

Universität Leipzig – Studiengang Chemie (Bachelor)

Physikalische Chemie für Fortgeschrittene

Sommersemester 2014

Protokoll

Versuch 8

Elektrochemische Brennstoffzellen

Betreuer: Priv.-Doz. Dr. Cornelia Engler

Praktikanten: Mareike Lochas (#####) _____

Toshiki Ishii (#####) _____

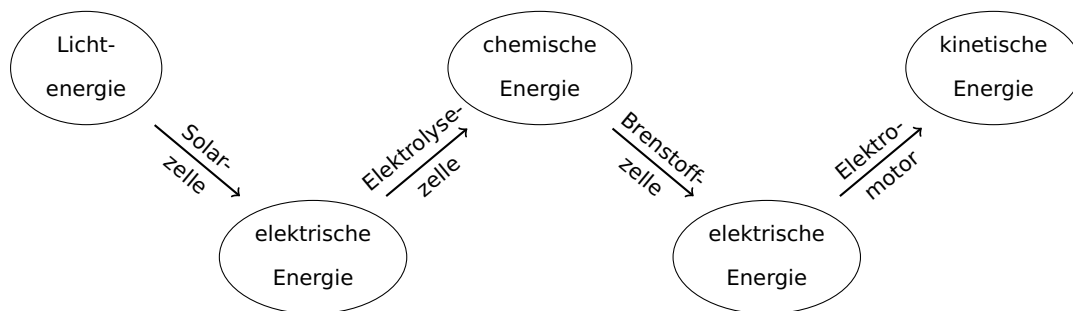
Durchführung: 05.06.2014

Protokollabgabe: 18.06.2014

1 Einleitung

Brennstoffzellen sind elektrochemische Bauelemente, die es erlauben, chemische Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln, die dann in einem Elektromotor in mechanische Energie umgewandelt werden kann. Da diese Kette die in Verbrennungsmotoren enthaltene Stufe der thermischen Energie vermeidet, erlaubt sie prinzipiell einen höheren Wirkungsgrad. Aufgrund der Fortschritte in den letzten Jahren finden Brennstoffzellen bereits über das Versuchsstadium hinaus in einigen Fahrzeugen Anwendung. Besonderes Interesse haben Brennstoffzellen auf der Basis organischer Verbindungen und Wasserstoff gefunden. Erstere lassen sich aus Biomasse gewinnen, was aber aufgrund der Vielfalt der zu trennenden organischen Verbindungen schwierig ist. Wasserstoff wird gegenwärtig überwiegend petrochemisch aus Erdöl gewonnen, was für den Antrieb von Fahrzeugen weder ökologisch noch ökonomisch sinnvoll ist. Photovoltaische Herstellungsmethoden sind zwar ökologisch sinnvoll, amortisieren sich mit industriell zugänglichen Solarzellen jedoch erst nach Jahren, sodass hier noch Forschungsbedarf besteht.

In diesem Experiment sollen die ersten drei der vier Umwandlungsprozesse



betrachtet werden.

2 Theorie

2.1 Solarzelle

2.1.1 Funktionsprinzip

Solarzellen sind Halbleiterelemente, die elektromagnetische Strahlung in elektrische Energie umwandeln. Die eingehende Strahlung wird genutzt, um in der Sperrschicht eines p-n-Übergangs Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband anzuregen. Auf diese Weise werden gleichzeitig freie Elektronen im Leitungs- als auch Defektelektronen im Valenzband erzeugt. Der p-n-Übergang gibt über sein elektrisches Feld entgegengesetzte Vorzugsrichtungen für die Bewegung von Elektronen und Defektelektronen vor, sodass beim Schließen des Stromkreises mit einem externen Verbraucher ein Strom fließt.

Damit ein möglichst großer Anteil der nutzbaren Strahlung in der Raumladungszone absorbiert wird, wird eine dünne, stark n-dotierte Deckschicht auf eine dicke, schwach p-dotierten Schicht aufgetragen. Auf diese Weise ist einerseits die nicht-aktive Deckschicht sehr dünn und transparent, andererseits können die überschüssigen Elektronen der n-Schicht aufgrund ihrer hohen Konzentration in der

Deckschicht tief in die p-Schicht eindringen, woraus eine hohe Schichtdicke der Raumladungszone resultiert.

2.1.2 Wirkungsgrad

Pro eingestrahltm Photon wird maximal die Energie der Bandlücke zwischen Valenz- und Leitungsband in elektrische Energie umgewandelt, der Rest geht als thermische Energie verloren. Zur Optimierung des Wirkungsgrades muss die Größe der Bandlücke optimiert werden. Ist diese zu groß, so können nur energiereiche Photonen überhaupt Anregungen verursachen. Ist sie zu klein, werden zwar mehr Photonen absorbiert, jedoch wird die Energie hochenergetischer Photonen nur zu einem kleinen Teil genutzt. Der theoretisch maximal erreichbare Wirkungsgrad in Abhängigkeit von der Bandlücke wird durch die SHOCKLEY-QUEISSER-Grenze beschrieben und beträgt etwa 31 % bei einer Bandlücke von etwa 1,3 eV.

Tandem-Solarzellen, in denen mehrere Halbleitermaterialien mit unterschiedlichen Bandlücken übereinandergeschichtet sind, umgehen dieses Limit. Hier absorbiert die obere Schicht die energiereiche Strahlung, die untere die energieärmere. Mit diesen Bauformen wurden bereits Wirkungsgrade über 40 % erreicht.

2.1.3 Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung U_0 einer Solarzelle ist gleich der Differenz der FERMI-Niveaus in den beiden Schichten (pro Elementarladung). Da die FERMI-Niveaus innerhalb der Bandlücke liegen, ist U_0 immer kleiner als die Bandlücke.

Für Si-Solarzellen beträgt die typische Bandlücke 0,5 V. Sie ist damit so klein, dass für praktische Anwendungen mehrere Solarzellen in Reihe geschaltet werden.

2.1.4 Kurzschlussstrom

Der Kurzschlussstrom I_K steigt mit der Anzahl der eingestrahltm Photonen und ist abhängig von der Größe der Bandlücke. Je kleiner die Bandlücke ist, desto mehr Photonen können bei gleicher Bestrahlungsintensität absorbiert werden und desto größer ist der Kurzschlussstrom.

2.1.5 Maximale Leistung

Die ideale Solarzelle ist (bis zur Leerlaufspannung) eine Konstantstromquelle. Reale Solarzellen weichen von diesem Verhalten ab. Je höher der entnommene Strom, desto stärker fällt ihre Spannung ab. Es gibt ein Wertepaar von Spannung U_{opt} und Stromstärke I_{opt} dessen Produkt

$$P_{max} = U_{opt} \cdot I_{opt} \quad (1)$$

maximal ist.

2.1.6 Füllfaktor

Der Füllfaktor FF ist das Verhältnis zwischen realer maximaler Leistung einer Solarzelle und der maximalen Leistung einer idealen Solarzelle mit gleicher Leerlaufspannung U_0 und gleichem Kurzschlussstrom I_K . Er kann als Qualitätsmerkmal einer Solarzelle interpretiert werden. Es gilt:

$$FF = \frac{U_{opt} \cdot I_{opt}}{U_0 \cdot I_K} \quad (2)$$

2.2 Elektrolyse

2.2.1 Funktionsprinzip

Elektrolyse wandelt elektrische Energie in redoxchemische Energie um. Dabei werden in einer galvanischen Zelle freiwillig ablaufende Prozesse durch Anlegen einer Gegenspannung umgekehrt. Die für eine gegebene Elektrolyse minimal erforderliche Spannung (Zersetzungsspannung U_Z) ergibt sich aus der Differenz der Elektrodenpotentiale der beteiligten Redoxsysteme:

$$U_Z = \Delta E = E_{an} - E_{kat}, \quad (3)$$

wobei E_{an} das Reduktionspotential der Anode und E_{kat} das Reduktionspotential der Kathode ist.

2.2.2 Nernstsche Gleichung

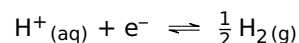
Unter Standardbedingungen entsprechend diese Potentiale E_{an} und E_{kat} jeweils den Standardreduktionspotentialen E° . Unter abweichenden Bedingungen können sie mit der NERNSTschen Gleichung

$$E = E^\circ(T) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln Q \quad (4)$$

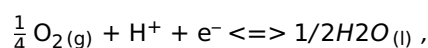
berechnet werden, wobei

- R die ideale Gaskonstante
- T die absolute Temperatur
- F die FARADAY-Konstante
- Q der Massenwirkungsterm der Elektrodenreaktion, formuliert als Reduktion und bezogen auf ein Elektron

ist. Beispielsweise ist für die Elektrolyse von H_2O die Kathodenreaktion



und die Anodenreaktion (formuliert als Reduktion!)



sodass sich für die Kathode der Term

$$E_{kat} = E^\circ(H^+|H_2) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{\sqrt{p(H_2)} \cdot c^\circ}{\sqrt{p^\circ} \cdot c(H^+)}$$

und für die Anode der Term

$$E_{an} = E^{\circ}(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) + \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{\sqrt[4]{p^{\circ}} \cdot c^{\circ}}{\sqrt[4]{p(\text{O}_2)} \cdot c(\text{H}^+)}$$

ergibt (Vereinfachungen: statt der Fugazitäten wurden die Partialdrücke, statt der Aktivitäten die Konzentrationen, für die Aktivität von H_2O 1 eingesetzt). Zusammengefasst nach Gleichung 3 und umgeformt unter Annahme gleicher H^+ -Konzentration an beiden Elektroden:

$$U_Z = E^{\circ}(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) - E^{\circ}(\text{H}^+|\text{H}_2) + \frac{R \cdot T}{4F} \cdot \ln \frac{(p^{\circ})^3}{p(\text{O}_2) \cdot p^2(\text{H}_2)}$$

Bei Standarddruck gilt damit unabhängig von der H^+ -Konzentration

$$\begin{aligned} U_Z &= E^{\circ}(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) - E^{\circ}(\text{H}^+|\text{H}_2) \\ &= 1,23 \text{ V} - 0,00 \text{ V} \\ &= 1,23 \text{ V} \end{aligned}$$

2.2.3 Überspannung

In der Regel muss für eine Elektrolyse eine höhere Spannung als die thermodynamische Zersetzungsspannung angelegt werden. Besonders hohe Überspannungen werden beobachtet, wenn molekulare Gase (wie H_2 oder O_2) beteiligt sind. Hier entstehen durch die Elektrolyse primär die Gasatome, für deren Erzeugung mehr Energie beziehungsweise (da der Umsatz und damit die Energie stöchiometrisch an die übertragene Ladungsmenge gebunden ist) mehr Spannung benötigt wird. Die Energie, die bei der nachfolgenden Rekombination zu den Molekülen wieder frei wird, geht als thermische Energie verloren. Die Überspannung von Gasen ist stark vom verwendeten Elektrodenmaterial abhängig, da die Gasatome nicht als freie Atome entstehen, sondern als an die Elektrode adsorbierte Teilchen, deren Energieinhalt stark von den Wechselwirkungen mit der Elektrode abhängt.

Eine weitere Rolle spielen Diffusionsprozesse von und zur Elektrode. Insbesondere bei hohen Stromdichten kann nicht mehr davon ausgegangen werden, dass die lokale Konzentration der Reaktanden an der Elektrode den Konzentrationen im Volumen entspricht. Die Abweichungen können zwar mit der NERNSTschen Gleichung berücksichtigt werden, zählen aber dennoch als Überspannung, da sie im thermodynamischen Gleichgewicht nicht auftreten würden.

Weiterhin zu betrachten sind Gleichgewichtsreaktionen der Reaktanden, insbesondere auch Solvation. Diese führen dazu, dass die tatsächliche Konzentration eines Reaktanden an der Elektrode geringer ist als die Gesamtkonzentration der jeweiligen Spezies.

2.3 Brennstoffzelle

2.3.1 Funktionsprinzip

Eine Brennstoffzelle (*fuel cell*, FC) ist eine Form des galvanischen Elements, an deren Kathode typischerweise O_2 als Oxidationsmittel eingesetzt wird. Brennstoffzellen unterscheiden sich in erster Linie im Brenngas (H_2 oder organische Verbindungen), das an der Anode oxidiert wird, dem Elektrolyten und dem im Elektrolyten mobilen Ion. Wichtige Parameter in der Praxis sind die maximale Leistung, die Betriebstemperatur und der Wirkungsgrad.

2.3.2 Arten von Brennstoffzellen

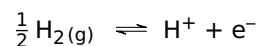
Typische Brennstoffzellen auf H₂-Basis sind die Alkali-Brennstoffzelle (AFC) und die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (*proton exchange membrane fuel cell*, PEMFC). Sowohl AFC als auch PEMFC gehören zu den Niedrigtemperatur-Brennstoffzellen (etwa 50 °C. . . 100 °C). Mobile Spezies im Elektrolyten von PEMFC ist H⁺. Als Elektrolyt dient dabei eine Polymer-Membran, beispielsweise aus Nafion[®] – einem Polytetrafluorethen-Derivat, dessen Leitfähigkeit von Sulfonsäuregruppen herrührt, zwischen denen sich die H⁺ frei bewegen können. In der AFC dient KOH-Lösung als Elektrolyt, mobile Spezies ist OH⁻. Prinzipbedingt ist die AFC empfindlich gegenüber CO₂, welches K₂CO₃-Ablagerungen an den Elektroden verursacht und so zum Leistungsabfall führt. Die PEMFC weist typischerweise einen niedrigeren Wirkungsgrad auf, hat jedoch eine längere Lebensdauer.

Brennstoffzellen auf Basis organischer Verbindungen (etwa die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle, DMFC) verwenden in der Regel ebenfalls Polymerelektrolytmembranen als Elektrolyte und H⁺ als mobiles Ion. Bei DMFC ist bereits eine technische Anwendung abzusehen. Da die Diffusion von Methanol durch die Membran ein Problem darstellt, wird auch an Brennstoffen mit geringeren Diffusionskoeffizienten (etwa Ethanol und Ameisensäure) geforscht.

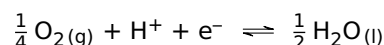
Brennstoffzellen nutzen Elektrodenmaterialien, die die von Adsorption O₂ (und gegebenenfalls H₂) unter Bindungsdissoziation zu den adsorbierten Atomen ermöglichen und so die Überspannung der Elektrodenreaktionen reduzieren. Insbesondere die Elemente der Gruppe 10 (Ni, Pd, Pt) finden hier breite Anwendung.

2.3.3 Elektrodenreaktionen in der Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

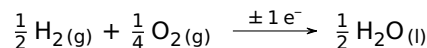
In der PEMFC wird H₂ anodisch nach



oxidiert wird. An der Kathode wird nach



O₂ reduziert, sodass sich als Bruttoreaktion



ergibt.

2.3.4 Thermodynamische Parameter

Die Standardreaktionsenthalpie (bezogen auf die übertragenen Elektronen) beträgt

$$\begin{aligned} \Delta_R H^\circ &= \frac{1}{2} \cdot \Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) \\ &= -143 \text{ kJ mol}^{-1} \end{aligned}$$

und die Standardreaktionsentropie

$$\begin{aligned}\Delta_R S^\circ &= \frac{1}{2} \cdot S_m^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \frac{1}{2} \cdot S_m^\circ(\text{H}_{2(g)}) - \frac{1}{4} \cdot S_m^\circ(\text{O}_{2(g)}) \\ &= \frac{1}{2} \cdot 70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \frac{1}{2} \cdot 131 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} - \frac{1}{4} \cdot 205 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \\ &= -82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Damit ist entsprechend der GIBBS-HELMHOLTZ-Gleichung die Änderung des GIBBS-Potentials weniger negativ:

$$\begin{aligned}\Delta_R G^\circ &= \Delta_R H^\circ - T^\circ \cdot \Delta_R S^\circ \\ &= -143 \text{ kJ mol}^{-1} - 298,15 \text{ K} \cdot (-82 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}) \\ &= -119 \text{ kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Die negative Reaktionsentropie lässt sich qualitativ leicht begründen: Bei der Umwandlung von 2 $\text{H}_{2(g)}$ und $\text{O}_{2(g)}$ zu 2 $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ werden drei Teilchen in zwei Teilchen umgewandelt, wodurch drei Translations- in Schwingungsfreiheitsgrade umgewandelt werden. Bei Raumtemperatur sind die Translationsfreiheitsgrade quasi kontinuierlich, während die Schwingungsfreiheitsgrade praktisch nicht angeregt sind, so dass die Zustandssumme und damit die Anzahl Ω der möglichen Mikrozustände sinkt. Entsprechend der BOLTZMANN-Gleichung

$$S = k_B \cdot \ln \Omega \quad (5)$$

sinkt die Entropie. Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass H_2O in der flüssigen Phase H-Brücken ausbildet, die teilweisen Bindungscharakter haben und so die Zustandssumme weiter verringern.

2.3.5 Idealer Wirkungsgrad

Der thermodynamisch maximal erreichbare Wirkungsgrad (=idealer Wirkungsgrad) einer H_2 -Brennstoffzelle lässt sich berechnen als Quotient der Energie, die in elektrischen Strom umgewandelt werden kann, und der chemischen Energie, die bei in der Zellreaktion freigesetzt wird. Bei konstanter Temperatur und konstantem Druck handelt es sich bei ersterer um die Reaktions-GIBBS-Energie, bei zweiterer um die Reaktionsenthalpie, also

$$\eta_i = \frac{\Delta_R G_{m,max}}{\Delta_R H_m} \quad (6)$$

Entsprechend den Betrachtungen in Abschnitt 2.3.4 ergibt sich ein idealer Wirkungsgrad von

$$\begin{aligned}\eta_i &= \frac{-119 \text{ kJ mol}^{-1}}{-143 \text{ kJ mol}^{-1}} \\ &= 0,83\end{aligned}$$

2.3.6 Spannungsverluste

Der ideale Wirkungsgrad setzt eine vollständig reversible Prozessführung (stromloser Zustand) voraus. Unter Last fließt dagegen ein Strom, es kann sich kein Gleichgewicht einstellen (irreversibler

Prozess), die thermodynamische Zellspannung U_{th} wird nicht erreicht und $\Delta_R G_m$ wird entsprechend der Gleichung

$$\Delta_R G_m = -z \cdot F \cdot U \quad (7)$$

(mit der Anzahl z der übertragenen Elektronen pro Formelumsatz und der FARADAY-Konstante F) und den Betrachtungen in Abschnitt 2.2.3 positiver, sodass der thermodynamische Wirkungsgrad sinkt. Spannungsverluste können durch den Spannungswirkungsgrad

$$\eta_U = \frac{U}{U_{th}} = \frac{\Delta_R G_m}{\Delta_R G_{m,max}} \quad (8)$$

erfasst werden.

Einen weiteren Beitrag zu Spannungsverlusten liefert die Überspannung der Reaktion (siehe Abschnitt 2.2.3).

2.3.7 $U(I)$ -Kennlinie und Interpretation

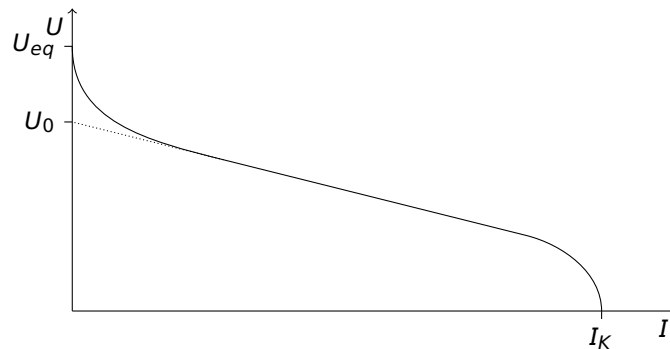


Abbildung 1: $U(I)$ -Kennlinie einer Brennstoffzelle.

Die typische $U(I)$ -Kennlinie ist in Abbildung 1 gegeben. Im stromlosen Zustand erreicht die Zelle das thermodynamische Gleichgewicht, während im leitenden Zustand die endliche Diffusionsgeschwindigkeit und die Kinetik der Reaktion der Einstellung des Gleichgewichts entgegenwirken. Diese Störung des Gleichgewichts bewirkt den starken Abfall der Zellspannung im Bereich niedriger Ströme. Praktisch kann diesem Abfall durch Optimierung der Katalyse, insbesondere durch Vergrößerung der Dreiphasengrenzbereiche (Katalysator, Reaktanden, Elektrolyt) entgegengewirkt werden.

Bei mittleren Strömen muss die Elektrodenreaktion entsprechend schneller ablaufen, wodurch aufgrund der Diffusionshemmung der Konzentrationsgradient immer größer wird. Da dieser jedoch die Triebkraft der Diffusion darstellt, steigt die Diffusionsgeschwindigkeit entsprechend mit. Die Kennlinie ist in diesem Bereich, dem Arbeitsbereich, linear. Der lineare Abfall kann allgemein als Innenwiderstand der Zelle aufgefasst werden und ist mikroskopisch mit der STOKES-Reibung, die die diffundierenden Spezies erfahren und die mit steigender Diffusionsgeschwindigkeit nahezu linear steigt, zu erklären.

Bei hoher Last reicht schließlich die maximale Diffusionsgeschwindigkeit nicht mehr aus, die Spezies gelangen nicht ausreichend schnell zu den aktiven Zentren der Elektrode und die Zelle verhungert. In der Kennlinie äußert sich dies als rapider Abfall der Spannung, die beim sogenannten Diffusionsgrenzstrom den Wert null erreicht.

Die Spannungsabhängigkeit des Stromes kann im linearen Bereich durch die Gleichung

$$U = U_0 - R_i \cdot I \quad (9)$$

beschrieben werden. Dabei ist U_0 eine aus dem Arbeitsbereich extrapolierte Spannung; es handelt sich weder um die Gleichgewichtszellspannung noch um die thermodynamische Zellspannung. Durch Differentiation folgt für den Innenwiderstand der Zelle

$$R_i = -\frac{dU}{dI}$$

2.3.8 $P(I)$ -Kennlinie

Die Leistung einer Brennstoffzelle lässt sich entsprechend

$$P = U \cdot I \quad (10)$$

und Gleichung 9 berechnen:

$$\begin{aligned} P &= (U_0 - R_i \cdot I) \cdot I \\ &= U_0 \cdot I - R_i \cdot I^2 \end{aligned} \quad (11)$$

Durch die Multiplikation von U und I fallen die Abweichungen vom linearen Verlauf, die in der $U(I)$ -Kennlinie deutlich zu erkennen sind, kaum ins Gewicht. Der Verlauf ist nahezu ideal parabolisch.

2.3.9 Faraday-Wirkungsgrad

Der fließende Strom I ist über das FARADAYSche Gesetz

$$\int I dt = n_{theo} \cdot z \cdot F \quad (12)$$

direkt mit der elektrochemisch umgesetzten Stoffmenge n_{theo} (bezogen auf die Anzahl der übertragenen Elektronen, sodass $z = 1$) verknüpft, wobei t die Zeit, z die Anzahl der übertragenen Elektronen pro Formelumsatz und F die FARADAY-Konstante ist. Die Reaktanden können aber auch durch unerwünschte Diffusionsprozesse direkt miteinander reagieren oder aus der Zelle entweichen. Auch können die Reaktanden zwar an den Elektroden umgesetzt werden, die dabei zu übertragende Ladung jedoch nicht durch den Verbraucher fließen (sondern beispielsweise durch die Membran). Um den gleichen Stromfluss zu erzielen muss aufgrund solcher Effekte mehr Brenngas umgesetzt werden. Die Verluste werden durch den FARADAY-Wirkungsgrad

$$\eta_F = \frac{n_{theo}}{n_{exp}} \quad (13)$$

erfasst. Ist die Stromstärke konstant (oder wird das arithmetische Mittel der Stromstärke über den gewählten Zeitraum verwendet), so folgt daraus mit Gleichung 12

$$\eta_F = \frac{I \cdot t}{n_{exp} \cdot z \cdot F} \quad (14)$$

Wird n_{exp} auf H_2 bezogen, so ist $z = 2$ und $n_{exp}(H_2)$ kann mit der idealen Gasgleichung berechnet werden

$$n_{exp}(H_2) = \frac{p \cdot V(H_2)}{R \cdot T},$$

sodass

$$\eta_F = \frac{I \cdot t}{2F} \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot V(H_2)} \quad (15)$$

2.3.10 Energiewirkungsgrad

Der Energiewirkungsgrad betrachtet insgesamt den Anteil an erhaltener elektrischer Energie an der Reaktionsenthalpie $-\Delta_R H$ der oxidativen Umsetzung des Brenngases. Es gilt

$$\begin{aligned}\eta_E &= \frac{E_{el}}{-\Delta_R H} \\ &= \frac{U \cdot I \cdot t}{-\Delta_R H_m \cdot n_{exp}}\end{aligned}\quad (16)$$

Einsetzen von Gleichung 13 liefert

$$\eta_E = \eta_F \cdot \frac{U \cdot I \cdot t}{-\Delta_R H_m \cdot n_{theo}}$$

$I \cdot t$ kann entsprechend der FARADAY-Gleichung 12 ersetzt werden:

$$\begin{aligned}\eta_E &= \eta_F \cdot \frac{U \cdot n_{theo} \cdot z \cdot F}{-\Delta_R H_m \cdot n_{theo}} \\ &= \eta_F \cdot \frac{-z \cdot F \cdot U}{\Delta_R H_m}\end{aligned}\quad (17)$$

Der Term $-z \cdot F \cdot U$ ist genau der rechte Term von Gleichung 7, sodass

$$\eta_E = \eta_F \cdot \frac{\Delta_R G_m}{\Delta_R H_m}$$

Entsprechend Gleichung 8 folgt

$$\eta_E = \eta_F \cdot \eta_U \cdot \frac{\Delta_R G_{m,max}}{\Delta_R H_m}$$

und entsprechend Gleichung 6

$$\eta_E = \eta_F \cdot \eta_U \cdot \eta_i \quad (18)$$

2.3.11 Energiewirkungsgrad eines H₂-Verbrennungsmotors

Ein Verbrennungsmotor arbeitet als Wärmekraftmaschine, deren Arbeitsweise mit dem CARNOT-Prozess beschrieben werden kann. Der energetischer Wirkungsgrad ergibt sich nach

$$\eta_E = 1 - \frac{T_l}{T_h} \quad (19)$$

aus der absoluten Temperatur T_h des Hochtemperaturreservoirs (Verbrennungstemperatur) und der Temperatur T_l des Niedrigtemperaturreservoirs (Temperatur des Abgases beim Verlassen des Motors).

Aktuelle H₂-Motoren erreichen Verbrennungstemperaturen bis etwa 2700 K und Abgastemperaturen von etwa 1300 K (abhängig vom Verdichtungsverhältnis). Damit ergibt sich ein maximaler thermodynamischer Wirkungsgrad von

$$\begin{aligned}\eta_E &= 1 - \frac{1300 \text{ K}}{2700 \text{ K}} \\ &= 0,52\end{aligned}$$

Eine dem H₂-Motor angepasste Beschreibung ist mit dem OTTO-Prozess möglich. Hier ergibt sich der Wirkungsgrad nach

$$\eta_E = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{1-\kappa}} \quad (20)$$

aus dem Verdichtungsverhältnis ε und dem Isentropenexponenten κ . Heutige Motoren erreichen dabei ε von bis etwa 11, κ kann für Kraftstoff-Luft-Gemische bei den Betriebstemperaturen etwa mit 1,3 angenommen werden, sodass sich eine Wirkungsgrad von

$$\eta_E = 1 - \frac{1}{11^{1-1,3}} \quad (21)$$

$$= 0,51 \quad (22)$$

ergibt.

Praktisch sind beide Modelle nur unzureichend, da sie den Grad an Irreversibilität des Prozesses nicht berücksichtigen. Heutige H₂-Motoren erreichen Wirkungsgrade von 45 %.

2.3.12 Leistungsanpassung

Aus Gleichung 11 ergibt sich für den Punkt maximaler Leistung der Brennstoffzelle

$$\begin{aligned} \frac{dP}{dI} &= U_0 - 2 \cdot R_i \cdot I_{opt} = 0 \\ \frac{d^2P}{dI^2} &= -2 \cdot R_i < 0 \end{aligned}$$

Beide Gleichungen sind für

$$I_{opt} = \frac{U_0}{2R_i} \quad (23)$$

erfüllt. Entsprechend Gleichung 9 ist damit

$$U_{opt} = \frac{U_0}{2} \quad (24)$$

und nach Gleichung 11

$$P_{max} = \frac{U_0^2}{4R_i} \quad (25)$$

In diesem Punkt fällt am Innenwiderstand der Brennstoffzelle die Spannung $\frac{U_0}{2}$ ab. Die übrige Spannung von $\frac{U_0}{2}$ fällt am Lastwiderstand ab. Da die Spannungen gleich sind und durch den gesamten Stromkreis der gleiche Strom fließen muss, müssen auch die Widerstände gleich sein:

$$\begin{aligned} R_L &= \frac{U_{opt}}{I_{opt}} \\ &= R_i \end{aligned} \quad (26)$$

2.3.13 Wirkungsgrad der H₂O-Elektrolyse

Die Prozesse in der Elektrolysezelle stellen die Umkehrung derer in der Brennstoffzelle dar. Der energetische Wirkungsgrad einer Elektrolysezelle ergibt sich wie bei der Brennstoffzelle nach Gleichung 18. Aufgrund der Umkehrung des Prozesses sind jedoch in den Gleichungen 6, 8 und 13 Zähler und Nenner zu vertauschen. Der FARADAY-Wirkungsgrad ist dann analog zu Gleichung 14

$$\eta_F = \frac{n_{exp} \cdot Z \cdot F}{I \cdot t}$$

Soll n_{exp} auf H_2 bezogen werden, so ist $z = 2$ und n_{exp} ist

$$n_{exp}(H_2) = \frac{V(H_2)}{V_m(H_2)},$$

Das molare Volumen $V_m(H_2)$ lässt sich in guter Näherung mit der idealen Gasgleichung berechnen:

$$V_m(H_2) = \frac{R \cdot T}{p} \quad (27)$$

(mit der idealen Gaskonstante R , der absoluten Temperatur T und dem Druck p) und es gilt

$$\eta_F = \frac{2F}{I \cdot t} \cdot \frac{V(H_2)}{V_m(H_2)} \quad (28)$$

Der energetische Wirkungsgrad ergibt sich analog Gleichung 17 zu

$$\eta_E = \eta_F \cdot \frac{-\Delta_R H_m}{z \cdot F \cdot U} \quad (29)$$

Aufgrund der Tatsache, dass der ideale thermodynamische Wirkungsgrad (bezogen auf die eingesetzte elektrische Energie) der Reziprok des idealen Wirkungsgrades der Brennstoffzelle ist, können bei der Elektrolyse hier auch Wirkungsgrade über 1 auftreten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Reaktion endotherm verläuft, die aufgenommene thermische Energie im idealen Wirkungsgrad jedoch nicht berücksichtigt wird. Bei Raumtemperatur gilt analog zu Gleichung 6

$$\begin{aligned} \eta_i &= \frac{\Delta_R H_m}{\Delta_R G_{m,max}} \\ &= \frac{-143 \text{ kJ mol}^{-1}}{-119 \text{ kJ mol}^{-1}} \\ &= 1,20 \end{aligned}$$

Theoretisch lässt sich der Wirkungsgrad durch Temperaturerhöhung beliebig steigern, bis sich H_2O bei Temperaturen von etwa 3000 K thermisch zersetzt. Hierbei ist allerdings zu bedenken, dass H_2O bei hohen Temperatur nicht mehr in der flüssigen Phase vorliegt, wodurch ein großer Teil des Entropiegewinns der Zersetzung in H_2 und O_2 verloren geht. Gegenwärtig wird Hochtemperaturelektrolyse noch nicht genutzt.

3 Durchführung

3.1 Solarzelle

Es wurde ein Reihenstromkreis von Solarzelle, Amperemeter und einem Regelwiderstand aufgebaut. Parallel zur Solarzelle wurde ein Voltmeter angeschlossen (spannungsrichtige Messung). Die Beleuchtung mit einer externen Lampe wurde so eingestellt, dass die Solarzelle möglichst gleichmäßig ausgeleuchtet wurde und bei kurzgeschlossenem Widerstand ein Strom von 0,70 A floss. Es wurde fünf Minuten auf Einstellung des thermischen Gleichgewichts gewartet. Der Reihe nach wurden verschiedene Widerstände (Kurzschluss; 0,3 Ω . . . 100 Ω ; offene Schaltung) eingestellt und jeweils Spannung und Strom notiert.

3.2 Elektrolysezelle

3.2.1 Kennlinie

Es wurde ein Reihenstromkreis aus der oben genannten Solarzelle, dem Amperemeter sowie einer mit H_2O gefüllten Elektrolysezelle aufgebaut. Parallel zur Solarzelle wurde das Voltmeter angeschlossen. Die Bestrahlungsintensität der Solarzelle wurde variiert und jeweils Paare von Stromstärke (0 A . . . 1 A) und Spannung aufgenommen.

3.2.2 Wirkungsgrad

Die Schaltung wurde beibehalten, die Schläuche an der Elektrolysezelle verschlossen. Der Stand des Elektrolyten wurde so eingestellt, dass an der Skala ein Volumen von 0 mL abzulesen war. Dann wurde die Solarzelle so bestrahlt, dass ein Strom von 0,5 A floss. Nach 5 min (Stoppuhr) wurden die Gasvolumina an der Skala abgelesen. Der Versuch wurde mit einer Stromstärke von 1,0 A wiederholt. Die Raumtemperatur wurde notiert.

3.3 Brennstoffzelle

3.3.1 Kennlinie

Es wurden zwei baugleiche Brennstoffzellen verwendet. Die Gaszufuhrschläuche einer Zelle (Zelle 1) wurden an die jeweiligen Kammern der Elektrolysezelle angeschlossen, die der anderen (Zelle 2) an die Auslassöffnungen der anderen Brennstoffzelle.

Die beiden Brennstoffzellen und das Voltmeter wurden parallelgeschaltet und in Reihe mit einer Gleichspannungsquelle, dem Regelwiderstand und dem Amperemeter geschaltet. An der Spannungsquelle wurde ein Strom von 3 A eingestellt und die Brennstoffzellen für 3 min bei 2Ω Lastwiderstand mit den Gasen aus der Elektrolysezelle gespült. Danach wurden für verschiedene Lastwiderstände ($0,3 \Omega$. . . 100Ω ; offen) Spannung und Stromstärke aufgenommen.

Das Experiment wurde mit der Reihenschaltung der Brennstoffzellen wiederholt.

3.3.2 Wirkungsgrad

Es wurden die oben genannte Parallelschaltung der Brennstoffzellen verwendet, jedoch mit verschlossenen Auslassöffnungen an Zelle 2. Das folgende Experiment wurde dreimal mit verschiedenen Widerständen (siehe Klammer) durchgeführt: Der Widerstand wurde auf offene Stellung eingestellt. In der Elektrolysezelle wurde so lange H_2O zersetzt, bis auf der H_2 -Seite ein Gasvolumen von 60 mL erreicht wurde. Es wurde der Lastwiderstand eingestellt (1. Lauf: Blindversuch/offene Stellung, 2. Lauf: 2Ω , 3. Lauf $0,5 \Omega$) und Spannung und Stromstärke abgelesen. Nach 5 min (Stoppuhr) wurde wieder das Volumen abgelesen.

Nach dem zweitem Lauf wurden die Schlauchklemmen geöffnet, der Widerstand auf offene Stellung geschaltet und 3 min lang mit 3 A an der Elektrolysezelle H_2O zersetzt (Spülung der Brennstoffzellen).

Vor dem dritten Lauf wurden die Schlauchklemmen wieder verschlossen.

4 Messwerte

Tabelle 1: Kennlinienmessdaten der untersuchten Solarzelle.

$\frac{U}{V}$	$\frac{I}{A}$	$\frac{U}{V}$	$\frac{I}{A}$
0,06	0,69	2,01	0,42
0,35	0,68	2,10	0,20
0,43	0,68	2,13	0,10
0,76	0,66	2,15	0,04
1,48	0,63	2,15	0,02
1,91	0,55	2,16	0,00

Tabelle 2: Kennlinienmessdaten der untersuchten Elektrolysezelle.

$\frac{U}{V}$	$\frac{I}{A}$	$\frac{U}{V}$	$\frac{I}{A}$	$\frac{U}{V}$	$\frac{I}{A}$
1,65	1,06	1,56	0,49	1,48	0,11
1,63	0,91	1,55	0,40	1,46	0,05
1,61	0,80	1,53	0,31	1,44	0,03
1,60	0,71	1,50	0,20	1,43	0,01
1,58	0,59	1,49	0,16	1,40	0,00

Tabelle 3: Messdaten des Verlauf der Elektrolyse bei zwei vorgegebenen Stromstärken. Es wurde bei einer Raumtemperatur von 24,7 °C gemessen.

0,50 A; 1,56 V			1,02 A; 1,65 V		
$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{V(\text{H}_2)}{\text{mL}}$	$\frac{V(\text{O}_2)}{\text{mL}}$	$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{V(\text{H}_2)}{\text{mL}}$	$\frac{V(\text{O}_2)}{\text{mL}}$
0	0	1	0	0	2
1	4	3	1	8	6
2	8	5	2	16	10
3	11	7	3	23	14
4	15	9	4	31	17
5	19	11	5	39	22

Tabelle 4: Kennlinienmessdaten der Parallel- und Reihenschaltung zwei gleichartiger Brennstoffzellen.

Parallelschaltung			Reihenschaltung		
$\frac{R_L}{\Omega}$	$\frac{U_p}{V}$	$\frac{I_p}{A}$	$\frac{R_L}{\Omega}$	$\frac{U_r}{V}$	$\frac{I_r}{A}$
∞	0,88	0,00	∞	1,76	0,00
100	0,86	0,01	100	1,67	0,01
50	0,85	0,02	50	1,63	0,03
20	0,83	0,04	20	1,57	0,08
10	0,81	0,08	10	1,52	0,15
5	0,79	0,16	5	1,44	0,30
3	0,78	0,22	3	1,39	0,40
2	0,77	0,31	2	1,31	0,55
1,0	0,73	0,61	1,0	1,12	0,95
0,5	0,68	1,03	0,5	0,92	1,41
0,3	0,66	1,24	0,3	0,84	1,61

Tabelle 5: Messdaten zur Untersuchung des Wirkungsgrades der Brennstoffzellen.

$\frac{R_L}{\Omega}$	$\frac{U}{V}$	$\frac{I}{A}$	ϑ °C	$\frac{V_0(H_2)}{mL}$	$\frac{V_{5\min}(H_2)}{mL}$	$\frac{V_0(O_2)}{mL}$	$\frac{V_{5\min}(O_2)}{mL}$
(offen)	–	–	24,7	49	46	41	40
2	0,76	0,31	24,7	60	45	46	39
0,5	0,67	1,01	24,7	61	19	47	26

5 Auswertung

5.1 Solarzelle

5.1.1 $I(U)$ -Kennlinie

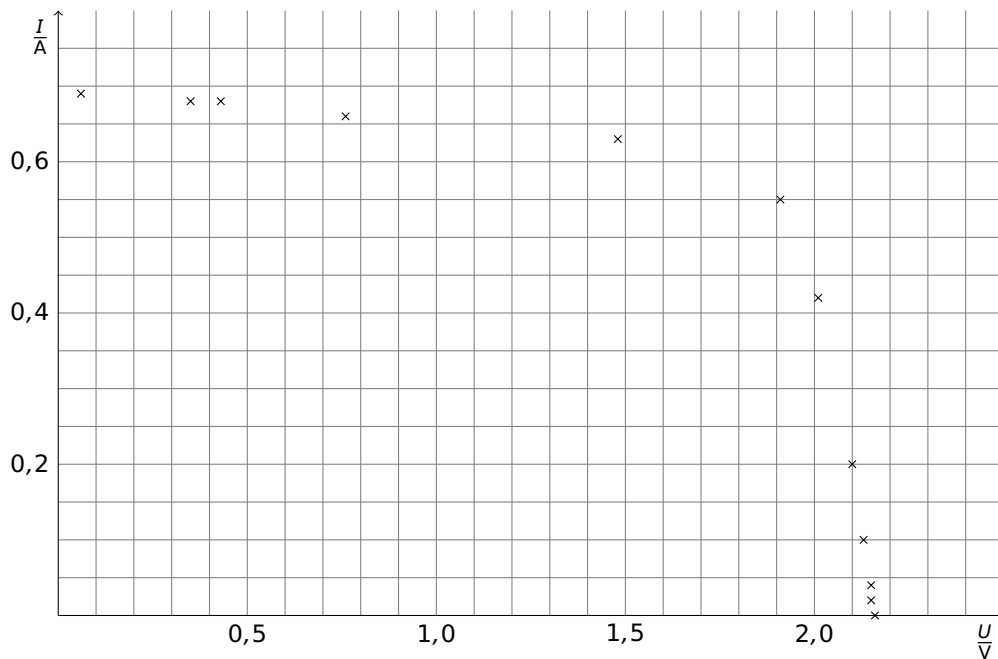


Abbildung 2: $I(U)$ -Kennlinie der untersuchten Solarzelle.

5.1.2 Maximale Leistung

Da kein analytischer Ausdruck für die Kennlinie der Solarzelle vorliegt, kann die maximale Leistung nur grafisch aus der $P(U)$ -Kennlinie in Abbildung 3

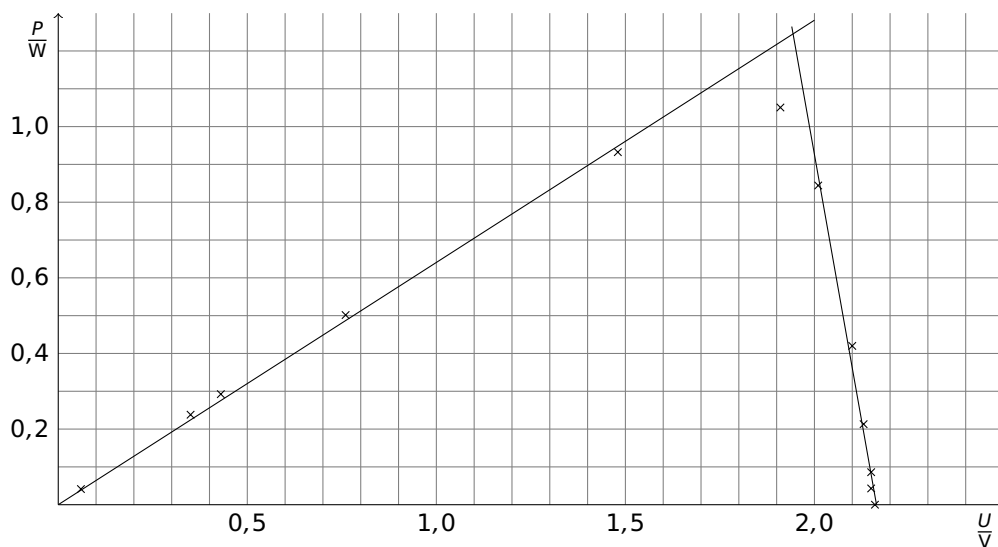


Abbildung 3: $P(U)$ -Kennlinie der untersuchten Solarzelle.

bestimmt werden. Der Kurvenverlauf ist in den zwei Randbereichen annähernd linear, sodass sich an die ersten fünf und die letzten sechs Punkte Geraden anpassen lassen. Der Schnittpunkt dieser Geraden liegt bei

$$U = (1,94 \pm 0,03) \text{ V}$$

(95 % Konfidenzintervall) und damit sehr nahe am Messpunkt bei 1,91 V. Wird die dort gemessene Stromstärke von 0,55 A als untere Grenze herangezogen, so ergibt sich für die maximale Leistung

$$\begin{aligned} P_{max} &= (1,94 \pm 0,03) \text{ V} \cdot (0,55 \pm 0,02) \text{ A} \\ &= (1,07 \pm 0,05) \text{ W} \end{aligned}$$

5.1.3 Füllfaktor

Der Füllfaktor ist entsprechend Gleichung 2

$$\begin{aligned} FF &= \frac{U_{opt} \cdot I_{opt}}{U_0 \cdot I_K} \\ &= \frac{(1,94 \pm 0,03) \text{ V} \cdot (0,55 \pm 0,02) \text{ A}}{(2,16 \pm 0,01) \text{ V} \cdot (0,69 \pm 0,01) \text{ A}} \\ &= 0,72 \pm 0,05 \end{aligned}$$

5.2 Elektrolysezelle

5.2.1 $I(U)$ -Kennlinie

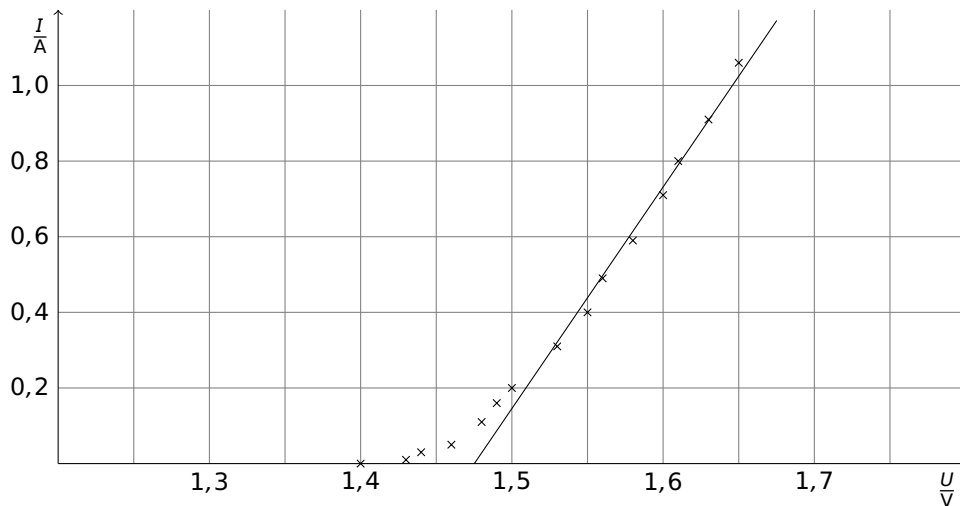


Abbildung 4: $I(U)$ -Kennlinie der untersuchten Elektrolysezelle.

5.2.2 Überspannung

Die experimentelle Zersetzungsspannung U_{exp} ergibt sich aus Extrapolation des linearen $I(U)$ -Verlaufs auf $I = 0$. Wird der Bereich ab 1,53 V als linear angenommen, ergeben sich bei Fit einer Funktion

$$I(U) = \frac{dI}{dU} \cdot (U - U_{exp})$$

die Parameter

$$\frac{dI}{dU} = (6,3 \pm 0,2) \text{ A V}^{-1}$$

$$U_{exp} = (1,48 \pm 0,01) \text{ V}$$

Die Überspannung U_+ ist die Differenz der experimentell ermittelten Zersetzungsspannung und der thermodynamischen Zersetzungsspannung U_{theo} , die sich entsprechend

$$U_{theo} = E^*(\text{O}_2|\text{H}_2\text{O}) - E^*(\text{H}_2\text{O}|\text{H}_2)$$

$$= 1,23 \text{ V}$$

aus der Differenz der Elektrodenpotentiale ergibt. Es ist

$$U_+ = U_{exp} - U_{theo}$$

$$= (1,48 \pm 0,01) \text{ V} - 1,23 \text{ V}$$

$$= (0,25 \pm 0,01) \text{ V}$$

5.2.3 Verlauf der Elektrolyse

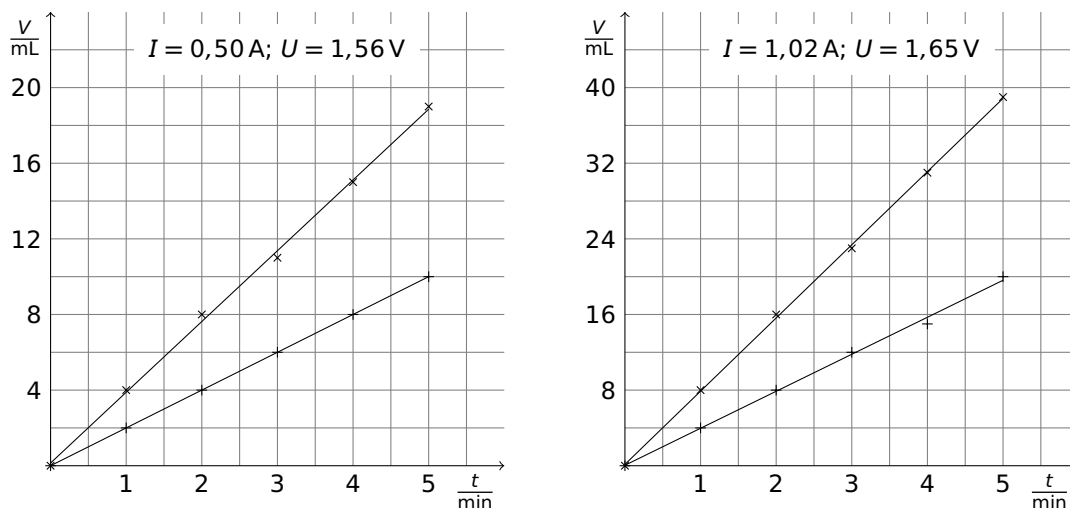


Abbildung 5: Bei der Elektrolyse entstandenes Volumen an H_2 (Kreuze) und O_2 (Plus) in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit bei den angegebenen Zellparametern, jeweils abzüglich des Ausgangsvolumens bei Beginn der Elektrolyse.

5.2.4 Wirkungsgrade

Bei der Raumtemperatur von $24,7^\circ\text{C}$ am Versuchstag betrug unter Annahme des Standarddrucks von 101325 Pa das molare Volumen des erzeugten H_2 entsprechend Gleichung 27

$$V_m(\text{H}_2) = \frac{R \cdot T}{p}$$

$$= \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 + 24,7) \text{ K}}{101325 \text{ Pa}}$$

$$= 24,4 \text{ L mol}^{-1}$$

Für die Elektrolysen ergeben sich nach Gleichung 28 FARADAY-Wirkungsgrade von

$$\eta_F = \frac{2F \cdot V(\text{H}_2)}{I \cdot t \cdot V_m(\text{H}_2)}$$

$$\eta_F(0,50 \text{ A}; 1,56 \text{ V}) = \frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{(0,50 \pm 0,02) \text{ A} \cdot 300 \text{ s}} \cdot \frac{(19 \pm 2) \text{ mL}}{24,4 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= 0,99 \pm 0,15$$

$$\eta_F(1,02 \text{ A}; 1,65 \text{ V}) = \frac{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}}{(1,02 \pm 0,02) \text{ A} \cdot 300 \text{ s}} \cdot \frac{(39 \pm 2) \text{ mL}}{24,4 \text{ mol L}^{-1}}$$

$$= 0,99 \pm 0,08$$

und damit nach Gleichung 29 energetische Wirkungsgrade von

$$\eta_E = \eta_F \cdot \frac{-\Delta_R H_m}{z \cdot F \cdot U}$$

$$\eta_E(0,50 \text{ A}; 1,56 \text{ V}) = (0,99 \pm 0,15) \cdot \frac{-(-143 \text{ kJ mol}^{-1})}{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (1,56 \pm 0,02) \text{ V}}$$

$$= 0,94 \pm 0,15$$

$$\eta_E(1,02 \text{ A}; 1,65 \text{ V}) = (0,99 \pm 0,08) \cdot \frac{-(-143 \text{ kJ mol}^{-1})}{1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (1,65 \pm 0,02) \text{ V}}$$

$$= 0,89 \pm 0,09$$

5.3 Brennstoffzellen

5.3.1 $U(I)$ -Kennlinien

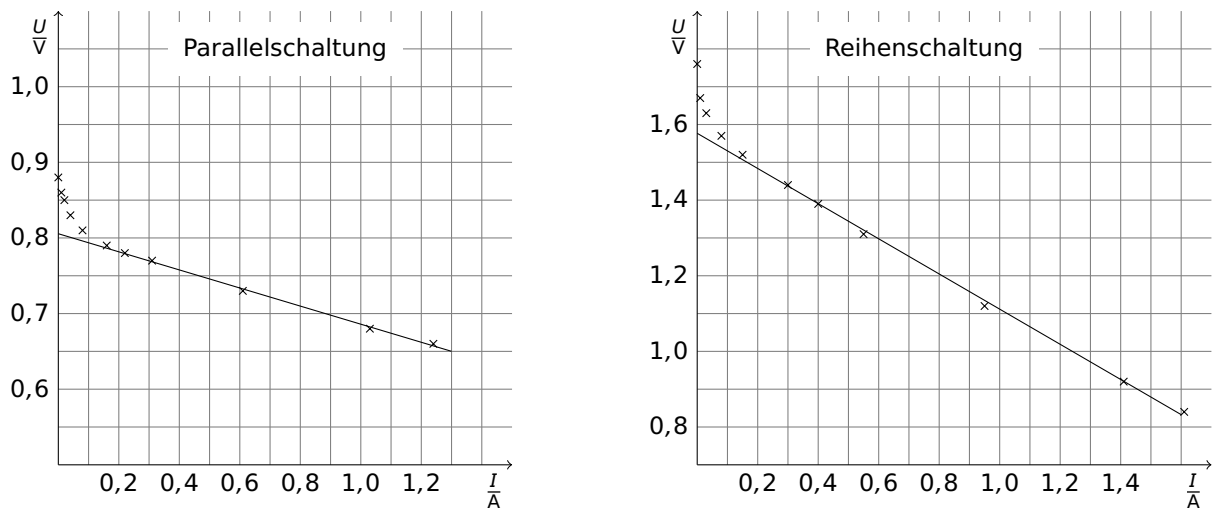


Abbildung 6: $U(I)$ -Kennlinien der Brennstoffzellen in Parallel- und Reihenschaltung.

Aus der Anpassung von Geraden nach Gleichung 9 an den linearen Bereich ergeben sich für die Parallelschaltung die Parameter

$$U_{0,p} = (0,806 \pm 0,003) \text{ V}$$

$$R_{i,p} = (0,120 \pm 0,004) \Omega$$

und für die Reihenschaltung

$$U_{0,r} = (1,577 \pm 0,008) \text{ V}$$

$$R_{i,r} = (0,465 \pm 0,009) \Omega$$

Unter der Annahme, dass beide Zellen den gleichen Innenwiderstand aufweisen, ergibt sich in der Parallelschaltung (Reihenschaltung) der halbe (doppelte) Innenwiderstand einer Einzelzelle. Der Innenwiderstand kann auch aus dem geometrischen Mittel beider Schaltungen bestimmt werden. Es ergeben sich:

$$2R_{i,p} = (0,239 \pm 0,007) \Omega$$

$$\frac{R_{i,r}}{2} = (0,233 \pm 0,005) \Omega$$

$$\sqrt{R_{i,p} \cdot R_{i,r}} = (0,236 \pm 0,005) \Omega$$

5.3.2 $P(I)$ -Kennlinien

Nach Berechnung von P aus den gemessenen U und I können die $P(I)$ -Kennlinien dargestellt werden:

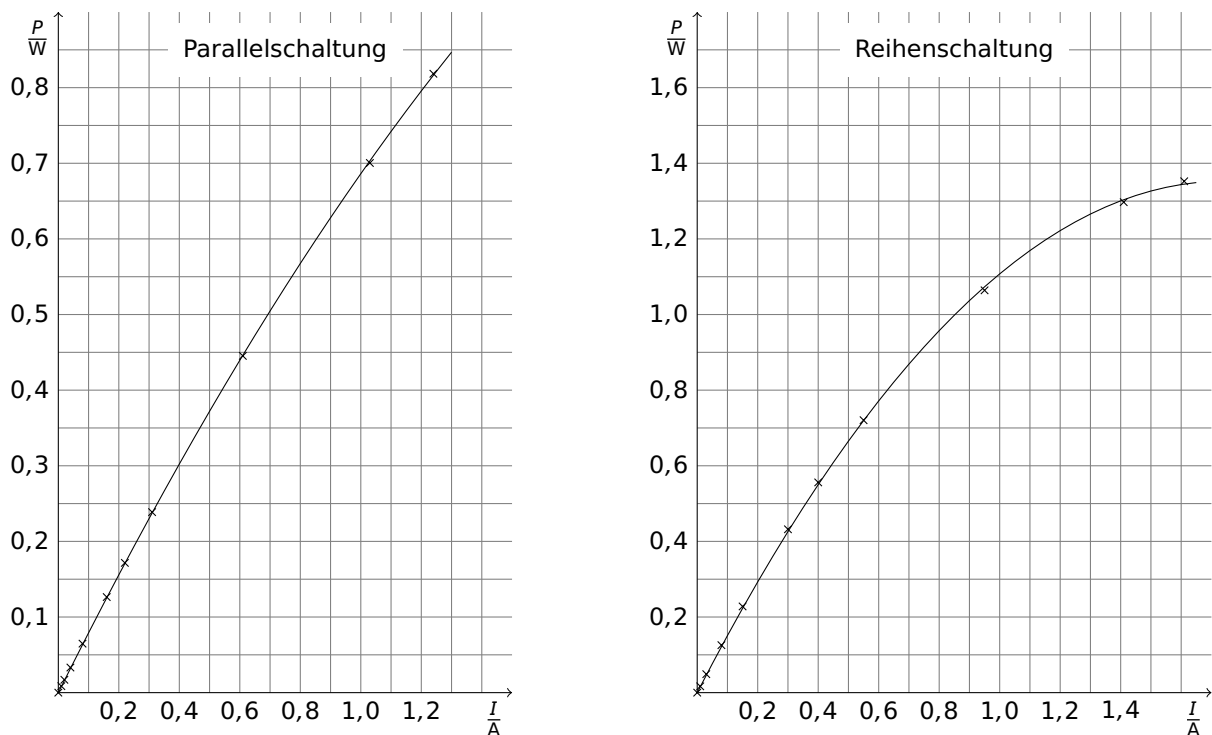


Abbildung 7: $P(I)$ -Kennlinien der Brennstoffzellen in Parallel- und Reihenschaltung.

Ein Fit an Gleichung 11 liefert folgende Parameter für die Parallelschaltung

$$U_{0,p} = (0,802 \pm 0,004) \text{ V}$$

$$R_{i,p} = (0,116 \pm 0,004) \Omega$$

und für die Reihenschaltung

$$U_{0,r} = (1,553 \pm 0,009) \text{ V}$$

$$R_{i,r} = (0,446 \pm 0,007) \Omega$$

Analog zur obigen Berechnung ergibt sich daraus für den Innenwiderstand einer Zelle

$$2R_{i,p} = (0,232 \pm 0,007) \Omega$$

$$\frac{R_{i,r}}{2} = (0,223 \pm 0,004) \Omega$$

$$\sqrt{R_{i,p} \cdot R_{i,r}} = (0,227 \pm 0,005) \Omega$$

5.3.3 Parameter des Punktes maximaler Leistung

Die maximale Leistung ergibt sich nach Gleichung 25 aus den Ergebnissen des vorhergehenden Abschnitts. Für die Parallelschaltung:

$$P_{max,p} = \frac{((0,802 \pm 0,004) \text{ V})^2}{4 \cdot (0,116 \pm 0,004) \Omega}$$

$$= (1,39 \pm 0,06) \text{ W}$$

und für die Reihenschaltung:

$$P_{max,r} = \frac{((1,553 \pm 0,009) \text{ V})^2}{4 \cdot (0,446 \pm 0,007) \Omega}$$

$$= (1,35 \pm 0,04) \text{ W}$$

Entsprechend den Gleichungen 23, 24 und 26 berechnen sich die anderen Parameter des Punktes maximaler Leistung. Sie sind in Tabelle 6 gegeben.

Tabelle 6: Arbeitsparameter der beiden Brennstoffzellen in Parallel- und Reihenschaltung, jeweils am Punkt maximaler Leistung.

Größe		Parallelschaltung	Reihenschaltung
Leistung	P_{max}	$(1,39 \pm 0,06) \text{ W}$	$(1,35 \pm 0,04) \text{ W}$
Stromstärke	I_{opt}	$(3,46 \pm 0,11) \text{ A}$	$(1,74 \pm 0,05) \text{ A}$
Spannung	U_{opt}	$(0,401 \pm 0,002) \text{ V}$	$(0,777 \pm 0,005) \text{ V}$
Lastwiderstand	$R_{L,opt}$	$(0,116 \pm 0,004) \Omega$	$(0,446 \pm 0,007) \Omega$

5.3.4 Volumenkorrektur

Im Blindversuch wurde innerhalb von 5 min ein Verlust von $(3 \pm 2) \text{ mL H}_2$ festgestellt. Korrigiert um diesen Wert ergibt sich für das Experiment mit dem Lastwiderstand von 2Ω ein H_2 -Verbrauch von

$$V(\text{H}_2; 0,31 \text{ A}; 0,76 \text{ V}) = (60 \pm 1) \text{ mL} - (45 \pm 1) \text{ mL} - (3 \pm 2) \text{ mL}$$

$$= (12 \pm 4) \text{ mL}$$

und für das Experiment mit $0,5 \Omega$ -Widerstand

$$V(\text{H}_2; 1,01 \text{ A}; 0,67 \text{ V}) = (61 \pm 1) \text{ mL} - (19 \pm 1) \text{ mL} - (3 \pm 2) \text{ mL}$$

$$= (39 \pm 4) \text{ mL}$$

5.3.5 Wirkungsgrade

Der FARADAY-Wirkungsgrad ergibt sich nach Gleichung 15

$$\eta_F = \frac{I \cdot t}{2F} \cdot \frac{R \cdot T}{p \cdot V(\text{H}_2)}$$
$$\eta_F(0,31 \text{ A}; 0,76 \text{ V}) = \frac{(0,31 \pm 0,01) \text{ A} \cdot 300 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 + 24,7) \text{ K}}{101325 \text{ Pa} \cdot (12 \pm 4) \text{ mL}}$$
$$= 0,98 \pm 0,27$$
$$\eta_F(1,01 \text{ A}; 0,67 \text{ V}) = \frac{(1,01 \pm 0,01) \text{ A} \cdot 300 \text{ s}}{2 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1}} \cdot \frac{8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot (273,15 + 24,7) \text{ K}}{101325 \text{ Pa} \cdot (39 \pm 4) \text{ mL}}$$
$$= 0,98 \pm 0,10$$

Entsprechend Gleichung 17 ergeben sich energetische Wirkungsgrade von

$$\eta_E = \eta_F \cdot \frac{-z \cdot F \cdot U}{\Delta_R H_m}$$
$$\eta_E(0,31 \text{ A}; 0,76 \text{ V}) = 0,98 \pm 0,27 \cdot \frac{-1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0,76 \pm 0,01) \text{ V}}{-143 \text{ kJ mol}^{-1}}$$
$$= 0,50 \pm 0,14$$
$$\eta_E(1,01 \text{ A}; 0,67 \text{ V}) = 0,98 \pm 0,10 \cdot \frac{-1 \cdot 96485 \text{ C mol}^{-1} \cdot (0,67 \pm 0,01) \text{ V}}{-143 \text{ kJ mol}^{-1}}$$
$$= 0,45 \pm 0,05$$

($z = 1$, da $\Delta_R H_m$ auf ein Elektron bezogen ist).

6 Fehlerquellen

In allen Experimenten wurden die gleichen Spannungs- und Strommessgeräte verwendet. Die Toleranzen sind nicht bekannt; es wird von einer Ungenauigkeit von ± 1 in der letzten angezeigten Stelle ausgegangen. Die Messungen erfolgten immer spannungsrichtig am interessierenden Bauelement. Da relativ hohe Ströme flossen, ist davon auszugehen, dass die gemessene Stromstärke durch die Anwesenheit des Spannungsmessgerätes nur unwesentlich beeinflusst wurde.

Ebenfalls nicht bekannt sind die Toleranzen des eingesetzten Regelwiderstandes. Da es aber im Versuch nicht darauf ankam, einen genau bekannten Widerstand einzustellen, resultiert hieraus kein Fehler in den Messungen.

In den Messungen mit dem Solarmodul wurde dieses mit einer Lampe bestrahlt. Hier wurden einerseits die Konstanz von Spektrum und Intensität der Lampe nicht überwacht, andererseits schien zwischendurch die Sonne durchs Fenster. Eine konstante Bestrahlung war nur bei der Untersuchung des Wirkungsgrades der Elektrolysezelle von Bedeutung. Da sich die am Amperemeter angezeigte Stromstärke während dieser Versuche nicht änderte, kann davon ausgegangen werden, dass diese Konstanz gegeben war.

Bei der Aufnahme der Kennlinie konnte aufgrund des Aufbaus keine gleichmäßige Ausleuchtung des Solarmoduls sichergestellt werden, wodurch sich ihre Form verändert haben könnte.

Die Messungen zu den Wirkungsgraden litten unter dem großen Fehler bei der Bestimmung der erzeugten Gasmengen. Besonders groß war hier der Volumenfehler, da aufgrund der Dicke der Elektrodenräume jede Einzelmessung mit einem Fehler von ± 1 mL (und damit teilweise $> \pm 10\%$) behaftet war. Temperaturfehler durch direkte Sonneneinstrahlung und Abweichungen vom Standarddruck fallen dagegen kaum ins Gewicht (siehe unten). Auch die bei den Zeitmessungen aufgetretenen Reaktionszeiten von etwa 1 s sind bei Gesamtzeiten von jeweils 5 min im Vergleich vernachlässigbar.

Die Gasvolumina wurden gemessen, indem die entstandenen Gase den Elektrolyten aus den Elektrodenräumen verdrängten. Da der überschüssige Elektrolyt über den Elektrodenräumen gesammelt wurde, konnte sich hier ein hydrostatischer Druck aufbauen, sodass mit steigender Gasmenge das Volumen unter zunehmendem Überdruck gemessen wurde. Die Wassersäule erreichte dabei Höhen von etwa 10 cm, was einem zusätzlichen Druck von

$$\begin{aligned} p_h &= \rho \cdot g \cdot h \\ &= 1000 \text{ kg m}^{-3} \cdot 9,81 \text{ m s}^{-2} \cdot 0,10 \text{ m} \\ &= 1,0 \text{ Pa} = 0,01 \text{ mbar} \end{aligned}$$

entspricht. Dieser war zwar während der Aufnahme einer Messreihe variabel, jedoch im Verhältnis zur unbekanntenen Abweichung des Umgebungsdrucks vom Standarddruck, die mit ± 20 mbar ($\pm 2\%$) angenommen werden kann, vernachlässigbar.

Die Brennstoffzelle wurde unter Last untersucht. Das sich bei der Reaktion bildende Wasser konnte einerseits die Elektroden zusetzen und dadurch zu einem Abfall der Zellspannung führen. Andererseits konnte es in die Membran eindringen und so über die verbesserte H^+ -Mobilität den Innenwiderstand verringern, beziehungsweise die Klemmspannung erhöhen. Aus diesem Grund wurden nicht alle Messungen bei den gleichen Bedingungen vorgenommen, was zu einem zunehmenden systematischen Fehler in den Daten einer Messreihe geführt haben könnte und auch die Vergleichbarkeit beider Messungen beeinträchtigt.

7 Zusammenfassung

Tabelle 7: Zusammenfassung der untersuchten Daten der Solarzelle.

$I(U)$ -Kennlinie		(Abbildung 2)
maximale Leistung*	P_{max}	$(1,07 \pm 0,05) \text{ W}$
zugehörige Spannung	U_{opt}	$(1,94 \pm 0,03) \text{ V}$
zugehörige Stromstärke	I_{opt}	$(0,55 \pm 0,02) \text{ A}$
Füllfaktor	FF	$0,72 \pm 0,05$

* bei einer Einstrahlungsintensität, die einen Kurzschlussstrom von 0,69 A verursachte

Tabelle 8: Zusammenfassung der untersuchten Daten der Elektrolysezelle.

$I(U)$ -Kennlinie		(Abbildung 4)
Überspannung	U_+	$(0,25 \pm 0,01) \text{ V}$
FARADAY-Wirkungsgrad	η_F	
bei 0,50 A	$\eta_F(0,50 \text{ A}; 1,56 \text{ V})$	$0,99 \pm 0,15$
bei 1,02 A	$\eta_F(1,02 \text{ A}; 1,65 \text{ V})$	$0,99 \pm 0,08$
Energetischer Wirkungsgrad	η_E	
bei 0,50 A	$\eta_E(0,50 \text{ A}; 1,56 \text{ V})$	$0,94 \pm 0,15$
bei 1,02 A	$\eta_E(1,02 \text{ A}; 1,65 \text{ V})$	$0,89 \pm 0,09$

Tabelle 9: Zusammenfassung der untersuchten Daten der Brennstoffzellen.

$U(I)$ -Kennlinien		(Abbildung 6)
$P(I)$ -Kennlinien		(Abbildung 7)
Innenwiderstand	R_i	
Parallelschaltung	$R_{i,p}$	$(0,116 \pm 0,004) \Omega$
Reihenschaltung	$R_{i,r}$	$(0,446 \pm 0,007) \Omega$
Einzelzelle	R_i	$(0,223 \pm 0,004) \Omega$
Maximale Leistung	P_{max}	
Parallelschaltung	$P_{max,p}$	$(1,39 \pm 0,06) \text{ W}$
Reihenschaltung	$P_{max,r}$	$(1,35 \pm 0,04) \text{ W}$
FARADAY-Wirkungsgrad	η_F	
mit 2Ω Last	$\eta_F(0,31 \text{ A}; 0,76 \text{ V})$	$0,98 \pm 0,27$
mit $0,5 \Omega$ Last	$\eta_F(1,01 \text{ A}; 0,67 \text{ V})$	$0,98 \pm 0,10$
Energetischer Wirkungsgrad	η_E	
mit 2Ω Last	$\eta_E(0,31 \text{ A}; 0,76 \text{ V})$	$0,50 \pm 0,14$
mit $0,5 \Omega$ Last	$\eta_E(1,01 \text{ A}; 0,67 \text{ V})$	$0,45 \pm 0,05$

8 Diskussion

8.1 Solarzelle

In der Kennlinie ist für niedrige Spannungen ein Strom knapp unterhalb des Kurzschlussstroms zu erkennen. Erst bei Spannungen nahe der Leerlaufspannung fällt die Stromstärke stark ab. Die Kennlinie weist damit die für eine Solarzelle erwartete Form auf (siehe auch Abschnitt 2.1.5).

Polykristalline Solarzellen haben typische Füllfaktoren von 0,75...0,85, amorphe liegen im Bereich 0,5...0,7. Der bestimmte Füllfaktor von $0,72 \pm 0,05$ liegt damit im Grenzbereich. Dem Aussehen des Moduls nach handelt es sich jedoch vermutlich um amorphe Zellen, für die dieser Füllfaktor vergleichsweise hoch ist.

8.2 Elektrolysezelle

8.2.1 Kennlinie

Die $I(U)$ -Kennlinie zeigt bis zu einer Spannung von 1,40 V keinen Stromfluss. Erst bei 1,43 V kommt es zu einem messbaren Strom (0,01 A), wobei der Anstieg in der Kennlinie zunächst relativ flach ist und über eine Krümmung bis hin zu einer Spannung von etwa 1,55 V in den linearen Verlauf übergeht. Ein bei hohen Spannungen liegender Sättigungsbereich, in dem sich der Strom asymptotisch dem Diffusionsgrenzstrom nähert, wurde nicht beobachtet. Hierzu wären wesentlich höhere Spannungen erforderlich gewesen.

Die Kennlinie ist eng mit der einer Brennstoffzelle verwandt (Abbildung 1). Da in einer Brennstoffzelle der umgekehrte Prozess abläuft, erscheint der Kurvenverlauf an einer Parallelen zur I -Achse gespiegelt. Die theoretischen Erklärungen sind jedoch dieselben. Insbesondere ist der nur schwache Anstieg des Stroms oberhalb von 1,40 V damit zu erklären, dass ein Stromfluss die Zelle aus dem Zustand des Gleichgewichts bringt. Aufgrund der Diffusionshemmung muss deshalb zunächst eine höhere Spannung aufgebracht werden, um die Elektrolyse bei den lokal abweichenden Konzentrationen mit der gegebenen Stromdichte aufrecht zu erhalten. Bei höheren Spannungen nimmt dann auch die Diffusionsgeschwindigkeit stärker zu und der Anstieg wird linear. Dem Erreichen des Kurzschlussstromes bei niedriger Spannung in der Brennstoffzelle entspricht in der Elektrolysezelle die Annäherung an den Diffusionsgrenzstrom bei sehr hohen Spannungen.

8.2.2 Verlauf der Elektrolyse

Die gemessenen Gasvolumina im Verlauf der Elektrolyse legen einen linearen Anstieg nahe. Wie erwartet wird doppelt so viel H_2 wie O_2 erzeugt und die Gasmenge verdoppelt sich bei Verdopplung der Stromstärke.

8.2.3 Wirkungsgrad

Die Berechnungen legen für beide Stromstärken einen FARADAY-Wirkungsgrad knapp unter dem theoretischen Wert von 1 nahe.

Der energetische Wirkungsgrad der Elektrolyse (bezogen auf die eingesetzte elektrische Energie) liegt dagegen (zumindest für die bei 1,02 A durchgeführte Elektrolyse sicher) unterhalb von 1, was hauptsächlich auf den Spannungswirkungsgrad (0,79 für die Elektrolyse mit 0,50 A; 0,75 für die mit 1,02 A) zurückzuführen ist. Dass der energetische Wirkungsgrad höher ist als der Spannungswirkungsgrad, ist darauf zurückzuführen, dass der ideale Wirkungsgrad (bezogen auf die eingesetzte elektrische Energie) entsprechend Abschnitt 2.3.13 mit 1,20 über 1 liegt.

8.3 Brennstoffzellen

8.3.1 $U(I)$ -Kennlinie

Sowohl Parallel- als auch Reihenschaltung der beiden Brennstoffzellen zeigen innerhalb des gemessenen Bereiches den erwarteten Verlauf (siehe Abbildung 1). Wie zu erwarten, ist die Leerlaufspannung in Reihenschaltung doppelt so hoch wie in Parallelschaltung und fällt aufgrund des viermal so hohen Innenwiderstands viermal so schnell ab. Gut zu erkennen ist außerdem der starke Abfall der Spannung (mit steigender Stromstärke) im Bereich niedriger Stromstärken.

8.3.2 $P(I)$ -Kennlinie

Für beide Kennlinien wurde etwa der gleiche Stromstärkenbereich aufgenommen. Beide Reihen werden durch das angepasste quadratische Polynom sehr gut beschrieben. Während jedoch bei der Parallelschaltung die Krümmung der $P(I)$ -Kurve gerade erst zu erkennen ist, zeigt sich diese bei der Reihenschaltung sehr deutlich. Dies ist darin begründet, dass in der Reihenschaltung Ruhespannung und Innenwiderstand größer sind, sodass der Punkt maximaler Leistung bei niedrigeren Stromstärken liegt. Aufgrund der größeren Ferne der Messdaten vom Punkt höchster Leistung in der Parallelschaltung ist auch der relative Fehler des quadratischen Koeffizienten R_i im Fit an die Werte der Parallelschaltung höher.

8.3.3 Vergleich von Parallel- und Reihenschaltung

In der Parallelschaltung der beiden Zellen verändert sich gegenüber der Einzelzelle die Ruhespannung nicht, da die Parallelschaltung nur die beiden Äquipotentialflächen verbindet. Anders sieht es in der Reihenschaltung aus, in der sich die Ruhespannung verdoppelt. Dies ist sowohl bei der Gleichgewichtszellspannung als auch bei der aus dem Arbeitsbereich extrapolierten Spannung U_0 zu beobachten. Unter Last bei gleicher Stromstärke gilt diese Relation dagegen nicht mehr, da der Innenwiderstand anders skaliert. Während im Falle der Reihenschaltung die Innenwiderstände formal in Reihe geschaltet sind und der Gesamtwiderstand damit doppelt so hoch ist wie der der Einzelzelle, sinkt der Innenwiderstand im Falle der Parallelschaltung auf die Hälfte (verdoppelte Leitfähigkeit), da sich bei

gleicher Stromstärke die leitende (Ober-)Fläche verdoppelt.

Die maximale Leistung des Brennstoffzellenaggregats ist sowohl in Parallel- als auch in Reihenschaltung innerhalb der Messgenauigkeit gleich. Dies ist typisch für den vorliegenden Fall zweier Spannungsquellen mit gleichem Innenwiderstand (kann aber auch erfüllt sein, wenn sich die Innenwiderstände wie die Quadrate der Spannungen verhalten). Da bei gleicher maximaler Leistung der Innenwiderstand in der Reihenschaltung viermal so groß und die Ruhespannung nur halb so groß ist, verschiebt sich der Punkt maximaler Leistung entsprechend auf die halbe Stromstärke.

8.3.4 Vergleich der Auswertungsmethoden

Die Daten für die extrapolierte Spannung U_0 und der Innenwiderstand R_i lassen sich sowohl durch linearen Fit an den Arbeitsbereich der Zellschaltungen als auch durch quadratischen Fit an die $P(I)$ -Charakteristik bestimmen. Der lineare Fit hat den Vorteil, dass beide Daten leichter grafisch aus dem Diagramm abgelesen werden können. Demgegenüber erlaubt der quadratische Fit, auch die bei niedrigen Stromstärken gemessenen Daten zu nutzen, da die Abweichungen der beobachteten Leistung aufgrund der niedrigen Stromstärke in diesem Bereich sehr gering sind und die Krümmung der Kurve ohnehin zu einer stärkeren Gewichtung der bei höheren Stromstärken gemessenen Werte führt. Insgesamt wurde deshalb dem quadratischen Fit der Vorzug gegeben.

8.3.5 Volumenkorrektur

Interessant ist, dass bei der Auswertung eine Korrektur des Volumens nötig war, obwohl in der Auswertung der Elektrolysezelle ein FARADAY-Wirkungsgrad nahe 1 festgestellt wurde. Hieraus lässt sich schließen, dass entweder die Brennstoffzellenanordnung nicht dicht war oder dass eine der Spezies (vermutlich H_2) durch die Membran diffundiert ist und so H_2 und O_2 verbraucht wurden.

Es wäre auch möglich, diese Abweichung mit dem Fehler des FARADAY-Wirkungsgrades der Elektrolysezelle zu erklären.

8.3.6 Wirkungsgrad

Nach Anwendung der Volumenkorrektur wurde für beide Lastwiderstände ein FARADAY-Wirkungsgrad von etwa 1 festgestellt, der jedoch mit einer hohen Unsicherheit behaftet ist.

Die aus dem Arbeitsbereich extrapolierte Spannung von 0,80 V pro Zelle liegt 0,43 V unter dem theoretisch möglichen Wert von 1,23 V. Diese Differenz ist wesentlich größer als die Überspannung von 0,25 V, die im Elektrolyseversuch beobachtet wurde. Dieser Unterschied rührt vermutlich daher, dass die Aktivierung in der Brennstoffzelle von der anderen Seite erfolgt als bei der Elektrolyse. Damit sind zwar die Reaktionsgrößen die gleichen, die Aktivierungsgrößen jedoch verschieden. Auch Unterschiede im Bau der Zellen können ein Grund für diesen Unterschied sein.

Der niedrige Spannungswirkungsgrad erklärt den niedrigen energetischen Wirkungsgrad, der mit 0,50 (auch im Fall niedriger Last) weit unter der thermodynamischen Grenze von 0,83 liegt.

Anhang: Originalmessdaten

PC II

Versuch 8
05.06.2014

Brennstoffzelle 2012

Teil 3.1 Parallelschaltung

Reihenschaltung

Lastwiderstand	Spannung an Brennstoffzelle	Strom I	U _{Brennstoffzelle}	I
offen	0,88V	0,00 A	1,76 V	0,00 A
100 Ω	0,86V	0,01 A	1,67 V	0,01 A
50 Ω	0,85V	0,02 A	1,63 V	0,03 A
20 Ω	0,83V	0,04 A	1,57 V	0,08 A
10 Ω	0,81V	0,08 A	1,52 V	0,15 A
5 Ω	0,79V	0,16 A	1,44 V	0,30 A
3 Ω	0,78V	0,22 A	1,39 V	0,40 A
2 Ω	0,77V	0,31 A	1,31 V	0,55 A
1,0 Ω	0,73V	0,61 A	1,12 V	0,95 A
0,5 Ω	0,68V	1,03 A	0,92 V	1,41 A
0,3 Ω	0,66V	1,24 A	0,84 V	1,61 A

Teil 3.2

Verlustmessung (Blindversuch)

Gasvolumina zu Beginn	: 49 mL H ₂ (41 mL O ₂)	24,7°C
nach 5 min	: 46 mL H ₂ (40 mL O ₂)	
Parallelschaltung (2 Ω Last)	Beginn : 60 mL H ₂ (46 mL O ₂)	0,76 V
	5 min : 45 mL H ₂ (39 mL O ₂)	0,31 A
Parallelschaltung (0,5 Ω Last)	Beginn : 60 ⁶¹ mL H ₂ (47 mL O ₂)	0,67 V
	5 min : 17 mL H ₂ (26 mL O ₂)	1,01 A
Reihenschaltung (2 Ω Last)	Beginn :	
	5 min :	
Reihenschaltung (0,5 Ω Last)	Beginn :	
	5 min :	

Teil 1:

Widerstand	Strom	Spannung (U-richtige Messung)
(Kurzschluss)	0,69 A	0,06 V
0,3 Ω	0,68 A	0,35 V
0,5 Ω	0,68 A	0,43 V
1,0 Ω	0,66 A	0,76 V
2 Ω	0,63 A	1,48 V
3 Ω	0,55 A	1,31 V
5 Ω	0,42 A	2,61 V
10 Ω	0,20 A	2,10 V
20 Ω	0,10 A	2,13 V
50 Ω	0,04 A	2,15 V
100 Ω	0,02 A	2,15 V
(offen)	-	2,16 V

PC II
 Versuch 8
 05.06.2017

2.1	Stromstärke	Spannung (Elektrolysezelle)
	1,06 A	1,65 V
	0,91 A	1,63 V
	0,80 A	1,61 V
	0,71 A	1,60 V
	0,59 A	1,58 V
	0,49 A	1,56 V
	0,40 A	1,55 V
	0,31 A	1,53 V
	0,20 A	1,50 V
	0,16 A	1,49 V
	0,11 A	1,48 V
	0,05 A	1,46 V
	0,03 A	1,44 V
	0,01 A	1,43 V
	0,00 A	1,40 V

2.2	Stromstärke: 0,50 A (1,56 V)	1,02 A (1,65 V)	24,7 °C
Zeit	Füllstand (H ₂)	(O ₂)	Füllstand H ₂ (O ₂)
0	0 ml	1 ml	0 ml 2 ml
1 min	4 ml	3 ml	8 ml 6 ml
2 min	8 ml	5 ml	16 ml 10 ml
3 min	11 ml	7 ml	23 ml 14 ml
4 min	15 ml	9 ml	31 ml 17 ml
5 min	19 ml	11 ml	39 ml 22 ml

5.6.2017
 C. Ege