol}$ der chemische Energiegehalt von H_2 und

$$n_E = \frac{V_{\text{H}_2, \text{exp}}}{V_m} \quad (3.6)$$

die erzeugte Stoffmenge.

Analog zum Aufbau mit den Messgeräten im Kapitel 2 wurde der Strom auf $\approx 1 \text{ A}$ eingestellt. Daraufhin wird in 30 s-Schritten das Volumen V_{H_2} im Vorratsbehälter auf der Skala abgelesen. Um einen Nullpunktfehler im Volumen zu eliminieren wurde die Messzeit bei einer Füllmenge von 6 ml gestartet und betrug gesamt 6 min. Das gemessene Volumen V_{H_2} muss im Anschluss

$$V_{\text{H}_2, \text{korr}} = V_{\text{H}_2} - \dot{V}_{\text{H}_2, \text{Leck}} \cdot t \quad (3.7)$$

um die in Kapitel 1 bestimmte (negative) Leckrate korrigiert werden.

3.3. Ergebnisse

Für das Volumen wurde eine statistische Abweichung von 1/4-Strichabstand auf der Skala gewählt, was auf $\Delta V_{\text{H}_2} = \Delta V_{\text{H}_2, \text{stat}} = 0.5 \text{ ml}$ führt. Bei der Zeitmessung wurde der statistische Fehler durch Ablesung und Reaktionszeit auf 1 s geschätzt und ein Nullpunktfehler von 0.5 s eingeplant. Nach Korrektur des Volumens mit der Formel (3.7) und quadratischer Fehlerfortpflanzung wurde die Abbildung 3.1 erstellt. Daraufhin folgt mit einem linearen Fit $V_{\text{H}_2, \text{korr}} = a_0 + a_1 \cdot t$ mit x-/y-Abweichungen die Wasserstoffs-Erzeugungsrate zu

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Erzeugung}} = a_1 = (7.47 \pm 0.08) \text{ ml/min}$$

Fehlerfortpflanzungen sind dem Anhang A zu entnehmen. Bei der Spannungs- und Strommessung wurde beobachtet, dass die Spannung im Bereich der Unsicherheiten konstant bei $U_{\text{el}} = (1.581 \pm 0.010) \text{ V}$ blieb, wobei die stat. Abweichung analog wie im Kapitel 2 sich ergibt und der systematische mit 0.5% „Mittelwert“ berücksichtigt werden konnte, da die Schwankungen klein sind. Der Strom jedoch ist von 996 mA auf 980 mA gesunken. Für jeden Messwert ergeben sich analog zu Kapitel 2 die Abweichungen und für den Mittelwert folgt die systematische analog zur Spannungsmessung und der statistische Fehler aus der Fehlerfortpflanzung im Abschnitt A.1 beschrieben.

Die Messung der Temperatur und des Drucks ergaben, nach Umrechnung mit Formel (3.4)

$$\begin{aligned} p &= 966.6 \text{ hPa} \\ T &= 27.5^\circ \text{C} \end{aligned}$$

wobei Abweichungen, durch Ableseungenauigkeiten, eventuellen Schwankungen während des Versuches und gegebenen Korrekturtermen nicht berücksichtigt werden, da diese im Größenverhältnis zu der Volumenunsicherheit wenig relevant sind. Daraus folgt mit Gleichung (3.3)

$$V_m = 25.861/\text{mol}$$

Damit kann das theoretische und experimentelle Volumen von H_2 nach einer maximalen Messzeit von $t_{\text{el}} = (360.0 \pm 1.5) \text{ s}$ mit Gleichung (3.2) und der Gaserzeugungsrate zu

$$V_{\text{H}_2, \text{theo}} = (47.6 \pm 0.4) \text{ ml}$$

$$V_{\text{H}_2, \text{exp}} = \dot{V}_{\text{H}_2, \text{Erzeugung}} \cdot t_{\text{el}} = (44.8 \pm 0.6) \text{ ml}$$

berechnet werden. Mit dem Zusammenhang (3.1) folgt

$$\varepsilon_{\text{F, Elektrolyseur}} = (94.1 \pm 1.8) \%$$

und mit den Gleichungen (3.6) und (3.5) die erzeugte Stoffmenge und der Energiewirkungsgrad

$$n_{\text{E}} = (1.732 \pm 0.021) \text{ mmol}$$

$$\varepsilon_{\text{E, Elektrolyseur}} = (88.2 \pm 2.1) \%$$

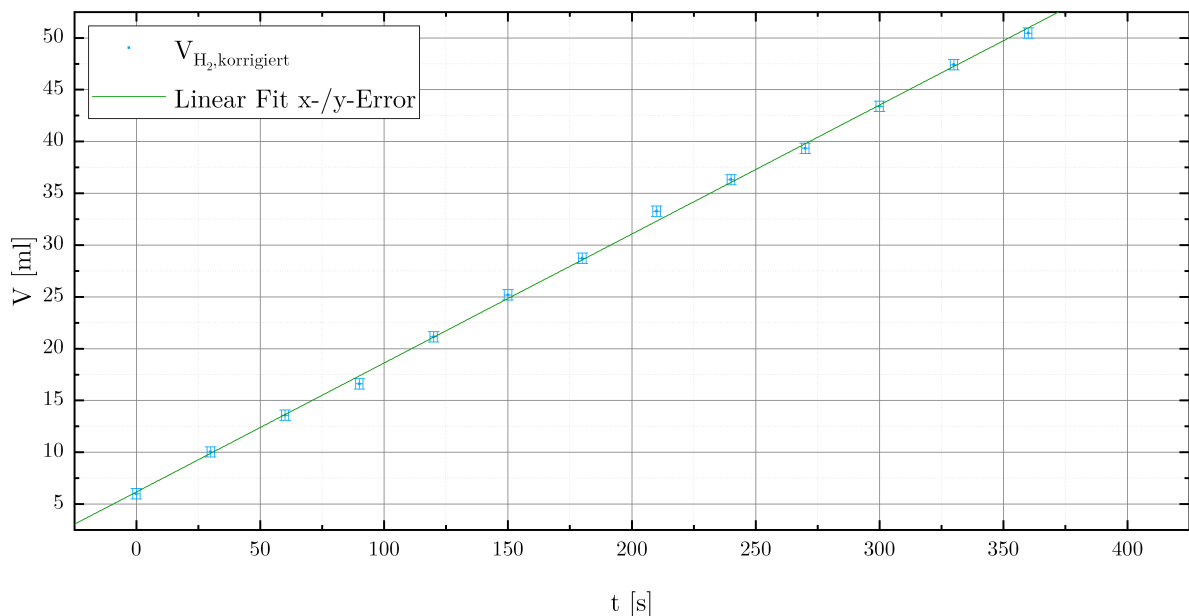


Abbildung 3.1.: Erzeugtes, um die Leckrate hoch korrigiertes, H_2 -Volumen in Abhängigkeit der Zeit t bei $U_{\text{el}} = (1.580 \pm 0.010) \text{ V}$ und $I_{\text{el}} = (0.987 \pm 0.006) \text{ A}$. Der lineare Fit wurde unter Berücksichtigung der x-/y-Fehler durchgeführt.

3.4. Diskussion

Der berechnete Energiewirkungsgrad scheint plausibel zu sein und ist relativ hoch, was vom Elektrolyseur erwartet wird. Auf Grund von der Proportionalität zwischen dem fließendem Strom und der erzeugten Stoffmenge wird, wenn man die Spannung erhöht und sich ein Maximalwert von I_{el} einstellt, der Energiewirkungsgrad sinken. Dies liegt daran dass, wenn die Spannung weiter steigt, der Strom und somit die erzeugte Stoffmenge annähernd konstant bleiben. Verringert man den Strom so wird weniger Wasserstoff erzeugt, bis zur minimalen Spannung in der Abbildung 2.1 ersichtlich, wo theoretisch kein H_2 mehr erzeugt wird.

Man muss natürlich berücksichtigen, dass der Druck im System nicht zwangsweise der Umgebungsdruck ist und sich so und unter der Vernachlässigung der Abweichungen von T und p etwas größere Toleranzbereiche für die Ergebnisse in diesem Kapitel ergeben.

4. Wirkungsgrad der Brennstoffzelle

4.1. Einleitung

Dieser Abschnitt dient zur Bestimmung des Wirkungsgrades der beiden Brennstoffzellen, wobei angenommen wird, dass es sich um zwei identische handelt. Es stellt somit den zu Kapitel 3 „umgekehrten“ Fall dar und es werden die selben Annahmen getroffen. Angemerkt sei hier, dass zur Aufnahme jeder Messreihe in den kommenden Kapiteln zuvor einmal gespült wird, indem ≈ 40 ml H_2 (und ≈ 20 ml O_2) erzeugt wird und dann lässt man das Gas durch die Brennstoffzellen strömen.

4.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen

Analoge Betrachtung zum Kapitel 3 ergeben die beiden Wirkungsgrade

$$\varepsilon_{F,brz} = \frac{V_{H_2,theo}}{V_{H_2,exp}} \quad (4.1)$$

$$\varepsilon_{E,brz} = \frac{U_{brz} \cdot I_{brz} \cdot t}{n_B \cdot \Delta H^0} \quad (4.2)$$

für die Brennstoffzelle (BRZ). Dabei ist

$$n_B = \frac{V_{H_2,exp}}{V_m} \quad (4.3)$$

die Stoffmenge des verbrauchten Wasserstoffes, U_{brz} die Spannung und I_{brz} der Strom der Brennstoffzelle. Korrektur des Volumens erfolgt analog nach Gleichung (3.7).

In diesem Kapitel wird die parallele Schaltung von Brennstoffzellen in Abbildung 4.1.b verwendet und vor der Messung wird zwei mal gespült. Im Anschluss darauf wird die Last offen gelassen, die Klemmen sind geschlossen und es wird ein Gasvorrat von $V_{H_2} = 45$ ml erzeugt. Danach wird die Stromversorgung vom Elektrolyseur getrennt, der Lastwiderstand auf $R_L = 0.3 \Omega$ eingestellt und das Volumen im H_2 -Behälter beginnt zu sinken.

Daraufhin wird in 2 ml-Schritten¹ beginnend bei 44 ml bis 14 ml mit der Stoppuhr (Handy) die Zeit t , die Spannung an der Brennstoffzelle und der Strom I durch beide Brennstoffzellen gemessen.

¹Der Grund für die Entscheidung zur Messung in Volumenschritten anstatt in Zeitschritten liegt daran, dass es wesentlich einfacher und genauer abläuft, wenn man an Skalenstrichen für V_{H_2} abliest.

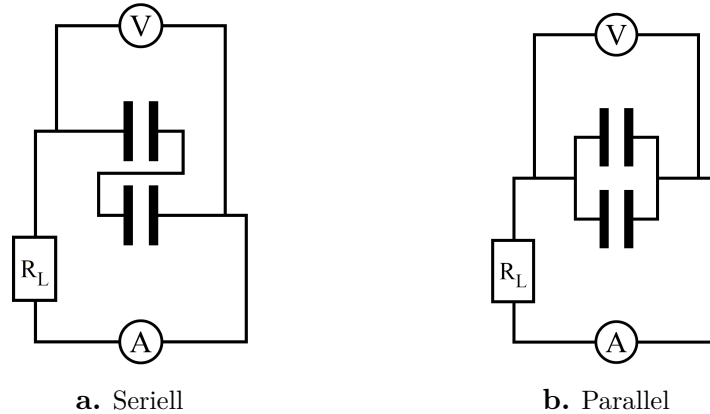


Abbildung 4.1.: Prinzipielle verwendete Schaltungen der Brennstoffzellen mit Messgeräten und Lastwiderstand R_L [1]

4.3. Ergebnisse

Die Druck und Temperaturmessung, sowie deren Ergebnisse sind dem Kapitel 3 zu entnehmen. Die $n = 16$ Messwerte der Spannungen U_{brz} wurden gemittelt und mit der Student-t-Verteilung ($t_{\text{Student}} = 1.04$) die stat. Abweichung ermittelt. Systematische Abweichungen ergeben sich aus der geschätzten Genauigkeit der Messgeräte, analog zu Kapitel 3, mit 0.5% „Mittelwert“. Führt man dies analog für den Strom durch, so erhält man aus den Messwerte:

$$I = (441 \pm 4) \text{ mA}$$

$$U_{\text{brz}} = (483 \pm 6) \text{ mV}$$

Für das Volumen wurde die statistische Abweichung auf 0.25 ml reduziert, da jeweils an einem Skalenstrich abgelesen wurde und analog zu Kapitel 3 erhält man die Abbildung 4.2.

Daraufhin folgt mit einem linearen Fit $V_{\text{H}_2, \text{korrigiert}} = a_0 + a_1 \cdot t$ mit x-/y-Abweichungen die Wasserstoffs-Verbrauchsrate zu

$$\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Verbrauch}} = a_1 = (-3.959 \pm 0.029) \text{ ml/min}$$

Fehlerfortpflanzungen sind dem Anhang A zu entnehmen. Mit dem molaren Volumen, berechnet in Kapitel 3, der maximalen Messzeit von $t_{\text{brz}} = (440.0 \pm 1.5) \text{ s}$, der Gasverbrauchsrate und Gleichung (3.2) ergeben sich die experimentellen bzw. theoretischen Werte

$$V_{\text{H}_2, \text{theo}} = (26.0 \pm 0.4) \text{ ml}$$

$$V_{\text{H}_2, \text{exp}} = -\dot{V}_{\text{H}_2, \text{Verbrauch}} \cdot t_{\text{brz}} = (29.03 \pm 0.26) \text{ ml}$$

der verbrauchten Volumen. Mit dem Zusammenhang (4.1) folgt

$$\varepsilon_{\text{F, brz}} = (89.6 \pm 1.8) \%$$

und mit den Gleichungen (4.3) und (4.2) die erzeugte Stoffmenge und der Energiewirkungsgrad

$$n_B = (0.561 \pm 0.005) \text{ mmol}$$

$$\varepsilon_{E, \text{brz}} = (29.2 \pm 0.9) \%,$$

wobei hier die Parallelschaltung der Brennstoffzellen berücksichtigt werden muss. Dies geschah unter der Annahme gleicher Elemente mit der verbrauchten Stoffmenge n_B einer Brennstoffzelle und $I/2$ als Strom durch eine Zelle.

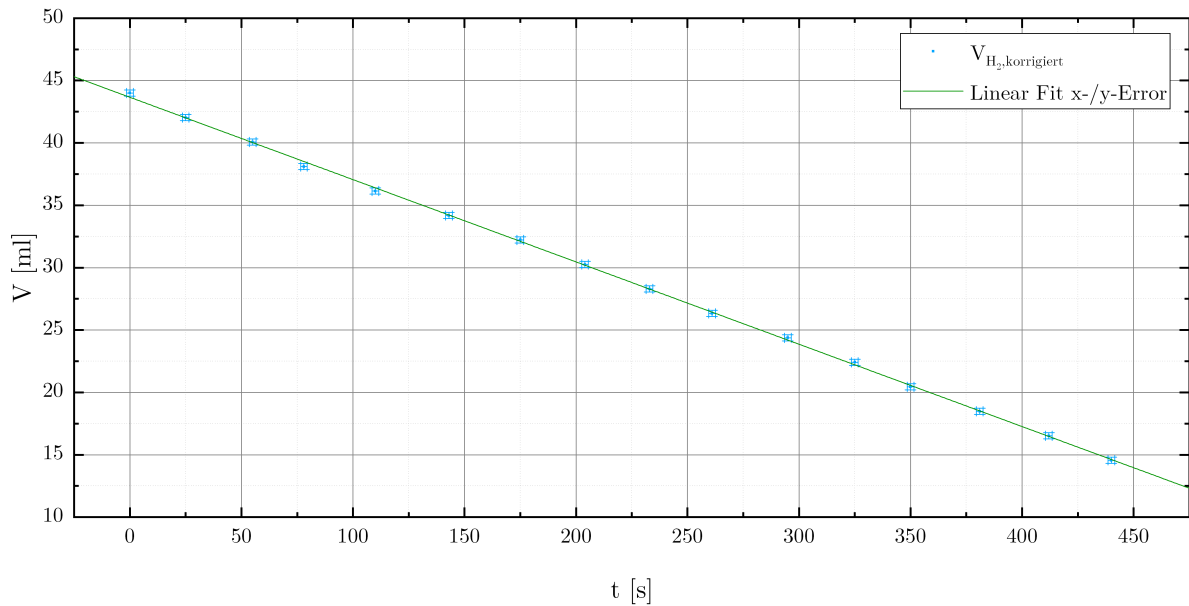


Abbildung 4.2.: Verbrauchtes, um die Leckrate hoch korrigiertes, H_2 -Volumen in Abhängigkeit der Zeit t bei U_{brz} und I . Der lineare Fit wurde unter Berücksichtigung der x-/y-Fehler durchgeführt.

4.4. Diskussion

Eine kurze Gegenüberstellung

$$\dot{V}_{H_2, \text{Leck}} = (-76.2 \pm 1.5) \mu\text{l}/\text{min}$$

$$\dot{V}_{H_2, \text{Erzeugung}} = (7.47 \pm 0.08) \text{ ml}/\text{min}$$

$$\dot{V}_{H_2, \text{Verbrauch}} = (-3.959 \pm 0.029) \text{ ml}/\text{min}$$

lässt uns den Größenunterschied der Volumenströme nochmals deutlich erkennen. Der Vergleich der beiden Energiewirkungsgrade zeigt, dass erwartungsgemäß der von der Brennstoffzelle kleiner als der vom Elektrolyseur ist. Jedoch sind für die Gegenüberstellung die Bedingungen (Stromfluss) nicht exakt identisch, jedoch hat ein kleiner Stromfluss einen besseren Wirkungsgrad zur Folge und das Resultat bleibt gleich.

5. Kennlinien der Brennstoffzelle

5.1. Einleitung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit der Bestimmung des Innenwiderstands der Brennstoffzellen, des Durchtrittsfaktors, des Austauschstromes und der Aufnahme einer Kennlinie. Es ist das Verhalten bei Parallel-/Reihenschaltung zu untersuchen. Die hier trivialen Fehlerrechnungen werden nicht angeführt und erfolgten quadratisch für stat. und linear für syst. Abweichungen.

5.2. Verwendete Methoden und experimentelles Vorgehen

Die Kennlinie einer Brennstoffzelle setzt sich in der Theorie aus mehreren Teilen zusammen, welche mit den Gleichungen

$$U = E_0 - \eta_{\text{Durch}} - \eta_{\text{Ohm}} - \eta_{\text{Diff}} \quad (5.1)$$

$$\eta_{\text{Ohm}} = R_{\text{in}} \cdot I \quad (5.2)$$

$$\eta_{\text{Durch}} = \frac{R \cdot T}{(1 - \alpha) \cdot z \cdot F} \ln \left(\frac{I}{-I_0} \right) \quad (5.3)$$

beschrieben werden können. Dabei ist $E_0 = 1.23 \text{ V}$ die theoretisch mögliche Brennstoffzellenspannung, α der Durchtrittsfaktor, I_0 der Austauschstrom, R_{in} der innere Widerstand der Brennstoffzelle, I dem Strom und U der Spannung an der Brennstoffzelle.

Der Innenwiderstand lässt sich aus dem ohmschen Bereich der Brennstoffzellenkennlinie ermitteln, in dem nur die ohmsche Überspannung η_{Ohm} von Bedeutung ist. Hier hängt die Spannung der Brennstoffzelle linear vom Strom ab und für den Innenwiderstand ergibt sich vereinfacht:

$$R_{\text{in}} = \frac{U}{I} \quad (5.4)$$

Die O_2 -Reaktion läuft in der Brennstoffzelle langsamer als die H_2 -Reaktion ab. Aus diesem Grund beschreibt die Durchtrittsüberspannung η_{Durch} in etwa die Reaktion des Sauerstoffs, welcher nach



pro Molekül $z = 4$ Ladungen aufnimmt. Da die Diffusionsüberspannung η_{Diff} für die folgenden Versuche nicht relevant ist, da die Stromstärken relativ gering sind, wird sie im Folgenden vernachlässigt.

Im Versuch werden zwei, als identische betrachtete, Brennstoffzellen verwendet, die entweder parallel oder seriell, siehe Abbildung 4.1, geschaltet wurden. Prinzipiell analoger Vorgang zum Kapitel 4, wo zuerst bei offener Last und geschlossenen Klemmen ein ausreichendes Gasvolumen erzeugt wird und im Anschluss wird bei allen vorhandenen Lastwiderständen $R_{\text{L}} = 100/50/20/10/5/3/2/1/0.5/0.3 \Omega$ Strom und Spannung gemessen. Dieser Vorgang wird für die Parallel- und Reihenschaltung drei mal wiederholt und dazwischen jeweils gespült.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

Die Unsicherheit der Spannungs- bzw. Strommittelwerte ergeben sich aus der Student-t Verteilung mit $t_{\text{Student}} = 1.32$ bei $n = 3$ Messungen pro Widerstand und Schaltungstyp.¹ Bei der parallelen Schaltung ist der Strom I einer Brennstoffzelle die Hälfte des Messwertes, hingegen bei der Serienschaltung teilt sich die gemessene Spannung ideal betrachtet gleichmäßig auf. Damit ergeben sich die Kennlinien in Abbildung 5.1. Die Ausgleichsgeraden wurden jeweils unter Betrachtung des ohmschen Bereichs erzeugt, welcher für Ströme $> 150 \text{ mA}$ vermutet wurde.

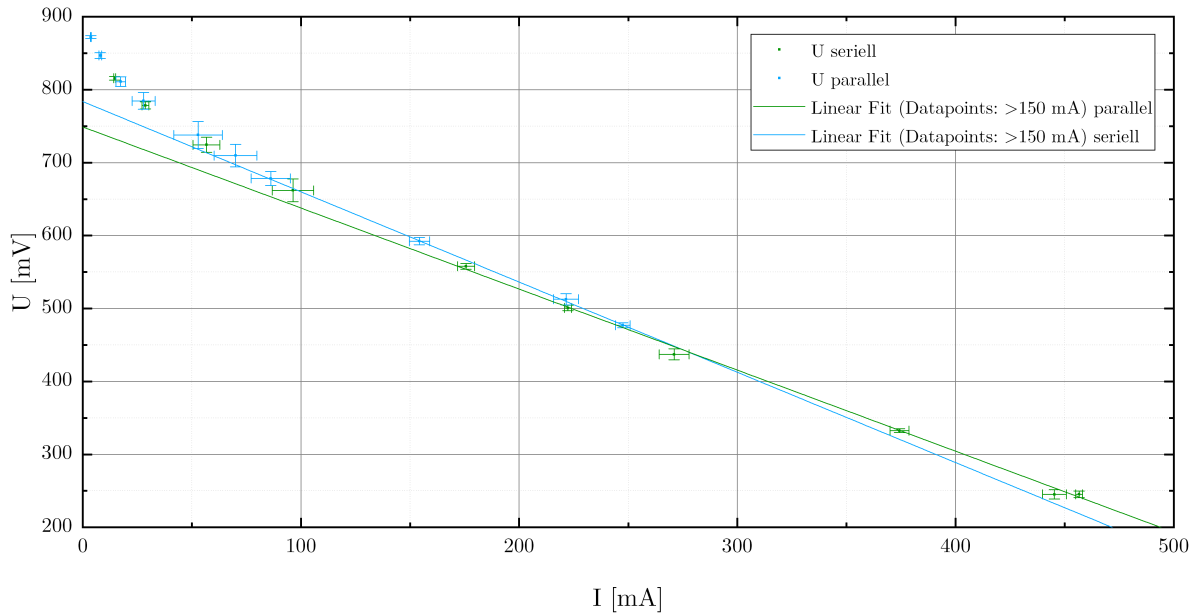


Abbildung 5.1.: Strom- / Spannungs-Kennlinien der Brennstoffzellen in serieller bzw. paralleler Schaltung. Lineare Fits mit im vermuteten ohmschen Bereich weisen etwas unterschiedliche Steigungen auf, was sich an der Anzahl der Messpunkte, vor allem bei serieller Schaltung bei hohen Strömen erklären lässt.

Die Steigungen entsprechen betragsmäßig, unter obigen Annahmen den Innenwiderständen der Brennstoffzellen:

$$R_{\text{in,parallel}} = |a_{1,\text{parallel}}| = (1.111 \pm 0.020) \Omega$$

$$R_{\text{in,seriell}} = |a_{1,\text{seriell}}| = (1.24 \pm 0.10) \Omega$$

Zwar stimmen die Ergebnisse im Toleranzbereich überein, jedoch nur sehr knapp, was in erster Linie an den wenigen Messpunkten liegt. Der Grund dafür liegt an nicht-berücksichtigten Einwirkungen, des Temperaturfehlers, Druckabweichungen und den unterschiedlichen verwendeten Kabeln. Trotz dieses Ergebnisses folgt ein gewichteter Mittelwert mit $R_{\text{in}} = (1.116 \pm 0.020) \Omega$. Mit diesem Ergebnis lässt sich jeweils die Durchtrittsüberspannung nach Gleichung (5.1), sowie durch triviale quadratische Fehlerfortpflanzung dessen Abweichung berechnen. Das Ergebnis ist in Abbildung 5.2 dargestellt.

¹Systematische Fehler werden hier nicht berücksichtigt, da die stat. auf Grund starker Schwankungen überwiegen.

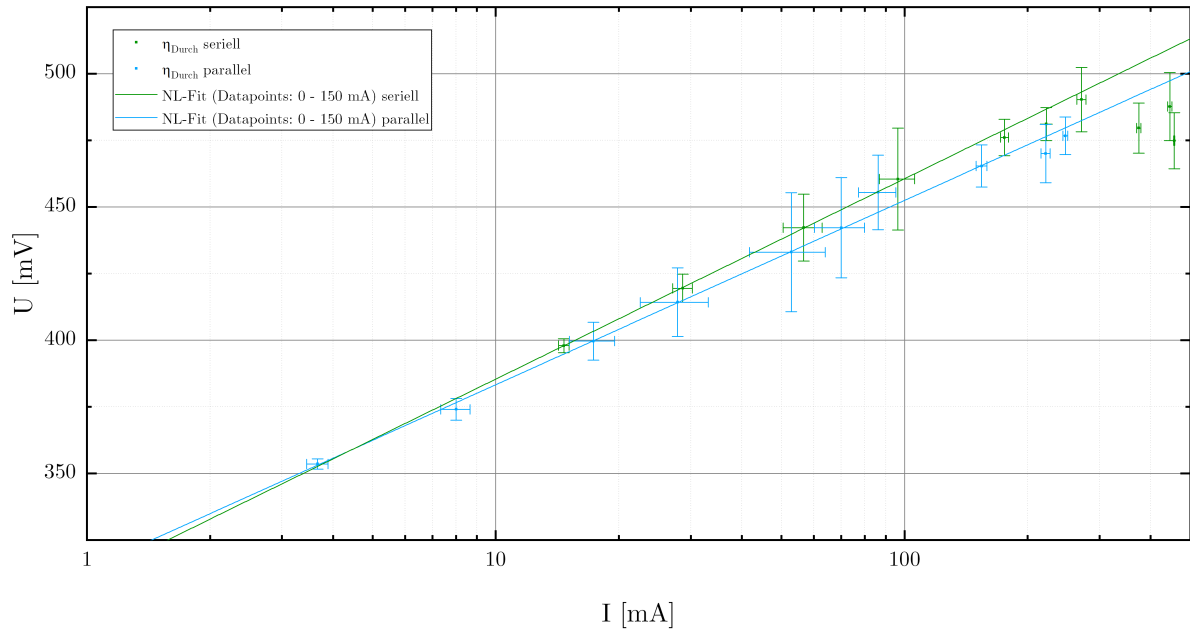


Abbildung 5.2.: Durchtrittsüberspannung η_{Durch} der Brennstoffzellen bei serieller bzw. paralleler Schaltung in Abhängigkeit des Stromflusses I (logarithmisch). Nicht-lineare Fits mit Origin im elektrokinetischen Bereich.

Die Fits in Abbildung 5.2 wurden mit der Funktion $U(I) = a_1 \ln\left(\frac{I}{a_0}\right)$ durchgeführt und ein Vergleich mit der Formel (5.3) liefert

$$\alpha = 1 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F \cdot a_1} \quad I_0 = a_0$$

Quadratische Fehlerfortpflanzung der jeweiligen Abweichung und mit der in Kapitel 3 bestimmten Temperatur folgen die Durchtrittsfaktoren, aufgelistet in Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1.: Parameter des Fits in Abbildung 5.2 und daraus berechnete Durchtrittsfaktoren und Austauschströme

Schaltungstyp	a_0 nA	a_1 mV	I_0 nA	α
Parallel	29 ± 11	30.0 ± 0.3	29 ± 11	0.7844 ± 0.0024
Seriell	75 ± 10	32.7 ± 0.3	75 ± 10	0.8016 ± 0.0021

I_0 der Brennstoffzellen in Parallel- und Reihenschaltung stimmt innerhalb der Unsicherheiten nicht überein. Der Austauschstrom einer parallel geschalteten Brennstoffzelle ist ca. halb so groß wie der einer seriell geschalteten. Dies könnte an der Ungenauigkeit der Strom- und Spannungsmessungen liegen oder anderen zuvor erwähnten, nicht beachteten Effekten. Des Weiteren wurde hier angenommen, dass es sich um zwei identische Brennstoffzellen handelt. Der Durchtrittsfaktor α stimmt zwar nicht innerhalb seiner Unsicherheit überein, doch in Anbetracht der wenigen zum Fit verwendeten Punkte ist diese Unsicherheit mit hoher Wahrscheinlichkeit zu gering, da α_{parallel} und α_{seriell} nah aneinander liegen und sich ein Wert von $\alpha \approx 0.793$ ergibt.

A. Fehlerrechnung

A.1. Wirkungsgrad des Elektrolyseurs und der Brennstoffzelle

Teil 1: Volumenkorrektur

Fehlerfortpflanzung für das korrigierte Wasserstoffvolumen zur Messzeit t erfolgt mit Gleichung (3.7)

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{H}_2, \text{korrigiert, stat}} &= \sqrt{\Delta V_{\text{H}_2, \text{stat}}^2 + \left(\Delta \dot{V}_{\text{H}_2, \text{Leck, stat}} \cdot \bar{t}\right)^2 + \left(\Delta t_{\text{stat}} \cdot \bar{V}_{\text{H}_2, \text{Leck}}\right)^2} \\ \Delta V_{\text{H}_2, \text{korrigiert, syst}} &= \left| \Delta t_{\text{syst}} \cdot \bar{V}_{\text{H}_2, \text{Leck}} \right| \\ \Delta V_{\text{H}_2, \text{korrigiert}} &= \Delta V_{\text{H}_2, \text{korrigiert, stat}} + \Delta V_{\text{H}_2, \text{korrigiert, syst}} \approx \Delta V_{\text{H}_2, \text{stat}} = V_{\text{H}_2}\end{aligned}$$

Teil 2: Strommessung beim Elektrolyseur

Für die in Kapitel 3 beschriebene Strommessung wurde, da der Strom während der Messung um 16 mA sank, der Mittelwert I für die Rechnungen verwendet und der statistische Fehler für den Mittelwert wurde aus den n Einzelmessungen I_{gemessen} mit

$$\Delta I_{\text{stat}} = \frac{\Delta I_{\text{gemessen, stat}}}{\sqrt{n}}$$

berechnet. Die Herleitung dafür beruht auf der quadratischen Fehlerfortpflanzung auf die Formel des Mittelwertes.

Teil 3: Wirkungsgrade beim Elektrolyseur

Für die Fehlerfortpflanzung auf das theoretische und experimentelle Wasserstoff-Volumen gilt:

$$\begin{aligned}\Delta V_{\text{H}_2, \text{exp, syst}} &= \left| \Delta t_{\text{el, syst}} \cdot \bar{V}_{\text{H}_2, \text{Erzeugung}} \right| \\ \Delta V_{\text{H}_2, \text{exp, stat}} &= \sqrt{\left(\Delta \dot{V}_{\text{H}_2, \text{Erzeugung, stat}} \cdot \bar{t}_{\text{el}}\right)^2 + \left(\Delta t_{\text{el, stat}} \cdot \bar{V}_{\text{H}_2, \text{Erzeugung}}\right)^2} \\ \Delta V_{\text{H}_2, \text{exp}} &= \Delta V_{\text{H}_2, \text{exp, syst}} + \Delta V_{\text{H}_2, \text{exp, stat}} \\ \Delta V_{\text{H}_2, \text{theo, syst}} &= \frac{1}{z \cdot F} \left| \Delta I_{\text{syst}} \left(\bar{t}_{\text{el}} \cdot \bar{V}_{\text{m}} \right) \right| + \left| \Delta t_{\text{el, syst}} \left(\bar{I} \cdot \bar{V}_{\text{m}} \right) \right| + \left| \Delta V_{\text{m, syst}} \left(\bar{t}_{\text{el}} \cdot \bar{I} \right) \right| \\ \Delta V_{\text{H}_2, \text{theo, stat}} &= \frac{1}{z \cdot F} \sqrt{\left(\Delta I_{\text{stat}} \left(\bar{t}_{\text{el}} \cdot \bar{V}_{\text{m}} \right) \right)^2 + \left(\Delta t_{\text{el, stat}} \left(\bar{I} \cdot \bar{V}_{\text{m}} \right) \right)^2 + \left(\Delta V_{\text{m, stat}} \left(\bar{t}_{\text{el}} \cdot \bar{I} \right) \right)^2} \\ \Delta V_{\text{H}_2, \text{theo}} &= \Delta V_{\text{H}_2, \text{theo, syst}} + \Delta V_{\text{H}_2, \text{theo, stat}}\end{aligned}$$

Mit Gleichung (3.1) wird die Abweichung des Faraday-Wirkungsgrades berechnet mit:

$$\Delta \varepsilon_{F, \text{Elektrolyseur, stat}} = \sqrt{\left(\Delta V_{H_2, \text{exp, stat}} \left(\frac{1}{\bar{V}_{H_2, \text{theo}}} \right) \right)^2 + \left(\Delta V_{H_2, \text{theo, stat}} \left(\frac{\bar{V}_{H_2, \text{exp}}}{\bar{V}_{H_2, \text{theo}}^2} \right) \right)^2}$$

$$\Delta \varepsilon_{F, \text{Elektrolyseur, syst}} = \left| \Delta V_{H_2, \text{exp, syst}} \left(\frac{1}{\bar{V}_{H_2, \text{theo}}} \right) \right| + \left| \Delta V_{H_2, \text{theo, syst}} \left(\frac{\bar{V}_{H_2, \text{exp}}}{\bar{V}_{H_2, \text{theo}}^2} \right) \right|$$

$$\Delta \varepsilon_{F, \text{Elektrolyseur}} = \Delta \varepsilon_{F, \text{Elektrolyseur, syst}} + \Delta \varepsilon_{F, \text{Elektrolyseur, stat}}$$

Analoge getrennte quadratische bzw. lineare Fehlerfortpflanzung mit Gleichung (3.5) und (3.6) führt auf die Abweichung der erzeugten Stoffmenge bzw. des Energiewirkungsgrades.

Teil 4: Wirkungsgrade bei der Brennstoffzelle

Analog zu Teil 3.

B. Literaturverzeichnis

- [1] *Brennstoffzelle (BRZ)*. 2017. URL: <https://www.ph.tum.de/academics/org/labs/ap/ap2/BRZ.pdf> (besucht am 7. August 2018) (siehe S. 8).