

PEM- Brennstoffzelle

1. Aufbau und Funktionsprinzip der PEM-BSZ

PEM (*Proton Exchange Membrane*) ist die am häufigsten verwendete Art der Brennstoffzelle. Ihr Funktionsprinzip basiert auf der Erfindung von Grove. Die Brennstoffzelle besteht aus einer Anode (links), einer Membran (Mitte), einer Kathode (rechts) und einer elektrischen Last. Anode und Kathode dienen als Katalysatoren für die Dissoziation der O_2 - und der H_2 -Moleküle. Die Membran (entweder eine Kunststofffolie oder gelantineartiges Material) wirkt wie ein Filter und lässt ausschließlich Protonen hindurch. Die Membran ist mit einem Elektrolyten elektrisch von Anode und Kathode getrennt und auch für die Gasmoleküle undurchlässig. Der Wasserstoff wird an die Anode geleitet. Dort findet nach der Dissoziation auch die Trennung in Elektronen (e^-) und Protonen (H^+): $2H_2 \rightarrow 4H^+ + 4e^-$ statt. Die H^+ -Teilchen wandern durch die Membran an die Kathode. Hier erfolgt die Bildung von Wasser als Folge der Rekombination von H^+ , O_2 und e^- erfolgt: $O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$. An der Kathode herrscht Elektronenmangel (O_2) und an der Anode Elektronenüberschuss (e^-). Die Elektronen an der Anode können ausschließlich durch einen externen Leiter zur Kathode gelangen und tragen damit zum nutzbaren Strom bei.

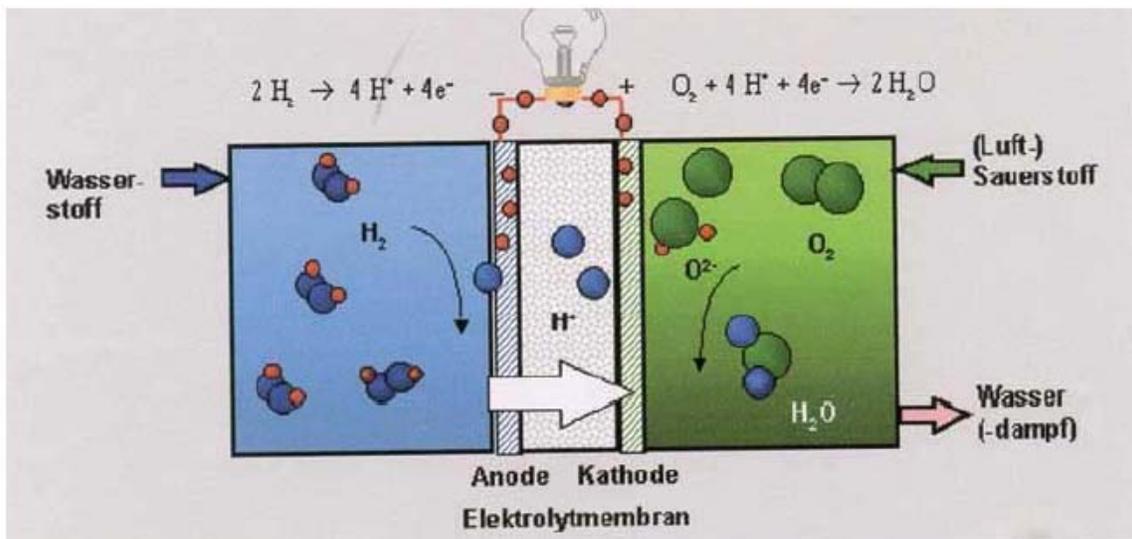


Fig. 1 Schema der PEM- Brennstoffzelle

2. Ziele des Versuchs

- Analyse der elektrischen Leistung der BSZ

- b) Bestimmung des energetischen Wirkungsgrades der BSZ
- c) Bestimmung des Faradayschen Wirkungsgrads

3. Durchführung des Experiments

3.1. Die Leistungskurve der Brennstoffzelle

Die Reaktion von O_2 und H_2 zu Wasser führt zur Stromerzeugung und Abgabe von Wärme. Die Leistung der Brennstoffzelle ist vom Lastwiderstand abhängig. In folgendem Versuch soll untersucht werden, bei welchem Widerstand und bei welcher Stromstärke die Leistungsausbeute der Brennstoffzelle optimal ist. Zunächst sollen alle Module der Apparatur identifiziert werden und der vorgefundene Aufbau mit dem Schema (Fig. 2) verglichen werden.

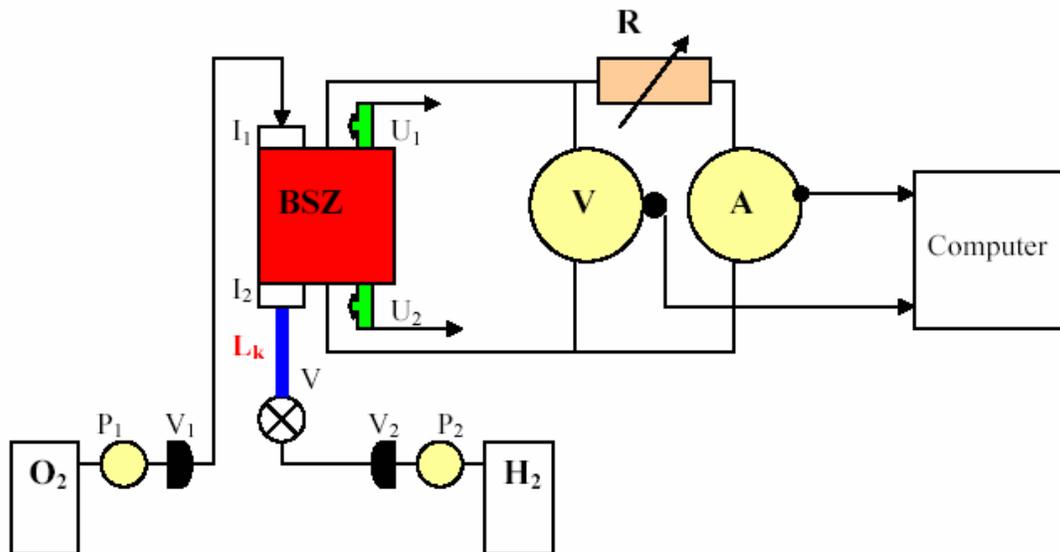


Fig. 2: Aufbau zur Ermittlung der Strom-Spannungs-Kennlinien der BSZ

Für den ersten Teil des Experiments werden die Widerstandsdekade R und das Amperemeter A vom Schaltkreis getrennt. Um eine optimale Leistung der BSZ zu erreichen, müssen die Elektroden angefeuchtet werden. Dies geschieht durch Einspritzen von deionisiertem Wasser in beide Eingänge I_1 und I_2 der BSZ. Nach ca. 2 Minuten kann mit dem Spülen der O_2 - und H_2 -Kanäle der BSZ begonnen werden. Mittels der Reduzierventile P_1 und P_2 stellt man einen Druck von ca. 0,3 bar in beiden Gasflaschen ein, dann werden beide Klemmen U_1 und U_2 an den Schlauchausgängen geöffnet, so dass ein ungestörter Durchfluss der Gase möglich wird. Danach können die Sperrventile V_1 und V_2 leicht geöffnet werden. Nach ca. 5 Sekunden sollen die Klemmen U_1 und U_2 wieder geschlossen werden. Der Druck des O_2 und des H_2 sollte jetzt jeweils auf 0,5 bar erhöht werden. Anschließend wird die Widerstandsdekade R und das Amperemeter A , wie in Fig. 2 gezeigt, angeschlossen. Die Spannung U an den BSZ- Elektroden und der

Strom I durch den Widerstand R werden mittels des Programms *DataLogger* für 10 gewählte Werte für den Widerstand aus dem Bereich von 0 bis 1Ω aufgenommen. Man nimmt die Wertepaare jeweils in einem Zeitraum von 30 Sekunden auf, um einen repräsentativen Mittelwert zu erhalten. Für jeden Widerstands-Wert kann jetzt die abgegebene Leistung mittels der Gleichung $P = U \cdot I$ berechnet werden. Aus dem Diagramm in dem man die Leistung als Funktion des Stroms aufträgt, werden der Strom I^* und der Ohmsche Widerstand R^* ermittelt, bei denen die maximale elektrische Leistung P_{\max} erbracht wurde.

3.2. Idealer Wirkungsgrad

Der ideale Wirkungsgrad der BSZ ist wie folgt definiert:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Das Verhältnis der freien Reaktionsenthalpie ΔG (die bei der Reaktion frei werdende Arbeit, z.B. in Form von elektrischen Energie: $I^2 R t$) und der Reaktionsenthalpie ΔH (die bei der Reaktion frei werdende Energie) erreicht den Wert von 83 %. Im realen BSZ-System wird dieser Wert aufgrund von Spannungsverlusten, die sich als Wärme auswirken, nicht erreicht.

3.3. Bestimmung des energetischen Wirkungsgrades

Weitere Experimente werden bei dem Widerstand R^* durchgeführt, bei dem das Leistungsmaximum gefunden wurde. Der Versuch zur Bestimmung des energetischen Wirkungsgrades η_E beruht auf einer Serie von Messungen der Zeit t , die benötigt wird, um bestimmte H_2 -Mengen V_k zu verbrauchen. Man wiederholt die gleiche Messprozedur für 5 verschiedene V_k Volumina des H_2 -Reservoirs. Unterschiedlich

lange Schläuche L_k ($V_k = \frac{\pi d^2 L_k}{4}$) (Volumen ist mit Schieblehre / Maßband messen)

werden jeweils mit dem gleichen H_2 -Druck von 1,5 bar gefüllt und unter den gleichen Druckbedingungen (1,5 bar) an der O_2 -Seite durch kalte H_2 -Verbrennung entleert.

Wichtig: Die angeschlossenen Manometer zeigen den Überdruck gegen Atmosphäre an, eine Anzeige von „50.0“ entspricht also z.B. einem Druck von 1,5 bar! Das Reservoir wird neu gefüllt, indem man zuerst den H_2 -Kanal bei geöffneter Klemme U_2 mit H_2 spült und ihn nach 5 Sekunden erneut schließt (erst die Klemme, dann das Ventil V). Der Verlauf der Reaktion wird wahlweise durch die Aufnahme der Spannungs-, Strom- oder Druckwerte mittels des Programms *DataLogger* verfolgt.

Der energetische Wirkungsgrad η_E einer BSZ wird als ein Verhältnis der nutzbaren

Energie E_{nutzbar} zur gesamten zugeführten Energie $E_{\text{zugeführt}}$ definiert: $\eta_E = \frac{E_{\text{nutzbar}}}{E_{\text{zugeführt}}}$. Für

eine H_2/O_2 -PEM-BSZ gilt: $E_{\text{nutzbar}} = E_{\text{elektrisch}}$ und $E_{\text{zugeführt}} = E_{\text{Wasserstoff}}$, wobei $E_{\text{Wasserstoff}}$ diejenige Energie ist, die bei der Verbrennung einer Wasserstoffmenge erzeugt wird:

$$\eta_E = \frac{E_{\text{elektrisch}}}{E_{\text{Wasserstoff}}}, \text{ d.h. :}$$

$$\eta_E = \frac{UIt}{n\Delta H_R} \quad (1)$$

wobei ΔH_R die molare Reaktionsenthalpie (Wert nachzuschlagen!), U die Spannung und I die Stromstärke ist. Die verbrauchte Stoffmenge an Wasserstoff ist über das ideale Gasgesetz auszurechnen. Das ideale Gasgesetz ist im Druckbereich des Versuchs eine sehr guter Näherung. Für Spannung und Stromstärke setzt man zur Vereinfachung der Berechnung die an den Messgeräten abzulesenden Anfangswerte I_0 bzw. U_0 ein (Werte getrennt notieren!). Damit ergibt sich:

$$\eta = \frac{U_0 \cdot I_0 \cdot t \cdot R \cdot T}{p \cdot V_{\text{ges}} \cdot \Delta H_R} \quad (2)$$

Zu beachten ist, dass sich das Gesamtvolumen sowohl aus dem Volumen des auszuwechselnden Schlauches als auch einem zusätzlichen „Totvolumen“ (Zuleitungen zur BSZ / Manometer) zusammensetzt (Vgl. Fig. 3), d.h. $V_{\text{ges}} = V_k + V_{\text{tot}}$.

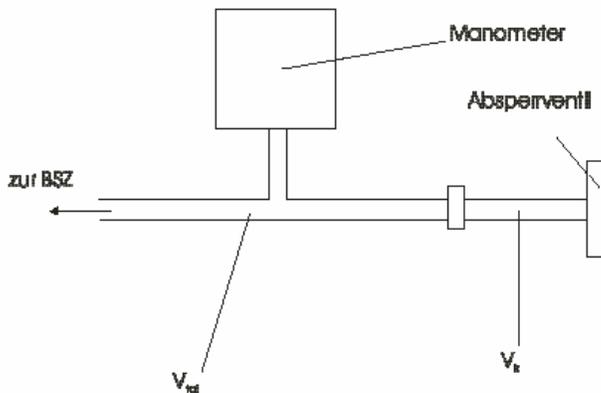


Fig. 3: Volumenzusammensetzung

Insgesamt ist der effektive Wirkungsgrad also nach folgender Gleichung auszurechnen:

$$\eta = \frac{U_0 \cdot I_0 \cdot t \cdot R \cdot T}{P \cdot \left(V_{tot} + \frac{\pi \cdot d^2 \cdot L_k}{4} \right) \cdot \Delta H_R} \quad (3)$$

Da das Totvolumen nicht direkt messbar ist, wird es indirekt aus der Auftragung der Schlauchvolumina gegen die Reaktionszeit ermittelt, wie in Fig. 4 dargestellt ist. Das Diagramm $V_k(t)$ ist eine Gerade.

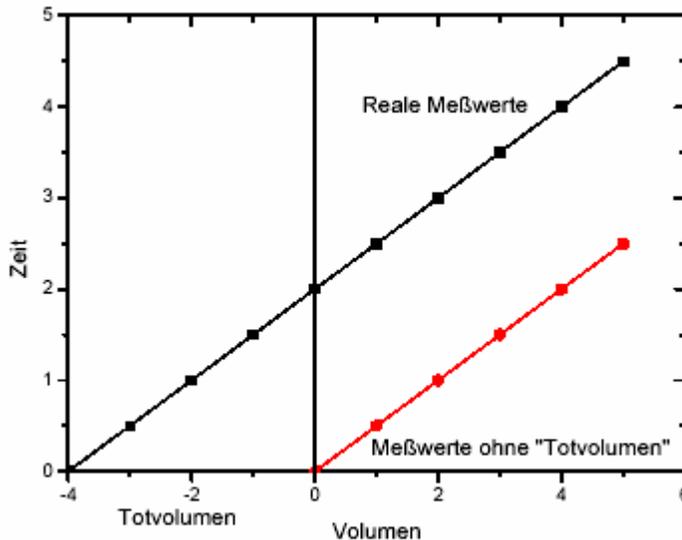


Fig. 4: Bestimmung des Totvolumens

Zuletzt ist die Reaktionszeit festzulegen, nach der die Wasserstoffmenge im Gesamtvolumen als verbraucht gelten kann. Diese wird nach dem Flächenausgleichsverfahren aus der mit dem Computer aufgenommenen Messkurve ermittelt: Ist der größte Teil des Wasserstoffs verbraucht, zeigt die Kurve einen je nach Gesamtvolumen mehr oder weniger scharf ausgeprägten Sprung, durch den die Lotrechte auf die Zeitachse so gefällt wird, dass dieselbe mit den Tangenten an die Kurve nach links und rechts jeweils gleiche Flächen einschließt (entspricht bei symmetrischem Kurvenverlauf dem Wendepunkt der Kurve). Der Schnittpunkt ergibt in guter Näherung die Reaktionszeit. Für jedes Volumen wird der Wert η_E nach Gleichung (3) berechnet, der Mittelwert dieser Serie steht repräsentativ für den energetischen Wirkungsgrad.

3.4. Bestimmung des Faradayschen Wirkungsgrades

Das erste Faradaysche Gesetz stellt eine Relation zwischen der verbrauchten Wasserstoffmenge und dem Strom, der dabei erzeugt wurde, her. Es beruht auf der Tatsache, dass ein H-Atom der Träger von einem Elektron ist, das bei der Anodenreaktion zu dem nutzbaren Strom beiträgt. Der Faradaysche Wirkungsgrad einer

BSZ stellt ein Verhältnis zwischen der H_2 -Menge, die im Laufe der Reaktion wirklich verbraucht wurde und der H_2 -Menge, die bei der gleichen Reaktionszeit mittels des Faraday-Gesetzes berechnet wurde, dar: $\eta_{Faraday} = \frac{V_{H_2(berechnet)}}{V_{H_2(verbraucht)}}$. Nach Faraday lässt sich

V_{H_2} wie folgt berechnen:

$$V_{H_2(berechnet)} = \frac{R \cdot I \cdot T \cdot t}{F \cdot p \cdot z} \quad (4)$$

mit Druck in $Pa = \frac{N}{m^2}$ und der Umgebungstemperatur in K, der Faradaykonstante $96485 \frac{C}{mol}$. z gibt die Anzahl der Elektronen, um ein Wasser-Molekül zu bilden, an. In diesem Teil des Experiments werden die Wertepaare V und t , die in der letzten Messung gewonnen wurden, genutzt, um die theoretischen H_2 -Mengen zu berechnen und damit den Faradayschen Wirkungsgrad zu bestimmen. Anhand der 5 Werte wird der Mittelwert des Wirkungsgrades bestimmt. Die Daten sollen mittels *Excel* oder *Origin* bearbeitet und dargestellt werden.

4. Zusatzfrage

1. Erklären Sie den Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie der PEM-BSZ.
2. Berechnen Sie den Wert des idealen energetischen Wirkungsgrades.
3. Warum gilt $\eta_{energetisch} < \eta_{ideal}$?
4. Welche physikalische Mechanismen können die Relation $\eta_{Faraday} < 1$ erklären?
5. Berechnen Sie den maximalen Wert der elektromotorischen Kraft, der bei einer PEM-BSZ erreichbar sein sollte, 1.23 V.
6. Beschreiben Sie den mikroskopischen Aufbau des Elektroden- und Membranmaterials.
7. Beschreiben Sie anhand der Nernst-Gleichung die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft U vom Sauerstoff- und Wasserstoffdruck
8. Vergleichen Sie den Wirkungsgrad einer PEM-BSZ mit dem Wirkungsgrad des Carnot- Prozesses.

5. Was man wissen sollte

Ohmsches Gesetz, Faradaysches Gesetz, Reduktion/Oxidation, Elektrochemische Spannungsreihe, Nernst-Gleichung, ideales/reales Gasgesetz, Dissoziation an Katalysatoren/Membran ...

6. Testergebnisse

$$P_{\max} = 0,5W$$

$$I^* = 1,08A$$

$$R_* = 0,3\Omega$$

$$\eta_E = 48\%$$

$$\eta_{Faraday} = 90\%$$