

Technische Universität München
Department für Physik E19
Grenzflächen und Energieumwandlung

Praktikum

Brennstoffzellen

Autor: Manfred Stefener
stefener@ph.tum.de

1 Die Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die chemische Energie direkt in elektrischen Strom umwandeln. Einer Brennstoffzelle werden dazu kontinuierlich gasförmige Brennstoffe und Sauerstoff bzw. Luft zugeführt. Als Sir William Grove im Jahre 1839 die erste "unaufhörlich wirkende Säule", wie er seine Brennstoffzelle bezeichnete, konstruierte, war das revolutionär. Man beherrschte zwar schon die Erzeugung elektrischen Stroms mit Batterien, aber nur indem die eingesetzten Materialien aufgebraucht wurden. Die Wegbereiter auf dem Gebiet der Batterietechnik waren Alexander von Humboldt, Alessandro Volta und Johann W. Ritter.

Die entscheidende Neuerung ist, daß Brennstoffzellen nicht mehr wie Primärbatterien als Energiespeichermedium durch Entladen wertlos werden oder wie Sekundärbatterien durch externe Quellen wieder aufgeladen werden müssen, sondern im Prinzip, die Haltbarkeit der verwendeten Materialien vorausgesetzt, die Möglichkeit haben, elektrische Energie zu liefern, solange nur die Gasversorgung aufrecht erhalten wird. Da der Brennstoff getrennt von der Leistungseinheit gelagert wird, sind Kapazität (Ah) und Leistung (W) des Systems entkoppelt. In konventionellen wiederaufladbaren Batterien sind Kapazität und Leistung der Batterie dagegen über die zur Verfügung stehende Elektrodenfläche stark aneinander gekoppelt.

Der zweite wichtige Punkt ist die direkte Umwandlung chemischer in elektrische Energie. Im Vergleich zu der heute üblichen Stromerzeugung über thermische Prozesse kann der Weg der Energiewandlung erheblich abgekürzt und der Wirkungsgrad der Umwandlung entscheidend erhöht werden.

Bei der konventionellen Stromerzeugung wird die chemische Energie des Brennstoffes (z.B. Kohle oder Erdgas) in Wärmeenergie umgewandelt. Die Wärmeenergie erzeugt im nächsten Schritt potentielle Energie (z.B. Dampf bei 600°C und 200 bar). Diese potentielle Energie wird in einer Turbine in kinetische Energie und im Generator in elektrische Energie umgewandelt. Bei jedem einzelnen Schritt entstehen Verluste im System. Der entscheidende Verlust bei der Umwandlung der Wärmeenergie in potentielle Energie wird durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beschrieben: Wärmeenergie kann nicht vollständig zu wertvoller Exergie zurückgewonnen werden. Der maximal erreichbare Wirkungsgrad, der sogenannte Carnot-Wirkungsgrad h_C ist von der System- und der Umgebungstemperatur (T bzw. T_U) abhängig. Diese Relation wurde als erstes von Sadi Carnot gezeigt:

$$h_C = 1 - \frac{T_U}{T}$$

In Brennstoffzellen wird diese Begrenzung der Energieumwandlung umgangen, weil der Weg nicht über Wärmeenergie sondern direkt von chemischer zur elektrischen Energie führt. Das Grundprinzip wird durch die räumliche Trennung der Reaktionpartner durch einen Elektrolyten verwirklicht. Auf diese Weise wird die chemische Reaktion so kontrolliert, daß der bei jeder chemischen Reaktion stattfindende Elektronenaustausch nicht lokal sondern über einen äußeren Stromkreis abläuft. Die Brennstoffzelle ist dementsprechend ein Teil des Stromkreises. Prinzipiell sind alle Redoxreaktionen, also Reaktionen bei denen ein Elektronenaustausch stattfindet, für die elektrochemische Stromerzeugung geeignet.

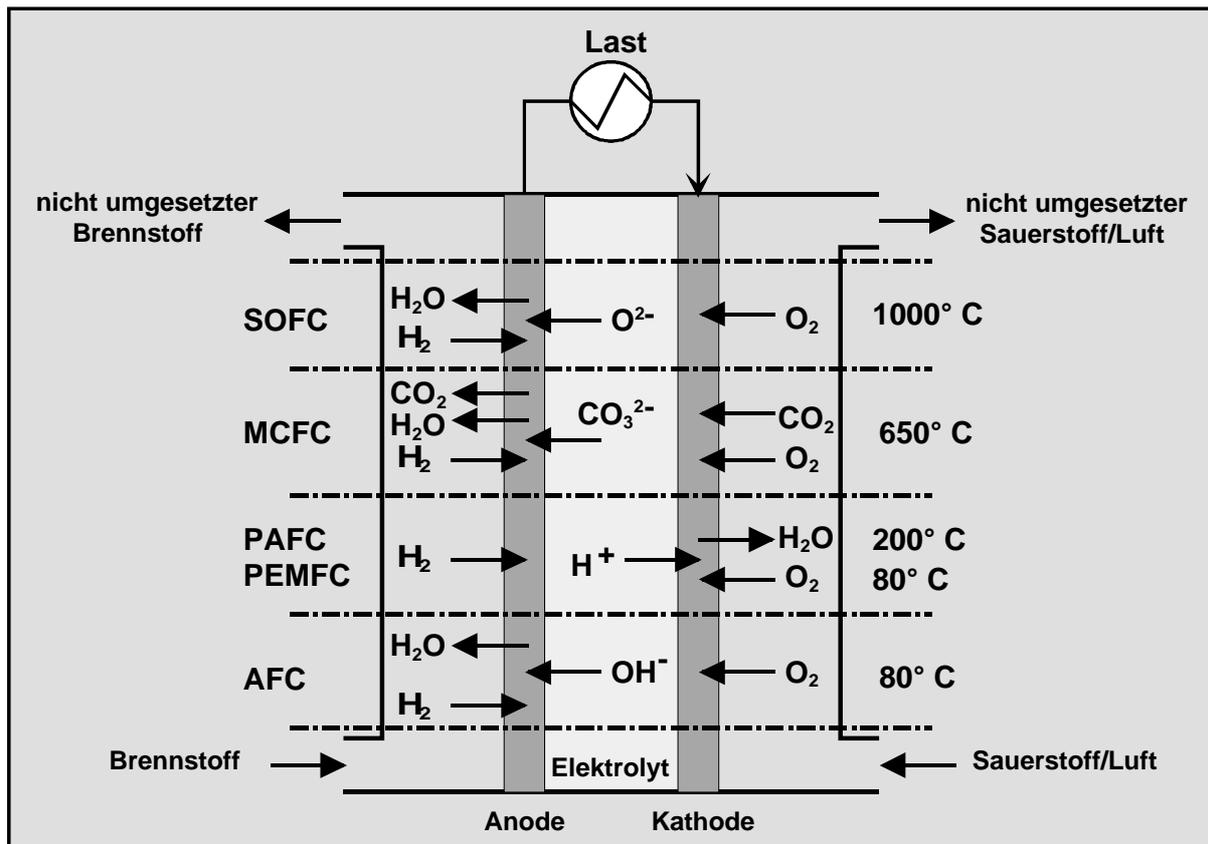


Abb. 1: Typische Eigenschaften der verschiedenen Brennstoffzellentypen

Die Anwendung von Wasserstoff als Brenngas hat sich aufgrund seiner guten Reaktivität beim Einsatz geeigneter Katalysatoren, seiner Herstellbarkeit aus fossilen und solaren Quellen, seiner hohen Energiedichte und seiner guten Speicherfähigkeit (z.B. in Drucktanks) herauskristallisiert. Aber auch mit dieser Eingrenzung gibt es noch eine Reihe von möglichen Verfahren zur elektrochemischen Stromerzeugung. Deshalb gibt es heute verschiedene Brennstoffzellentypen in unterschiedlichen Entwicklungsstadien. Die Brennstoffzellentypen werden üblicherweise nach der Art des verwendeten Elektrolyten klassifiziert. Es ist wichtig, daß aufgrund der unterschiedlichen Ladung der Ionen das Produktwasser bei den verschiedenen Typen an der Anode (negative Elektrode; Oxidationselektrode) oder auch an der Kathode (positive Elektrode; Reduktionselektrode) entstehen kann (Abb. 1.1).

Zu ihrer Bezeichnung werden die Abkürzungen aus dem Englischen benutzt:

| | |
|-------|--|
| AFC | : alkaline fuel cell (Alkalische Brennstoffzelle) |
| PEMFC | : polymer elektrolyt membrane fuel cell (Polymermembran-BZ) |
| PAFC | : phosphoric acid fuel cell (Phosphorsaure Brennstoffzelle) |
| MCFC | : molten carbonate fuel cell (Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle) |
| SOFC | : solid oxide fuel cell (Oxidkeramische Brennstoffzelle) |

Diese Abkürzungen werden im folgenden Text durchgehend verwandt. Nachstehend sind einige Vorteile der Energiegewinnung mit Brennstoffzellen aufgezählt:

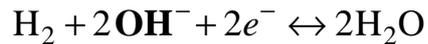
- Hoher Wirkungsgrad
- Geringe Schadstoffemissionen
- Keine Schallemissionen
- Gutes Teillastverhalten (Anstieg des Wirkungsgrades bei Teillast)
- Schnelle Reaktion auf Lastwechsel
- Modulare Bauweise
- Wegen Erzeugung von elektrischem Strom und Wärme ist die Brennstoffzelle ideal für die Kraft-Wärme-Kopplung
- Kein mechanischer Verschleiß, keine beweglichen Teile

Neben den allgemeinen Eigenschaften der Brennstoffzellen gibt es für jeden Typen besondere Eigenschaften und Anwendungsbereiche. Deshalb werden sie im folgenden kurz vorgestellt.

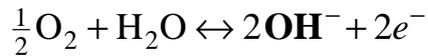
1.1 Die alkalische Brennstoffzelle

Alkalische Brennstoffzellen wurden in der Vergangenheit erfolgreich in der Raumfahrt (Apollo- und Geminimissionen) und im Verteidigungsbereich eingesetzt. Für ihren Betrieb sind hochreiner Wasserstoff und Sauerstoff erforderlich, denn der Elektrolyt besteht aus reiner Kalilauge (Kaliumhydroxid, KOH, in Wasser gelöst) und kann anderenfalls mit dem Kohlendioxid der Luft zu unlöslichem Kaliumkarbonat reagieren. Die Ablagerungen reduzieren in diesem Fall schnell die Leistungsfähigkeit der Gasdiffusionselektroden. Als Katalysatormaterial wird in der Regel Raney-Nickel bzw. Silber oder Aktivkohle eingesetzt. Die Zelle kann in einem Temperaturbereich von 20 - 90°C betrieben werden, wobei die reguläre Betriebstemperatur in der Regel bei 60°C liegt. Aufgrund der CO₂-Empfindlichkeit und der hohen Kosten werden alkalische Brennstoffzellen auch in Zukunft nur in den genannten Nischenanwendungen zum Einsatz kommen.

Die einzelnen Teilreaktionen lauten an der Anode:



und an der Kathode:



Die Ionen, die den Ladungstransport durch den Elektrolyten übernehmen, sind in allen Reaktionsgleichungen fett gedruckt.

1.2 Die Polymermembran-Brennstoffzelle

In Membranbrennstoffzellen besteht der Elektrolyt aus einer festen Kationenaustauschermembran, d.h. aus einer protonenleitenden Folie auf der Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers. Bei der PEMFC übernimmt die Membran gleichzeitig die Funktion des Elektrolyten, des Katalysatorträgers für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren und wirkt als Separator für die gasförmigen Reaktanden. Die Zelle arbeitet mit Wasserstoff oder mit kohlendioxidhaltigem Reformatgas und kann kathodenseitig mit Luft betrieben werden. Vorteile sind hier die unkomplizierte Handhabung des Festelektrolyten, das geringe Gewicht und die hohe Leistungsdichte aufgrund der guten Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten. Nachteilig ist wie bei der AFC die niedrige Betriebstemperatur von ca. 80°C. Für die Reformierung, d.h. die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid, wird ein eigener Prozeßschritt benötigt, der die anschließende Reinigung des Reformatgases von Kohleinnoxid (CO) einschließt. Dies ist notwendig, da Kohlenmonoxid am anodischen Edelmetallkatalysator Platin adsorbiert wird und diesen nach kurzer Zeit deaktivieren würde.

Eine Schwierigkeit bei der Anwendung der PEM-Brennstoffzelle ist das sogenannte Wassermanagement. Die Membran ist nur im feuchten Zustand protonenleitfähig, so daß ständig Wasser in der Zelle verbleiben muß. Andererseits muß eine Flutung der Kathode mit Reaktionswasser verhindert werden. Der Betrieb der Zelle kommt in beiden Extremfällen (Austrocknen und Überfluten) zum Erliegen.

Die Entwicklung der PEMFC wird stark forciert, da sie im mobilen Bereich unter allen Brennstoffzellentypen das größte Potential besitzt. Die Anwendung in dezentralen Energieversorgungssystemen und als Batterieersatz für kleine Leistungseinheiten werden ebenfalls verfolgt.

International gibt es eine Reihe von Brennstoffzellenprogrammen für den Fahrzeugbereich. Daimler-Benz hat kürzlich das Brennstoffzellen-Fahrzeug NECar 4 vorgestellt, das mit zwei PEM-Brennstoffzellen der kanadischen Firma Ballard Power Systems ausgestattet ist. Jeder der PEM-Stacks (Gewicht: 40 kg) besteht aus 140 Einzelzellen und liefert eine Leistung von

32 kW. Die Wasserstoffversorgung erfolgt über einen Flüssigwasserstofftank, der im Heckbereich der A-Klasse angeordnet ist.

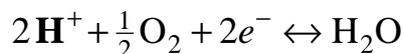
Eine Brennstoffzellen Version des ansonsten mit Nickel-Metallhydrid-Batterien ausgestatteten RAV4 EV wurde im Herbst 96 von Toyota präsentiert. Der PEM-Stack wiegt 120 kg und gibt eine Nennleistung von 20 kW ab. Der Wasserstoff wird einem Hydridspeicher entnommen, der ca. 100 kg wiegt. Mit einer Wasserstoff-Ladung (2 kg) wird eine Reichweite von 250 km angegeben.

Die Firma Ballard Power hat in einem mehrstufigen Programm bereits drei Transitbusse mit Membran-Brennstoffzellen-Antrieben ausgerüstet. Weitere Demonstrationsbusse mit 275kW PEM-Aggregaten (20 Stacks à 13 kW) von Ballard werden dieses Jahr für Demonstrationsprogramme in Chicago und Vancouver gebaut. Darüberhinaus entwickelt Ballard für die Georgetown University ein 100 kW-PEM-Brennstoffzellensystem mit Reformer für den Betrieb mit Methanol.

Die Elektrodenreaktionen der PEMFC lauten für die Anode:



und für die Kathode:



1.3 Die phosphorsaure Brennstoffzelle

Die phosphorsaure Zelle ist heute aufgrund ihrer großen Vorteile in der Handhabung der am weitesten entwickelte Brennstoffzellentyp. Sie ist gegen Kohlendioxid immun und kann mit Luft als Oxidans betrieben werden. Kohlenmonoxid muß jedoch ebenfalls durch die vorhergehende Gasaufbereitung bis auf einen Gehalt von ca. 2% umgesetzt werden. Damit wird hier der Einsatz von Erdgas möglich, wenn eine geeignete Reformierungsstufe (damit wird ein fossiler Energieträger mit Wasserdampf zu Wasserstoff und Kohlendioxid umgesetzt) vorgesehen wird. Die Betriebstemperatur von 150 - 200°C erlaubt die Nutzung der Abwärme zur Prozeßdampferzeugung oder zur Raumheizung. Unterhalb dieser Temperatur ist Phosphorsäure ein schlechter Ionenleiter und Kohlenmonoxidablagerungen am Katalysator würden die Aktivität des Katalysators verringern. Das Temperaturniveau ist andererseits jedoch noch so niedrig, daß keine gravierenden Werkstoffprobleme auftreten. Der entscheidende Nachteil dieses Zelltyps ist der niedrige zu erreichende Wirkungsgrad. Dennoch ist die PAFC der Pionier der Brennstoffzellenvermarktung. Heute werden Anlagen in den Größen 50kW und 200kW von den Firmen Fuji Electric aus Japan und ONSI aus den USA verkauft.

Die Anlagenkosten für die PC25 (200 kW-Modul) von ONSI, die in Europa von der italienischen Firma CLC Ansaldo vertrieben werden, liegen bei ca. 4500 DM/kW. In Japan wird von der Firma Tokyo Electric das mit 11MW größte Brennstoffzellenkraftwerk der Welt betrieben. Die wichtigste Anwendung ist aufgrund des niedrigen elektrischen Wirkungsgrades der Einsatz in Blockheizkraftwerken (BHKW). Die Teilreaktionen an Kathode und Anode bei PAFC und PEMFC sind identisch.

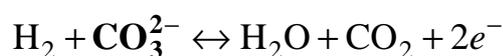
1.4 Die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle

Die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle wird bei ca. 650°C betrieben und gehört zusammen mit der Oxidkeramischen Brennstoffzelle zu den Hochtemperaturbrennstoffzellen. Aufgrund der hohen Temperatur und einem Elektrolyten aus schmelzflüssigen Alkalikarbonaten (Li_2CO_3 , K_2CO_3) in einer keramischen Matrix aus LiAlO_2 vereinfacht sich die Gasaufbereitung entscheidend. Als Elektrodenmaterial wird bei beiden Elektroden Nickel verwendet, d.h. auf Edelmetalle kann verzichtet werden. Das kathodische Nickelmaterial oxidiert beim Anfahren der Zelle zu Nickeloxid (NiO). Eine Besonderheit der MCFC ist die Einspeisung von Kohlendioxid ins Kathodengas. Es verbindet sich in der kathodischen Reaktion mit Sauerstoff zu Karbonationen (CO_3^{2-}), dem Träger der Ladung durch den Elektrolyten.

Die Vorteile von Hochtemperaturbrennstoffzellen liegen im hohen Temperaturniveau des Abgases, das sich für eine Nutzung in einem nachgeschalteten Dampfprozeß anbietet. Beim Temperaturniveau der MCFC können zudem Brenngase wie Erdgas, Kohlegas etc. mit der Abwärme der Brennstoffzelle reformiert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit den endothermen Reformiervorgang im Inneren des Brennstoffzellen-Blocks durchzuführen (interne Reformierung).

Nachteilig wirkt sich die Temperatur auf die Werkstoffhaltbarkeit aus, weil die Lebensdauer der Komponenten aufgrund von beschleunigten chemischen Reaktionen und Hochtemperaturkorrosion stark verringert wird. Ein weiteres Problem stellt die langsame Auflösung (Degradation) der NiO-Kathode im Elektrolyten dar. Die von der NiO-Kathode abgegebenen Ni-Ionen lösen sich in der Karbonatschmelze und werden in der keramischen Matrix im Bereich der Anode wieder zu metallischem Nickel reduziert (Abb. 1.2). Durch diese Ni-Präzipitate besteht die Gefahr eines Kurzschlusses von der Anode zur Kathode quer durch die Matrix.

Die Elektrodenreaktionen lauten für die Anode:



und für die Kathode:

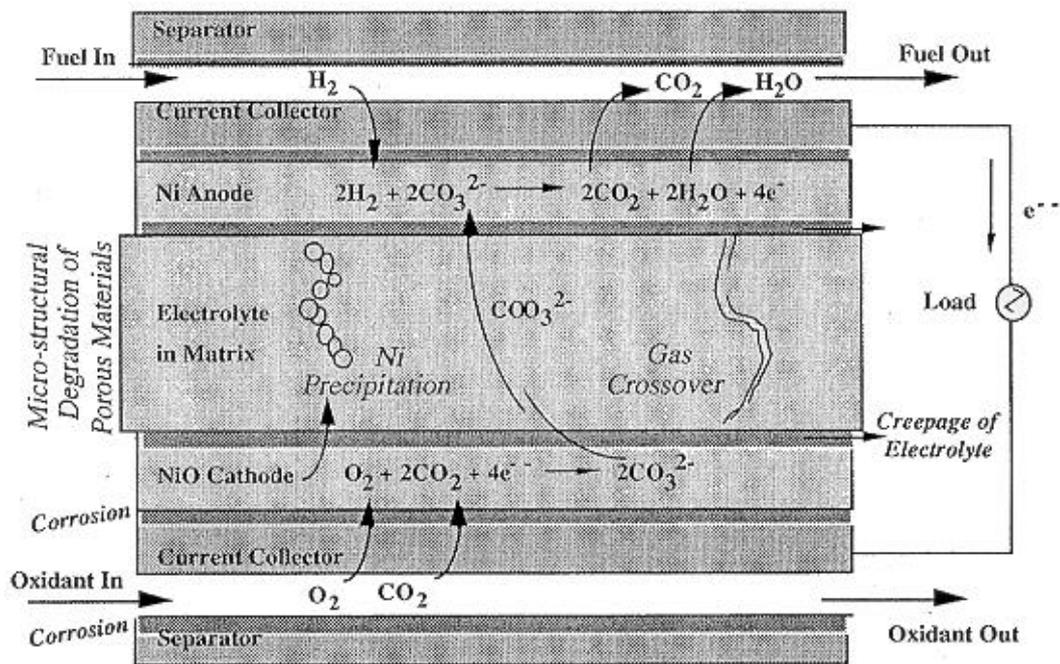
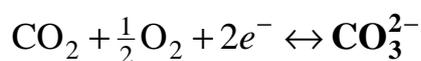


Abb. 1.2: Funktionsprinzip und Komponentendegradation bei der MCFC



Anwendungen werden für die MCFC aufgrund des hohen spezifischen Gewichts im stationären Betrieb als Großkraftwerksanlage oder BHKW gesehen. Die mit 2 MW größte Anlage wird seit 1996 im kalifornischen Santa Clara betrieben.

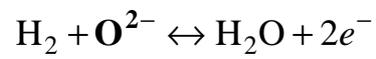
1.5 Die Oxidkeramische Brennstoffzelle

Die Oxidkeramische Zelle besitzt alle temperaturbedingten Vor- und Nachteile der MCFC, unterscheidet sich jedoch durch die einfachere Handhabbarkeit des festen Elektrolyten, ihre besseren Korrosionseigenschaften und die nicht notwendige Rezirkulation des Kohlendioxids. Ihr Elektrolyt besteht aus Yttrium-dotiertem Zirkondioxid (ZrO_2) und ihre Betriebstemperatur liegt bei ca. 1000°C . Aufgrund des geringen Elektrolytwiderstandes und der durch die hohe Temperatur beschleunigten Reaktionen sind bei der SOFC höhere Stromdichten möglich als bei der MCFC. Sie liegen im Bereich von 300 bis 500 mA/cm^2 .

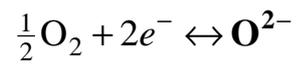
Der Entwicklungsstand der SOFC ist noch im Technikumsbereich und die erreichten und über einen längeren Betrieb nachgewiesenen Leistungen liegen im unteren kW-Bereich. Als

weitere Entwicklungsschritte werden in den nächsten Jahren 50 - 100 kW Module angestrebt.

Die Elektrodenreaktionen lauten für die Anode:



und für die Kathode:



2 Die Funktionsweise von Brennstoffzellen

Der grundlegende Aufbau einer Brennstoffzelle besteht aus einer Elektrolytschicht, die sich auf beiden Seiten in Kontakt mit Gasdiffusionselektroden befindet, welche Anode und Kathode bilden. Mit den beiden Elektroden werden jeweils sogenannte Gasverteilerstrukturen (flow-fields) verbunden, die zur Gaszu- und abfuhr dienen und gleichzeitig für die Strom-

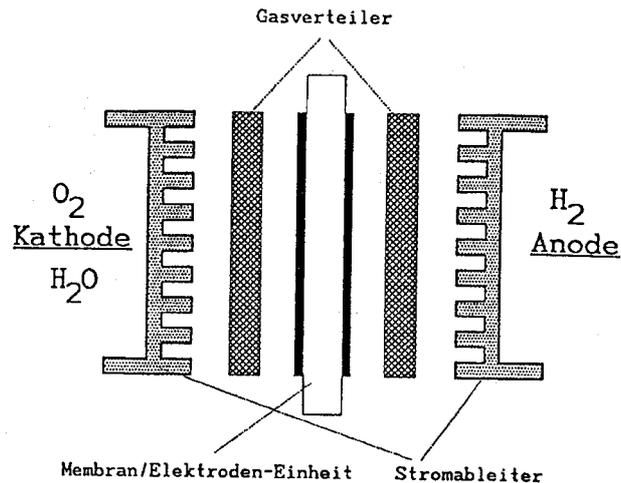


Abb 2.1: Schematischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle

ableitung sorgen. Der Aufbau einer Zelle ist in Abb. 2.1 schematisch dargestellt.

Die Gasverteilerstruktur besteht aus Graphit oder einem metallischen Werkstoff wie Edelstahl oder Titan, in die Kanäle gefräst werden, die das Gas gleichmäßig auf der Elektrodenoberfläche verteilen. Zur Stromabnahme muß eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Elektrode und der Gasverteilerstruktur hergestellt werden, denn Gasdiffusionselektroden besitzen aufgrund ihrer porösen Struktur und der geringen Dicke in der Regel schlechte Querleitfähigkeit.

Die komplizierte Struktur und Funktionsweise der Gasdiffusionselektrode, die den Brennstoffzellenbetrieb erst ermöglicht, aber auf der anderen Seite auch eine schwierige Handhabbarkeit mit sich bringt, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

2.1 Die Gasdiffusionselektrode

Der Brennstoffzellenbetrieb erfordert für beide Elektroden jeweils eine große aktive Oberfläche, um Überspannungen und damit Spannungsverluste (siehe: Kinetik der Brennstoffzelle) zu minimieren. Eine solche große aktive Oberfläche entspricht prinzipiell einer ausgedehnten Dreiphasenzone im Elektrodeninneren. Hierfür ist eine hohe spezifische Oberfläche des eingesetzten Katalysatormaterials erforderlich. Weiterhin muß die gesamte Oberfläche des

Katalysatormaterials elektrisch kontaktiert und mit Elektrolyt und Gas in Kontakt sein. Die Elektrode muß im Inneren von poröser Struktur sein, um eine ausreichende Gaszufuhr und

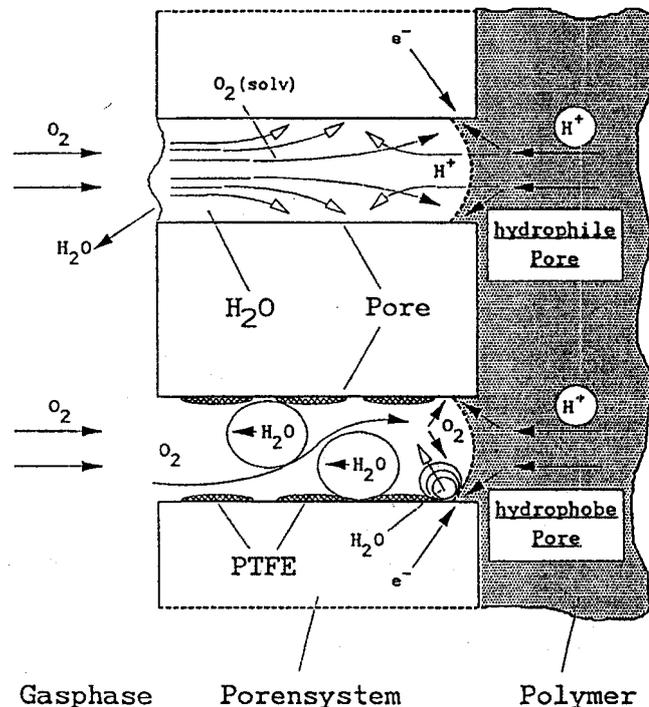


Abb. 2.2: Idealierte Struktur einer Gasdiffusionselektrode (PEMFC)

Wasserabfuhr gewährleisten zu können. In dieser porösen Struktur muß der Stofftransport zu bzw. von den Dreiphasenzonen möglichst ungehemmt ablaufen können. Eine Dreiphasenzone enthält den Katalysator, der gleichzeitig Stromableiter ist, den Elektrolyten und die Medien Gas bzw. Wasser. Zum Betrieb einer Elektrode ist neben der katalytischen Aktivität gleichzeitig elektrischer und ionischer Kontakt sowie Gaskontakt erforderlich. Abbildung 2.2 zeigt die idealisierte Struktur einer Gasdiffusionselektrode.

2.2 Der Stack

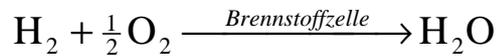
Die Einzelzellen werden zu einem Stack zusammengeschaltet, indem man die Zellen in Sandwich-Bauweise übereinanderschichtet und jeweils durch Bipolarplatten trennt. Durch das äußere Metallgehäuse wird die Anordnung zusammengedrückt, damit ein ausreichender elektrischer Kontakt zwischen Elektrolytmatrix und Elektroden gewährleistet ist.

Die Gase werden auf die Gaskanäle der Einzelzellen verteilt und nach dem Durchströmen des Zellstacks wieder zusammengeführt. Üblicherweise fährt man das Brenngas und die Verbrennungsluft im Kreuzstrom, weil so der einfachste Stackaufbau möglich ist. Die Zel-

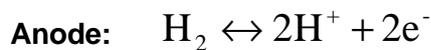
leinheiten werden gasseitig parallel und spannungsseitig in Serie geschaltet, so daß man je Stack eine Spannung bis zu 200... 300 Volt abnehmen kann.

3 Die Thermodynamik der Brennstoffzelle

An den beiden Elektroden von Brennstoffzellen läuft unabhängig vom Typ stets die *Brutto-reaktion*



als sogenannte kalte Verbrennung ab. Die Teilreaktionen an Anode und Kathode sind von Typ zu Typ unterschiedlich und beruhen auf der chemischen Beschaffenheit des Elektrolyten. Für die PEMFC gelten die folgenden beiden Teilreaktionen:



Die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie wird über eine elektrochemische Reaktion direkt in elektrische Energie umgewandelt. Die maximal zu gewinnende Arbeit entspricht dabei der freien Reaktionsenthalpie der Zellreaktion:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T\Delta_R S$$

Bei reversiblen Betrieb ist die höchste erreichbare Spannung durch die freie Enthalpie gegeben und wird mit der folgenden Beziehung berechnet:

$$U_0 = -\frac{\Delta_R G}{nF}$$

Hierbei bedeuten:

- U_0 elektrische Potentialdifferenz (Spannung, die zwischen den Elektroden anliegt) [V]
- $\Delta_R G$ freie Enthalpie der Reaktion (die Differenz der chemischen Potentiale der Produkte und der Edukte) [kJ mol^{-1}]
- n Zahl der in der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen
- F Faraday-Konstante [$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$]

Unter Standardbedingungen ($T = 298 \text{ K}$, Aktivität aller Spezies = 1) beträgt die reversible Zellspannung $U_{rev} = 1.229 \text{ V}$.

Der Zahlenwert für die elektrische Potentialdifferenz ist jedoch nicht immer gleich, sondern variiert in Abhängigkeit von Druck und Temperatur entsprechend der Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG von diesen Größen. In Formeln ausgedrückt lautet die Temperaturabhängigkeit:

$$\left(\frac{\mathcal{U}U_{rev}}{\mathcal{U}T} \right)_p = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\mathcal{U}\Delta_R G}{\mathcal{U}T} \right)_p = \frac{\Delta_R S}{zF} < 0$$

und die Druckabhängigkeit:

$$\left(\frac{\mathcal{U}U_{rev}}{\mathcal{U}p} \right)_T = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\mathcal{U}\Delta_R G}{\mathcal{U}p} \right)_T = -\frac{\Delta_R V}{zF} > 0$$

Dementsprechend ist die Temperaturabhängigkeit durch die Entropieänderung bei der Reaktion $\Delta_R S$ gegeben und die Druckabhängigkeit durch die Volumenänderung bei der Reaktion $\Delta_R V$. Die gasförmigen Komponenten können bei niedrigen Drücken als ideale Gase behandelt werden. Die gesamte Abhängigkeit der elektrischen Potentialdifferenz U_{rev} von Druck, Temperatur und Zusammensetzung kann in diesem Fall mit der NERNST'schen Gleichung beschrieben werden:

$$U_0(T, p) = U_{00}(T^0, p^0) - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2} p_{O_2}^{0.5}} \right]$$

Hierbei bedeuten:

- R allgemeine Gaskonstante ($R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
- T absolute Temperatur
- p_i die Partialdrücke der beteiligten Gase

Aus der NERNST'schen Gleichung geht hervor, daß die thermodynamische Gleichgewichtsspannung mit steigender Temperatur sinkt (Abb. 3. 1) und mit steigendem Druck zunimmt (Abb. 3.2). Bei Betrieb der Zelle mit Luft anstelle von reinem Sauerstoff sind auf Grund des niedrigeren Sauererstoffpartialdrucks ebenfalls niedrigere Gleichgewichtsspannungen zu erwarten.

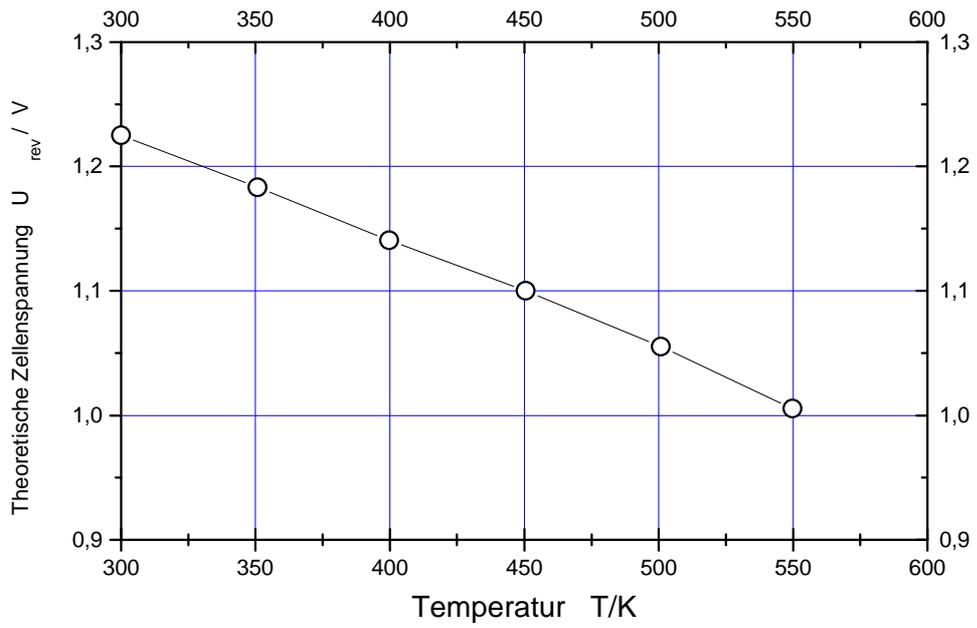


Abb. 3.1: Verlauf der reversiblen Zellenspannung U_{rev} in Abhängigkeit von der Temperatur ($p=p^0$).

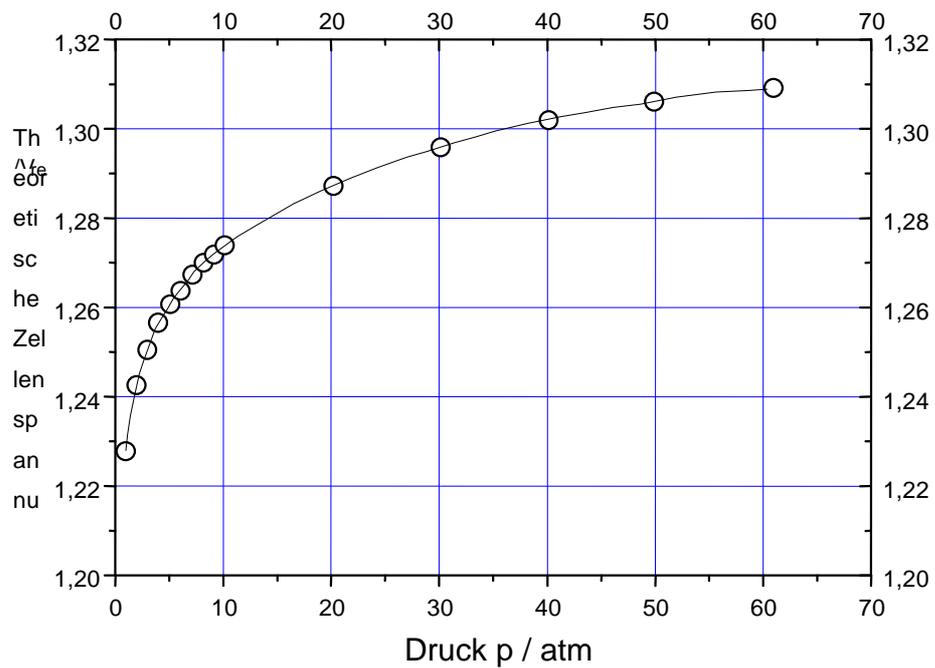


Abb. 3.2: Verlauf der reversiblen Zellenspannung U_{rev} in Abhängigkeit vom Druck ($T=T^0$).

Den maximalen Wirkungsgrad, der bei reversiblen Betrieb der Zelleinheit möglich ist, erhält man, wenn man die reversible Zellspannung bzw. die Änderung der freien Enthalpie auf die Änderung der Reaktionsenthalpie bezieht.

$$h_{U,\max} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H^0} = \frac{-U_0(zF)}{\Delta_R H^0}$$

Bei Standardbedingungen beträgt der maximale Wirkungsgrad $h_{U,\max}=0,83$.

Der Differenzbetrag zwischen der freien Reaktionsenthalpie und der Reaktionsenthalpie ist die Reaktionsentropie. Sie wird als Wärme abgegeben und ist mit der sogenannten reversiblen Überspannung DU_{rev} verknüpft.

$$\Delta U_0 = \frac{-T \Delta_R S}{zF}$$

Die bisherigen Betrachtungen sind fast ausschließlich auf reversible Systeme bezogen. Obwohl es wichtig ist, das reversible elektrochemische Potential und den maximal möglichen Wirkungsgrad einer Zelle berechnen zu können, ist es nur ein erster Schritt auf dem Weg zum vollständigen Verständnis der Vorgänge in Brennstoffzellen.

In real arbeitenden Brennstoffzellen wird selbst bei geringen Stromdichten keine Reversibilität der Zelleaktionen beobachtet und bei Belastung der Zelle durch Stromfluß sinkt der Wert der Zellspannung weiter ab. Bei zahlreichen Elektrodenreaktionen wie z.B. der Sauerstoffreduktion und der Sauerstoffentwicklung liegt bereits das Ruhepotential tiefer als das reversible Elektrodenpotential. Die charakteristischen Kenngrößen von realen Elektrodenreaktionen und Strom-Spannungs-Kennlinien von Brennstoffzellen werden im folgenden Kapitel näher diskutiert.

4 Die Kinetik der Brennstoffzelle

Wird einer Brennstoffzelle Strom entnommen, so weicht die Klemmenspannung genau wie bei Batteriesystemen von der Ruhespannung ab. Die Ursache hierfür liegt im Auftreten von sog. Überspannungen (Polarisationen) an den Elektroden, d.h. Spannungsverlusten relativ zum Ruhepotential der jeweiligen Elektrode: $h_D = U_0 - U$. Diese Überspannungen resultieren

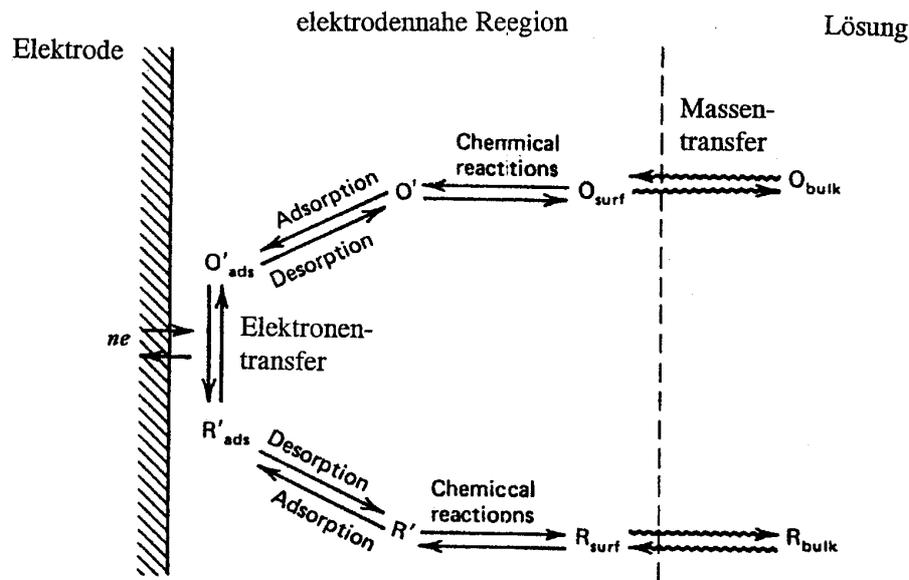


Abb. 4.1: Teilschritte einer elektrochemischen Elektrodenreaktion. O = Edukte; R = Produkte; Index *bulk* = Lösung; Index *surf* = Oberfläche

aus der endlichen Geschwindigkeit sowohl des Massentransfers der elektroaktiven Spezies von und zur Elektrode als auch des Ladungsdurchtritts an der Elektrode selbst (Abb. 4.1).

In diesem Zusammenhang ist es wichtig festzustellen, daß sich die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Brennstoffzelle aus den Strom-Potential-Kurven der Einzelelektroden (Anode und Kathode) und dem Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand zusammensetzt. Im folgenden werden unterschieden: Durchtrittsüberspannung, Konzentrationsüberspannung und dem OHM'schen Spannungsabfall.

4.1 Zellspannung und Elektrodenpotentiale

Im vorangegangenen Kapitel wurden die thermodynamische Brennstoffzellenspannung und ihre Abhängigkeit von den Partialdrücken der Reaktanden und die Temperaturabhängigkeit diskutiert. Es war also immer nur die Rede von der Spannungsdifferenz zwischen den beiden Elektroden. Für die nachfolgenden Betrachtungen (z.B. Diskussion der Durchtrittsüberspannung) ist allerdings das Verhalten der Einzelelektroden wichtig. Hierbei zeigt sich ein grundsätzliches Problem: Die Spannungsdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, das

sog. Absolutpotential ist unbekannt und Messungen prinzipiell nicht zugänglich. Spricht man dennoch von Einzelspannungen, die oft auch als Gleichgewichtselektrodenpotentiale bezeichnet werden, so meint man immer Zellspannungen, die gegen eine Hilfselektrode gemessen werden. Diese Hilfselektroden werden in der Elektrochemie Bezugselektroden genannt und befinden sich somit als dritte Elektrode in der Zelle. Bezugsgröße für alle Elektrodenpotentiale ist die Normal-Wasserstoffelektrode, deren Einzelspannung durch internationale Konvention gleich Null gesetzt wird. Diese Elektrode besitzt eine Platinelektrode, die im Gleichgewicht mit einer Lösung der Wasserstoffionenaktivität von 1 und außerdem im Gleichgewicht mit molekularem Wasserstoff ($p_{H_2} = 1 \text{ atm}$) steht.

4.2 Die Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung η_D einer Elektrode beruht auf der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts der Elektronen durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt (d.h. Elektronenleiter/Ionenleiter). Die Durchtrittsgeschwindigkeit hängt sowohl von den an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, vom Elektrolyten als auch von den Elektrokatalysatoren (z.B. Edelmetallen) ab.

Zwischen Stromdichte und Durchtrittsüberspannung besteht eine exponentielle Beziehung, die durch die BUTLER-VOLMER-Gleichung beschrieben wird.

Sie lautet für jede Einzelelektrode:

$$i = i_+ - |i_-| = i_0 \left(\exp \left[\frac{(1-a)h_D F}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-ah_D F}{RT} \right] \right)$$

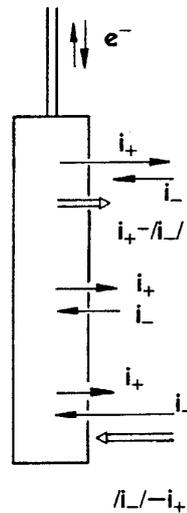
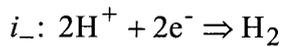
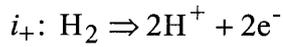
Hierbei bedeuten

- i Stromdichte [A cm^{-2}]
- i_0 Austauschstromdichte [A cm^{-2}]
- i_+ anodische Teilstromdichte der Elektrode [A cm^{-2}]
- i_- kathodische Teilstromdichte der Elektrode [A cm^{-2}]
- a ein Symmetriefaktor, der angibt, in welchem Bereich der HELMHOLTZ'schen Doppelschicht der zu aktivierende Übergangszustand der Reaktion entsteht
- z Zahl der in der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen
- F Faraday-Konstante [$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$]
- h_D Durchtrittsüberspannung [V]

An der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt herrscht ein dynamisches Gleichgewicht, d.h. auch am Gleichgewichtspotential ($\eta_D = 0$) wird die Phasengrenze ständig von Ladungsträgern in beiden Richtungen überschritten obwohl nach außen kein Strom durch die Elektrode fließt (Abb. 4.2). Der für $\eta_D = 0$ in beide Richtungen gleich große Strom wird als Austausch-

stromdichte i_0 bezeichnet und ist somit ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der das Gleich-

Abb. 4.2: Der Ladungsdurchtritt am Beispiel der negativen Elektrode einer Brennstoffzelle



$U > U_0$ Brennstoffzelle
 $\eta > 0$

$U = U_0$ Gleichgewicht
 $i_+ = i_- = i_0$ $\eta = 0$

$U < U_0$ Elektrolyse
 $\eta < 0$

gewicht eingestellt wird. In elektrochemischen Systemen variiert die Größenordnung der Austauschstromdichte in einem weiten Bereich von Bruchteilen von $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (z.B. Sauerstoffreduktion) bis zu einigen A/cm^2 (z.B. Reduktion von Silberionen zu Silber). Verglichen mit der Sauerstoffreduktion liegen die Austauschstromdichten der Wasserstoffoxidation um 3 bis 4 Größenordnungen höher (mA-Bereich).

Die Bedeutung der BUTLER-VOLMER-Gleichung wird deutlich, wenn man ihre Grenzformen untersucht. Für sehr kleine Überspannungen (kleiner als 0,01 V) gilt:

$$\frac{h_D F}{RT} \ll 1$$

Die BUTLER-VOLMER-Gleichung reduziert sich dann auf eine Proportionalität zwischen Stromdichte und Spannung:

$$h_D = \frac{RT}{F} \frac{i}{i_0}$$

Die Grenzfläche an der Elektrode verhält sich dementsprechend bei kleinen Stromdichten wie ein OHM'scher Leiter. Aus dieser Formel lässt sich leicht die Stromdichte errechnen oder umgekehrt die Überspannung.

Ist die Überspannung groß (größer als 0.1 V) und positiv, so wird der zweite Exponentialausdruck in der BUTLER-VOLMER-Gleichung vernachlässigbar klein. Dann gilt:

$$i = i_0 \exp\left[\frac{(1-a) h_D F}{RT}\right]$$

Die halblogarithmische Darstellung ergibt eine lineare Funktion und wird als Tafelsche Gleichung bezeichnet:

$$h_D = -\frac{RT}{azF} \ln i_0 + \frac{RT}{azF} \ln i$$

Ist die Überspannung groß und negativ gilt analog:

$$i = i_0 \left(-\exp\left[\frac{-a h_D F}{RT}\right] \right) \text{ bzw. } h_D = \frac{RT}{(1-a)zF} \ln i_0 - \frac{RT}{(1-a)zF} \ln i$$

Nach der Vorzeichenkonvention werden anodische Ströme (Oxidation) als positiv und kathodische Ströme (Reduktion) als negativ bezeichnet. Ebenso wie die Austauschstromdichte stellt die TAFEL-Steigung $\frac{RT}{azF}$ bzw. $\frac{RT}{(1-a)zF}$ eine wichtige Größe zur Charakterisierung von elektrochemischen Reaktionen dar, da sie Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus erlaubt. Typische Werte für die TAFEL-Steigung sind 60 bzw. 120 mV/Stromdekade, d.h. im Gültigkeitsbereich der TAFEL-Gleichung und bei reiner Durchtrittsüberspannung muß zur Steigerung des Stroms um eine Dekade (z.B. von 1 mA auf 10 mA oder von 100 mA auf 1 A) eine Überspannung von 60 bzw. 120 mV an die Elektrode angelegt werden. Im Gegensatz zur Konzentrationsüberspannung ist die Durchtrittsüberspannung eine für die jeweilige Elektrodenreaktion (Elektrokatalysator, Elektrolyt, Temperatur) charakteristische Größe, die auch durch optimiertes Elektrodendesign nicht verringert werden kann.

4.3 Die Konzentrationsüberspannung

An den Elektrodenoberflächen finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Durch die Umwandlung sinkt die Konzentration der Edukte in der Nähe der Elektrodenoberfläche ab. Damit die Reaktion nicht zum Erliegen kommt, müssen die Edukte durch Diffusion nachgeliefert werden. Gleichzeitig steigt die Konzentration der Reaktionsprodukte an. Sie müssen abtransportiert werden, da bei steigender Konzentration die Rückreaktion bevorzugt abläuft. Diese Stofftransportvorgänge, die in unmittelbarer Nähe der Elektrode ausschließlich über Diffusion erfolgen, werden im allgemeinen durch das 1. FICK'sche Gesetz beschrieben:

$$\dot{n}_i = -D_i \nabla c_i$$

In eindimensionalen Systemen und unter der Voraussetzung eines linearen Konzentrationsabfalls, vereinfacht sich das 1. FICK'sche Gesetz für eine Komponente auf den Ausdruck:

$$\dot{n} = D \frac{(c_0 - c_s)}{d}$$

Hierbei bedeuten

| | |
|-------------|--|
| \dot{n}_i | Mengenstrom der Spezies i [mol s ⁻¹] |
| n | Molzahl [mol] |
| c_0 | ungestörte Konzentration [mol dm ⁻³] |
| c_s | Oberflächenkonzentration [mol dm ⁻³] |
| d | Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht [cm] |
| D | Diffusionskoeffizient [cm ² s ⁻¹] |

Durch den Stofftransport im Elektrolyten und den Elektronentransport in den elektrischen Leitern werden bei Stromfluß gleiche Ladungsmengen transportiert:

$$\dot{n} = \frac{i}{zF}$$

Eingesetzt in die vorhergehende Gleichung, ergibt sich:

$$i = zFD \frac{(c_0 - c_s)}{d}$$

Die maximale Stromdichte, mit der eine Brennstoffzelle belastet werden kann, ist dann erreicht, wenn die Reaktion an der Oberfläche der Elektrode im Vergleich zum Stofftransport so schnell ist, daß die Konzentration an der Elektrodenoberfläche c_s auf Null absinkt. Man erhält für die sogenannte Grenzstromdichte i_L den folgenden Ausdruck:

$$i_L = zFD \frac{c_0}{d}$$

Die Konzentrationsüberspannung, i.e. der durch den Stofftransport verursachte Spannungsabfall, berechnet sich aus der Differenz des konzentrationsabhängigen elektrochemischen Potentials innerhalb des Elektrolyten

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln c_0$$

und an der Elektrodenoberfläche:

$$E_s = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln c_s$$

Für die Konzentrationsüberspannung ergibt sich nun:

$$h_{Konz} = E - E_s = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_0}$$

bzw. nach Einsetzen der vereinfachten Form des 1. FICK'schen Gesetzes

$$h_{Konz} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{id}{zFDc_0} \right)$$

4.4 Der OHM'sche Spannungsabfall

Die OHM'schen Verluste in der Zelle treten aufgrund der Transportwiderstände beim Ionen-transport durch den Elektrolyten und beim Elektronentransport durch das Elektrodenmaterial sowie der Stromverteilerstruktur und der Stromableiter auf. Zur Beschreibung der OHM'schen Überspannung gilt die Definitionsgleichung:

$$h_{Ohm} = i_{eff} R_{Ohm}$$

In dieser Gleichung ist i die Stromdichte und R_{Ohm} der Gesamtwiderstand der Zelle, der sich aus elektronischem, ionischem und dem Kontaktwiderstand zusammensetzt.

4.5 Wirkungsgrad

Es ist üblich die Summe aus Durchtritts- und die Konzentrationsüberspannung für Anode und Kathode getrennt zusammenzufassen. Für die anodische Überspannung η_a ergibt sich

$$h_a = h_{D,a} + h_{Konz,a}$$

Kathodische Überspannung η_k :

$$h_k = h_{D,k} + h_{Konz,k}$$

Die Zellspannung U_{eff} wird nach Abzug der anodischen und kathodischen Überspannungen sowie der OHM'schen Überspannung von der reversiblen Zellspannung U_{rev} erhalten:

$$U = U_{\text{rev}} - h_a - h_k - h_{\text{Ohm}}$$

Bezieht man die Zellspannung U auf die theoretisch mögliche Spannung, ergibt sich der sogenannte Spannungswirkungsgrad e_V :

$$e_V = \frac{U}{U_{\text{rev}}}$$

Der Spannungswirkungsgrad e_V ist einer der Faktoren, die den Gesamtwirkungsgrad e_{FC} einer Brennstoffzelle bestimmen. Der Gesamtwirkungsgrad e_{FC} der Brennstoffzelle berechnet sich allgemein über die folgende Gleichung:

$$e_{FC} = e_{th} * e_V * e_F * U * e_H$$

Die einzelnen Faktoren werden wie folgt definiert:

Idealer Wirkungsgrad (Thermischer Wirkungsgrad) e_{th} :

$$e_{th} = \frac{\Delta_R G^0}{\Delta_R H^0}$$

Spannungswirkungsgrad e_V : wie oben

FARADAY'scher Wirkungsgrad e_F :

$$e_F = \frac{I}{n_{\text{max}} F v_i}$$

I – Strom [A]

n_{max} – maximal mögliche Anzahl von austauschbaren Elektronen

v_i – Geschwindigkeit, mit der die Spezies i vollständig verbraucht wird.

Umsatz des Brenngases U :

$$U = \frac{\dot{n}_{\text{aus}}}{\dot{n}_{\text{ein}}}$$

Heizwert-Wirkungsgrad e_H :

$$e_H = \frac{\Delta H_r}{\Delta H_c}$$

ΔH_r - Heizwert des Brenngases, das elektrochemisch umgesetzt wird

ΔH_c - Heizwert aller Brenngase

4.6 Die Strom-Spannungs-Kurve

Mit den Kenntnissen über die Thermodynamik und die Kinetik in Brennstoffzellen lässt sich nun die sogenannte Strom-Spannungs-Kurve einführen, die üblicherweise zur Charakterisierung von Brennstoffzellen herangezogen wird. Dabei wird, wie in Abb. 4.2 und Abb. 4.3 dargestellt, normalerweise die Spannung gegenüber der Stromdichte aufgetragen. Die Kurve hat immer den dargestellten typischen Verlauf. Sie beginnt bei einer Spannung U^0 im unbelasteten Zustand. Die Spannung U^0 liegt unter der reversiblen Zellspannung U_{rev} da schon im Ruhezustand die Kathodenreaktion irreversibel verläuft. Aufgrund der Durchtrittsüberspannung sinkt die Spannung bei niedriger Belastung relativ stark ab und durchläuft dann einen schwach abfallenden linearen Bereich. In diesem Bereich wird der Zellbetrieb durch die OHM'sche Überspannung dominiert. Die Konzentrationsüberspannung limitiert dann die maximale Stromdichte der Brennstoffzelle. Die Spannung fällt stark ab, um die Elektroden mit Reaktanden zu versorgen, und sinkt beim Erreichen der Grenzstromdichte auf Null ab.

Graphisch kann man die elektrische Leistungsdichte aus der Fläche des Rechtecks unterhalb der Strom-Spannungs-Kurve bestimmen. Die gesamte Wärmestromdichte ist die Differenz zwischen der Gesamtfläche des Rechtecks aus Stromdichte und maximal erreichbarer Spannung und der Fläche, welche die elektrische Leistungsdichte repräsentiert (Abb. 4.3). Zur Einschätzung der Größenordnung der Überspannungen werden in diesem Zusammenhang einige Zahlenwerte aus den Messungen an PEM-Brennstoffzellen genannt: An der Anode wird in der Regel eine reine Durchtrittsüberspannung beobachtet. Sie beträgt selbst bei Stromdichten von 1 A/cm^2 nur ca. 30-40 mV. An der Kathode wird die von der Stromdichte unabhängige Ruheüberspannung (etwa 200 mV, sie kann sich aber im Bereich zwischen 150 mV und 250 mV befinden) beobachtet. Weiterhin tritt an der Kathode die stromdichteabhängige Betriebsüberspannung auf. Diese entspricht bei guten Kathoden ohne Stofftransporthemmungen der Durchtrittsüberspannung. Die OHM'sche Überspannung

wächst proportional mit der Stromdichte an.

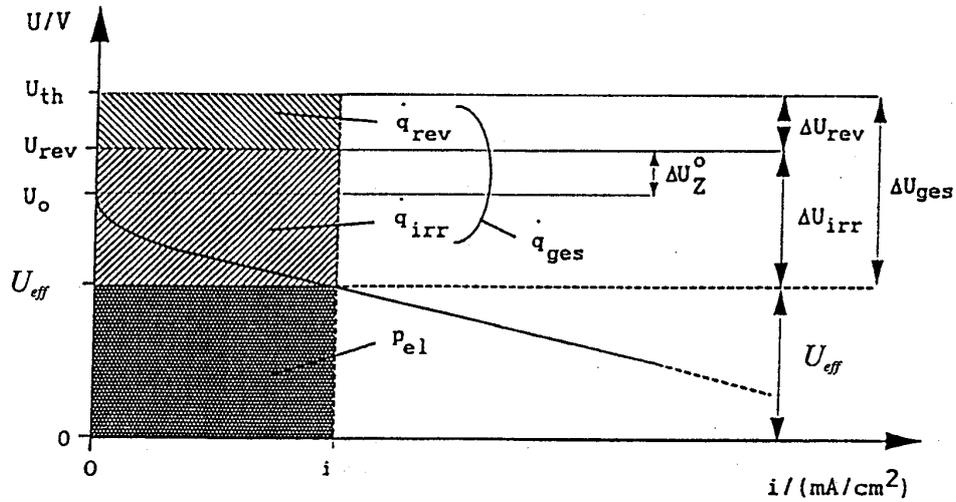


Abb. 4.3: Graphische Äquivalenz einiger thermodynamischer und kinetischer Größen beim Brennstoffzellenbetrieb. $U_{th} = -\Delta_R H^0 / z F$; ΔU_{ges} = Gesamtüberspannung; $\dot{q}_{ges} = \dot{q}_{rev} + \dot{q}_{irr} = \dot{q}_{An,rev} + \dot{q}_{Kath,rev} + \dot{q}_{Ohm} + \dot{q}_{An,irr} + \dot{q}_{Kath,irr}$.

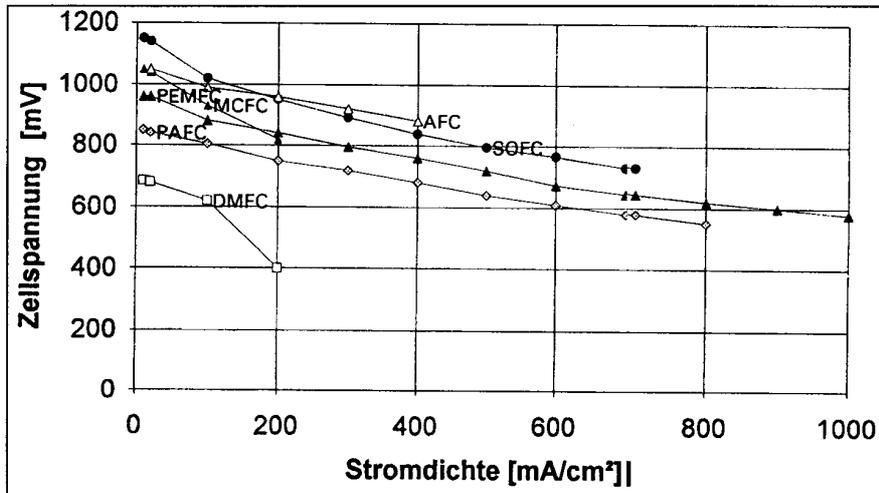


Abb. 4.4: Typische Strom-Spannungs-Kurven verschiedener Brennstoffzellentypen

5 Die Grundlagen der PEM-Brennstoffzelle

In einer Membranbrennstoffzelle (PEMFC) werden als Elektrolyt ionenleitende Membranen eingesetzt, die als sogenannter Polymer- "Festelektrolyt" bezeichnet werden. Es handelt sich bei diesen Membranen um Kunststofffolien aus Kationenaustauschermaterial (z.B. sulfoniertes Polystyrol), die für den Brennstoffzellenbetrieb in saurer Form eingesetzt werden, bei denen also als Gegenionen Protonen vorliegen. Geeignet sind die Nafion[®]-Membranen von DuPont sowie Membranen der Firmen DOW Chemical Chlorine Engineers und von Asahi. Nur die Nafion[®]- 117-Membran ist bisher kommerziell erhältlich.

Die an der Anode unter Elektronenabgabe gebildeten Protonen durchwandern die protonenleitende Membran zur Kathode und reagieren dort unter Elektronenaufnahme mit O₂ zum Reaktionsprodukt H₂O. Dieses Reaktionswasser wird an der Kathode ausgeschieden. Die Elektroden der Membranbrennstoffzelle bestehen üblicherweise aus Platin als Katalysator und Zusatzstoffen. Der prinzipielle technische Aufbau einer Membranbrennstoffzelle ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die zentrale Membran/Elektroden-Einheit ist das aktive Element der Brennstoffzelle. Sie ist ein fester Verbund der Membran mit den zwei Elektroden. Sie wird beidseitig jeweils mit einem Gasverteiler (engl.: flow-field) und einem Stromableiter kontaktiert. Als Katalysator für Anode und Kathode der Membranbrennstoffzelle wird wegen jeweils relativ geringen Überspannungen bevorzugt Platin eingesetzt.

In der Literatur sind verschiedene Verfahren zur Herstellung von Membran/Elektrodeneinheiten beschrieben. Sie lassen sich im wesentlichen in drei Gruppen einteilen:

- Herstellung der Katalysatorschichten durch chemische Reduktion auf der Membran.
- Beschichtung der Verteilerstruktur durch Aufdampfen, Aufspütern und Galvanik mit Edelmetallen oder durch thermische Oxidation der Edelmetallchloride.
- Herstellung der Elektroden aus einer Suspension aus pulverförmigem Katalysatormaterial, PTFE und Nafion[®]- Lösung und Heißpressen auf die Membran.

Die eingesetzte Membran dient als Elektrolyt, Separator und Elektrodenträger. Sie besitzt ein perfluoriertes, PTFE-ähnliches Grundgerüst mit an dieses Polymergerüst gebundenen SO₃⁻-Festionen und H⁺-Gegenionen.

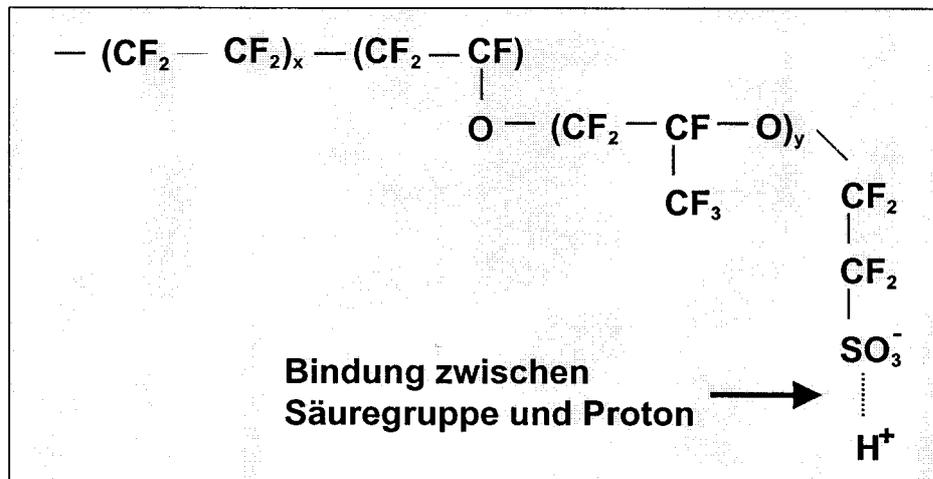


Abb. 5.1: Strukturformel einer sauren Kationenaustauschermembran

Die Anzahl der Kettenbausteine liegt zwischen 4 und 13 für Baustein "x" und zwischen 0 und 3 für Baustein "y". Die Wasseraufnahme des Polymers führt zur Dissoziation der Gegenionen (H^+) von den Festionen ($-SO_3^-$) und damit zur Beweglichkeit der Protonen im feuchten Zustand. Die Protonenleitfähigkeit der Membran χ ist eine Funktion des Äquivalentgewichts (ÄG), des Wassergehalts der Membran λ und der Temperatur. Das Äquivalentgewicht ist definiert als die Trockenmasse des Polymers in g, bezogen auf 1 mol Festionen bzw. Protonen. Daraus folgt reziprok die spezifische Protonenbeladung. Die Nafion[®]-117-Membran z.B. hat ein Äquivalentgewicht von 1100 g/mol (117) und eine Dicke von 7/1000 inch (117), entsprechend etwa 175 μm . Der spezifische Widerstand r ($r = \frac{1}{\chi}$) der Membran ist stark vom Wassergehalt abhängig. In Abb. 5.2 ist exemplarisch der spezifische Widerstand des Nafion[®]-Polymers als Funktion des Wassergehalts χ , dargestellt. Der Wassergehalt der Membran im Brennstoffzellenbetrieb ist vom Betriebszustand der Zelle abhängig. Faktoren wie die Stromdichte, die Wassertransporteffekte (siehe unten) die Feuchte der Gase sowie die Temperatur der Membran beeinflussen den lokalen Wassergehalt der Membran. Durch eine Temperaturerhöhung lässt sich die Leitfähigkeit des nassen Polymers stark erhöhen. Mit in Wasser gehaltenen Membranen wie der DOW- und der Nafion[®]-117-Membran sowie einer Membran von Chlorine Engineers wurde eine exponentielle Leitfähigkeitszunahme mit steigender Temperatur entsprechend einem Arrhenius-Ansatz festgestellt. Diese Versuchsbedingungen können allerdings nicht mit den komplexeren Bedingungen im Brennstoffzellenbetrieb gleichgesetzt werden. Die durch die Membran wandernden Protonen schleppen mit ihrer Hydrathülle Wasser zur Kathode mit. Dieser elektroosmotische

Wassertransport (engl.: water drag) wird durch die Variable x_{Hydr} , repräsentiert. Er beschreibt die Anzahl der Wassermoleküle, die in der Hydrathülle eines Protons durch die

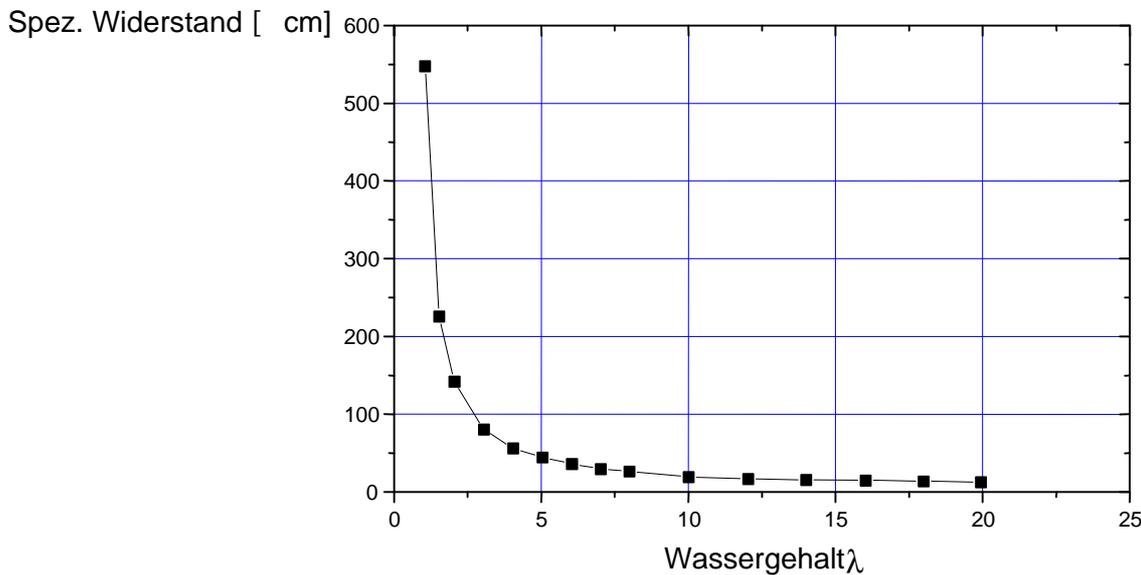


Abb. 5.2: Abhängigkeit des spezifischen Widerstandes vom Wassergehalt einer Festelektrolytmembrane.

Membran transportiert werden. Im Brennstoffzellenbetrieb liegt der Wert üblicherweise bei 2,5 bis 3. Durch diesen elektroosmotischen Wassertransport verringert sich der Wassergehalt des Elektrolyten auf der anodischen Seite (Wasserstoffseite) und erhöht sich auf der kathodischen Seite (Sauerstoff- bzw. Luftseite). Der Transport des Wassers bewirkt dementsprechend einen Gradienten im Elektrolyten, der durch das entstehende Reaktionswasser auf der Luftseite vergrößert wird. Aufgrund dieses Gradienten findet ständig auch eine Rückdiffusion x_{Diff} des Wassers statt. Diese Rückdiffusion kann noch verstärkt werden, wenn der Gasdruck auf der kathodischen Seite erhöht wird. Diesen Effekt nennt man hydraulische Permeation x_{Perm} .

Insgesamt beträgt der effektive Wassertransport x_{eff} durch die Membran pro transferiertem Proton (Es ist wichtig zu berücksichtigen, daß die Rechnung unter Ausschluß des entstehenden Reaktionswassers erfolgt):

$$x_{eff} = x_{Hydr} - x_{Diff} - x_{Perm} \approx 0,1 \dots 0,2$$

Das effektiv durch die Membran transportierte Wasser muß der Anode zur Aufrechterhaltung des Wassergehalts und der Leitfähigkeit der Membran zugeführt werden. Dies kann z.B. durch die Befeuchtung des Wasserstoffs geschehen.

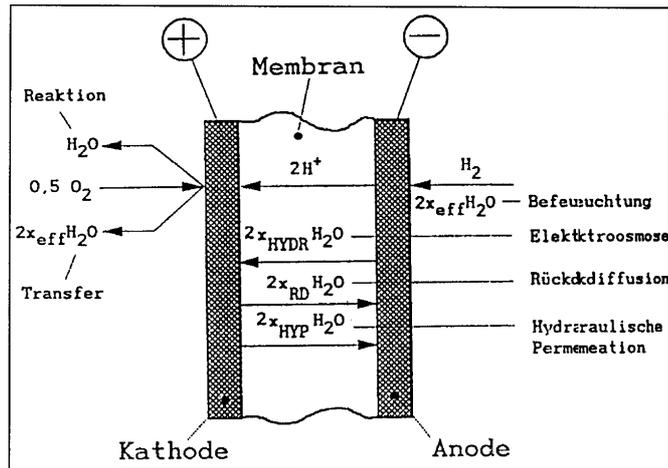


Abb. 5.3: Transportvorgänge im Elektrolyten einer PEMFC

In Abbildung 5.3 sind die Transportvorgänge in der Membran dargestellt.

6 Versuchsdurchführung

1. Teil: Thermodynamik der Brennstoffzelle

Aus der Nernst'schen Gleichung (siehe Versuchsskript) folgt die Abhängigkeit der Ruheklemmenspannung der Brennstoffzelle von der Temperatur T , von den Partialdrücken der Reaktanden p_i und vom Gesamtdruck p . Diese Abhängigkeiten sollen im Experiment nachvollzogen und mit der Theorie verglichen werden.

1. *Temperaturabhängigkeit der Nernst'schen Gleichung:*

Das Ruhepotential der Zelle wird bei folgenden Temperaturen gemessen: 30°C, 40°C, 50°C, 60°C (bei Umgebungsdruck).

Berechnen Sie die theoretisch zu erwartende Ruhespannung für die genannten Temperaturen und tragen sie den theoretischen und gemessenen Verlauf in ein geeignetes Diagramm ein.

2. *Druckabhängigkeit der Nernst'schen Gleichung:*

Der Druck der Zelle wird bei Temperaturen von 40°C und 60°C variiert (Normaldruck (ca. 1bar absolut), 2bar, 3bar. Es wird jeweils das Ruhepotential gemessen. Berechnen Sie die theoretisch zu erwartende Ruhespannung für die genannten Drücke und tragen sie den theoretischen und gemessenen Verlauf in ein geeignetes Diagramm ein.

3. *Abhängigkeit der Nernst'schen Gleichung vom Partialdruck:*

Für alle Meßpunkte aus Punkt 2 wird die Ruhespannung auch unter Sauerstoffzugabe gemessen (statt Luft, die für die Messungen unter Punkt 1 und 2 eingesetzt wird).

Berechnen Sie die theoretisch zu erwartende Ruhespannung für die entsprechenden Partialdrücke und tragen sie den theoretischen und gemessenen Verlauf in ein geeignetes Diagramm ein.

Diskutieren Sie die absoluten Meßwerte und den Verlauf der gemessenen Kurven im Vergleich zu den theoretisch zu erwartenden Größen. Überlegen anhand welcher Vorgänge Sie die Abweichungen erklären können.

Hinweis: Für die Messung der Ruheklemmenspannung (bzw. Ruhespannung) fließt in der Zelle kein Strom (siehe Bedienung der elektronischen Last).

2. Teil: Kinetik der Brennstoffzelle

Mit Strom-Spannungs-Kurven können Brennstoffzellen charakterisiert werden. Den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve beeinflussen verschiedenste Parameter (siehe Kinetik der Brennstoffzelle und Funktionsweise der PEM-Brennstoffzelle). Im Experiment soll der Einfluß der Parameter Temperatur T , Druck p und den Partialdrücken der Reaktanden p_i auf den Verlauf der Kennlinie untersucht werden und mit den aus dem ersten Teil erzielten Ergebnissen verglichen werden.

1. *Temperaturabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kurve:*

Bei Temperaturen von 40°C und 60°C werden Strom-Spannungs-Kurven aufgenommen (Druck: 3bar absolut). Die Messungen werden bei folgenden Spannungen durchgeführt: Ruhespannung, 900mV, 800mV, 700 mV, 600 mV, 500 mV, 400mV, 300mV, 200mV, 100mV. Warten Sie vor der Aufnahme des Meßwertes bis sich ein konstanter Strom eingestellt hat (ca. 3-5min). Die Schwankungen sollten nicht mehr als 10mA betragen. Tragen Sie in einem Diagramm die Spannung über der Stromdichte (Strom bezogen auf die Zellfläche) auf. Diskutieren Sie den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven in bezug auf die theoretische und gemessene Abhängigkeit der Ruhespannung von der Temperatur.

2. *Druckabhängigkeit der Strom-Spannungs-Kurve:*

Beim Temperaturniveau von 60°C wird eine zusätzliche Strom-Spannungs-Kurve bei Umgebungsdruck aufgenommen.

Erstellen Sie ein zu Punkt 1 analoges Diagramm. Diskutieren Sie den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven in bezug auf die theoretische und gemessene Abhängigkeit der Ruhespannung vom Druck.

3. *Abhängigkeit der Strom-Spannungs-Kurve vom Partialdruck:*

Beim Temperaturniveau von 60°C (Druck: 3bar absolut) wird eine zusätzliche Strom-Spannungs-Kurve mit Luft aufgenommen (statt Sauerstoff, der für die Messungen unter Punkt 1 und 2 eingesetzt wird).

Erstellen Sie ein zu Punkt 1 analoges Diagramm. Diskutieren Sie den Verlauf der Strom-Spannungs-Kurven in bezug auf die theoretische und gemessene Abhängigkeit der Ruhespannung vom Partialdruck.

Erstellen Sie für Sauerstoff- und Luftbetrieb bei 60°C und 3bar drei verschiedene Diagramme:

1. Auftragen der Spannung über der Stromdichte (Strom-Spannungs-Kurve)
2. Auftragen der Leistungsdichte über der Stromdichte

3. Auftragen des Wirkungsgrades über der Stromdichte. (Nehmen Sie für die Berechnung des Wirkungsgrades an, daß der Faraday'sche und der Heizwertwirkungsgrad sowie auch der Brenngasumsatz jeweils eins sind.)

Bei welcher Zellspannung würden Sie anhand der Informationen aus diesen drei Diagrammen die Brennstoffzelle betreiben?

Hinweis zum Ablauf des Versuches:

Um die Versuchsdauer kurz zu halten werden die beiden Teile experimentell verknüpft: Beginnen Sie bei einer Temperatur von 30°C mit dem ersten Meßpunkt für den 1. Teil. Heizen Sie die Zelle dann nach und nach auf und warten Sie bei jedem Temperaturniveau ca. 30min. bis sich stationäre Bedingungen einstellen (Veränderung der Zelltemperatur beobachten). Schließen Sie bei jedem Temperaturniveau die Messungen vollständig ab. **(Das Abkühlen ist langwieriger als das Aufheizen der Zelle!!).**

Bei den Temperaturen von 40°C und 60°C führen Sie für den 1. Teil die Variation des Druckes durch und führen statt Luft reinen Sauerstoff zu. Für den 2. Teil nehmen Sie bei denselben Temperaturen die benötigten Strom-Spannungs-Kurven auf.

Hinweis zur Berechnung:

Berücksichtigen Sie bei der Berechnung der theoretischen Werten, daß die zugeführten Gase vollständig mit Wasserdampf gesättigt sind (siehe Wasserdampf tabel für Luft). Es entsteht ein Gasgemisch aus dem jeweiligen Medium (Wasserstoff, Sauerstoff) und Wasser. Sie können dabei annehmen, daß die Aktivität des Wassers in der Nernst'schen Gleichung gleich 1 ist. Sie erhalten also eine vereinfachte Gleichung, die nur noch von den Partialdrücken von Wasserstoff und Sauerstoff abhängt.

Meßprogramm in der Übersicht:

(S=Sauerstoff, L=Luft)

| | 1bar | 2bar | 3bar |
|------|---|--------------------|---|
| 30°C | Ruhespannung (L) | - | - |
| 40°C | Ruhespannung (L+S) | Ruhespannung (L+S) | Ruhespannung (L+S) Strom-Spannungs-Kurve (S) |
| 50°C | Ruhespannung (L) | - | - |
| 60°C | Ruhespannung (L+S) Strom-Spannungs-Kurve (S) | Ruhespannung (L+S) | Ruhespannung (L+S) Strom-Spannungs-Kurve (L+S) |

7 Laborordnung

Die Laborordnung soll der Sicherheit dienen und einen ordnungsgemäßen Ablauf aller im Physik-Department E19 (Department) auszuführenden Arbeiten gewährleisten.

Die Sicherheitsbestimmungen gelten für alle im Department tätigen Personen und sind im Sinne der Sicherheitsregeln des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften (s. ZHI/119) als Betriebsanweisung zu verstehen. Die weiteren Punkte sind von den im Department tätigen Studierenden zu beachten. Die Kenntnisnahme dieser Laborordnung ist durch Unterschrift zu bestätigen.

7.1 Sicherheitsvorschriften

Laborräume gelten im Sinne der VDE-Vorschriften als "elektrische Betriebsräume". Tätigkeiten im Labor dürfen nur nach entsprechender Einweisung durchgeführt werden. Die Hochschule haftet nicht für persönliche und materielle Schäden, die nachweislich durch fahrlässiges oder vorsätzliches Verhalten entstanden sind. Ersatzansprüche gegen das Department sind ausgeschlossen.

Jeder ist angehalten, sich über den Standort von Feuerlöschgeräten und Verbandskästen zu informieren. Die ausgehängten Tafeln mit Maßnahmen zur "Ersten Hilfe" sowie die Unfallverhütungsvorschriften sind zu beachten.

1. Alle der Sicherheit dienenden Anweisungen bzw. Maßnahmen müssen befolgt bzw. unterstützt werden. Sicherheitswidrige Anweisungen dürfen nicht befolgt werden.
2. Wird festgestellt, daß Einrichtungen oder Hilfsmittel sicherheitstechnisch nicht einwandfrei sind, so ist dieser Mangel unverzüglich dem zuständigen Mitarbeiter zu melden.
3. Änderungen am Aufbau elektrischer Schaltungen müssen in der Regel im spannungslosen Zustand vorgenommen werden. Unter Spannung stehende Schaltungen sollen beaufsichtigt bleiben; falls dies nicht möglich ist, muß ein Warnschild angebracht werden. Dies gilt besonders für Dauerversuche.
4. Arbeiten an Spannungen über 50 V, offenen Geräten oder Versuchsaufbauten mit freiliegenden Netzversorgungsanschlüssen, Geräten, an denen wegen Meßanforderungen vorübergehend die Schutzmaßnahmen gegen zu hohe Berührungsspannungen nach VDE 0100 aufgehoben sind sowie der Aufenthalt in Räumen mit unter Druck stehenden pneumatischen und hydraulischen Anlagen dürfen nur bei Anwesenheit einer zweiten Person im Laborbereich durchgeführt werden. Außerhalb der normalen Dienstzeit (Mo.-Fr. Von 8.00-16.30 Uhr) muß in den o.g. Fällen mindestens ein technischer oder wissenschaftlicher Mitarbeiter anwesend sein.

5. Bei Arbeiten an Anlagen mit rotierenden Wellen ist besonders auf eng anliegende Kleidung zu achten. (Krawatten, Hemdsärmel usw. können sich aufwickeln und zu schweren Verletzungen führen). Das Tragen von Schmuck (Ketten, Ringe usw.) ist nicht erlaubt.
6. Bei Versuchen an Hydraulikaggregaten dürfen die Druckbegrenzungsventile nur nach Rücksprache mit dem betreuenden wissenschaftlichen Mitarbeiter bzw. Hochschullehrer umgestellt werden. Bei der Kalibrierung von Drehmomentemeßwellen müssen die Prüfaggregate vom Druckerzeuger abgetrennt sein (Lösen der Schlauchkupplungen). Vorhandene Plexiglasabschirmungen dürfen nur bei Änderungen am Schaltungsaufbau im drucklosen Zustand entfernt werden. Bei starker Geräusentwicklung sind Lärmschutzklappen zu tragen.
7. Vor dem Verlassen des Arbeitsplatzes sind die Versuchsaufbauten vom Netz zu trennen. Insbesondere sind Pneumatik- und Hydraulikanlagen abzuschalten und drucklos zu machen.
8. Die Laborräume und deren Einrichtungen sind stets in Ordnung zu halten; insbesondere sind nach Ende der Arbeiten der Laborplatz aufzuräumen sowie Fenster und Türen zu schließen.
9. In den Laborräumen ist das Rauchen nicht gestattet. In den übrigen Räumen darf nicht ohne Zustimmung von Nichtrauchern geraucht werden.

7.2 Arbeitszeit

Die Arbeiten in den Räumen des Departments sind an die normalen Dienstzeiten gebunden (Mo. bis Fr. von 8.00 - 16.30 Uhr) gebunden. Nach Dienstschluß dürfen Studenten nur dann weiterarbeiten, wenn interne Gründe vorliegen. Darüber entscheidet der betreuende wissenschaftliche Mitarbeiter ebenso, ob unbeschadet Punkt 1.4 dieser Laborordnung eine zweite Person anwesend sein muß.

7.3 Rechner, Geräte und Werkzeuge

Rechner, Geräte und Werkzeuge sind sorgfältig zu behandeln. Beschädigungen an diesen müssen unverzüglich dem zuständigen Mitarbeiter gemeldet werden. Für fahrlässig oder vorsätzlich verursachte Schäden ist der Benutzer voll ersatzpflichtig. Der Erhalt von Geräten, Werkzeugen und sonstigen Unterlagen ist durch Unterschrift zu quittieren.

1. Geräte und Werkzeuge werden vom technischen Dienst des Departments ausgehändigt. Vor der Inbetriebnahme ist die Bedienungsanleitung zu lesen!!!
2. Die Entnahme von Geräten von einem fremden Laborplatz ohne Wissen des Erstentleihers ist nur mit Zustimmung eines wissenschaftlichen Mitarbeiters gestattet.

3. Wird eine Arbeit mehr als vier Wochen unterbrochen, sind Werkzeuge, Geräte, Bedienungsanleitungen usw. sowie entlehene Schlüssel zurückzugeben. Der zugewiesene Arbeitsplatz ist zu räumen!
4. Der Benutzer eines Rechners hat seinem betreuenden wissenschaftlichen Mitarbeiter ausreichende Kenntnisse über Programmierung, Funktion und Bedienung des Rechners nachzuweisen. Die Benutzungsordnung für die Rechner des Departments ist einzuhalten. Diese Benutzungsordnung ist Bestandteil der Laborordnung.

7.4 Werkstattarbeiten

Werkstattarbeiten werden vom technischen Dienst des Departments ausgeführt. Entsprechende Maschinen und Geräte dürfen von anderen Personen nicht bedient werden. Über Ausnahmen entscheidet der betreuende wissenschaftliche Mitarbeiter.

7.5 Gefahrstoffe

Beim Umgang mit Stoffen irgendwelchen Art hat sich der Betreiber zu vergewissern, ob es sich um einen gefährlichen Stoff laut Gefahrstoffverordnung handelt.

Gefahrstoffe sind:

- Stoffe und Zubereitungen, die gefährliche Eigenschaften entsprechend der festgelegten Definition haben,
- Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, die Gefahrstoffe freisetzen,
- Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, aus denen die Gefahrstoffe beim Umgang entstehen,
- Stoffe, Zubereitungen und Erzeugnisse, die Krankheitserreger übertragen können.

Der Betreiber ist außerdem verpflichtet:

- die Gefahrstoffe zu kennzeichnen,
- zu prüfen, ob Stoffe oder Zubereitungen mit einem geringeren gesundheitlichen Risiko erhältlich sind. Ist die Verwendung dieser Ersatzstoffe zumutbar, sollen diese benutzt werden.

Zu allen im Labor vorhandenen Gefahrstoffen muß ein Sicherheitsdatenblatt beim Sicherheitsbeauftragten verfügbar sein und von den jeweiligen Nutzern zur Kenntnis genommen werden.

7.6 Druckbehälter, Vakuumanlagen

