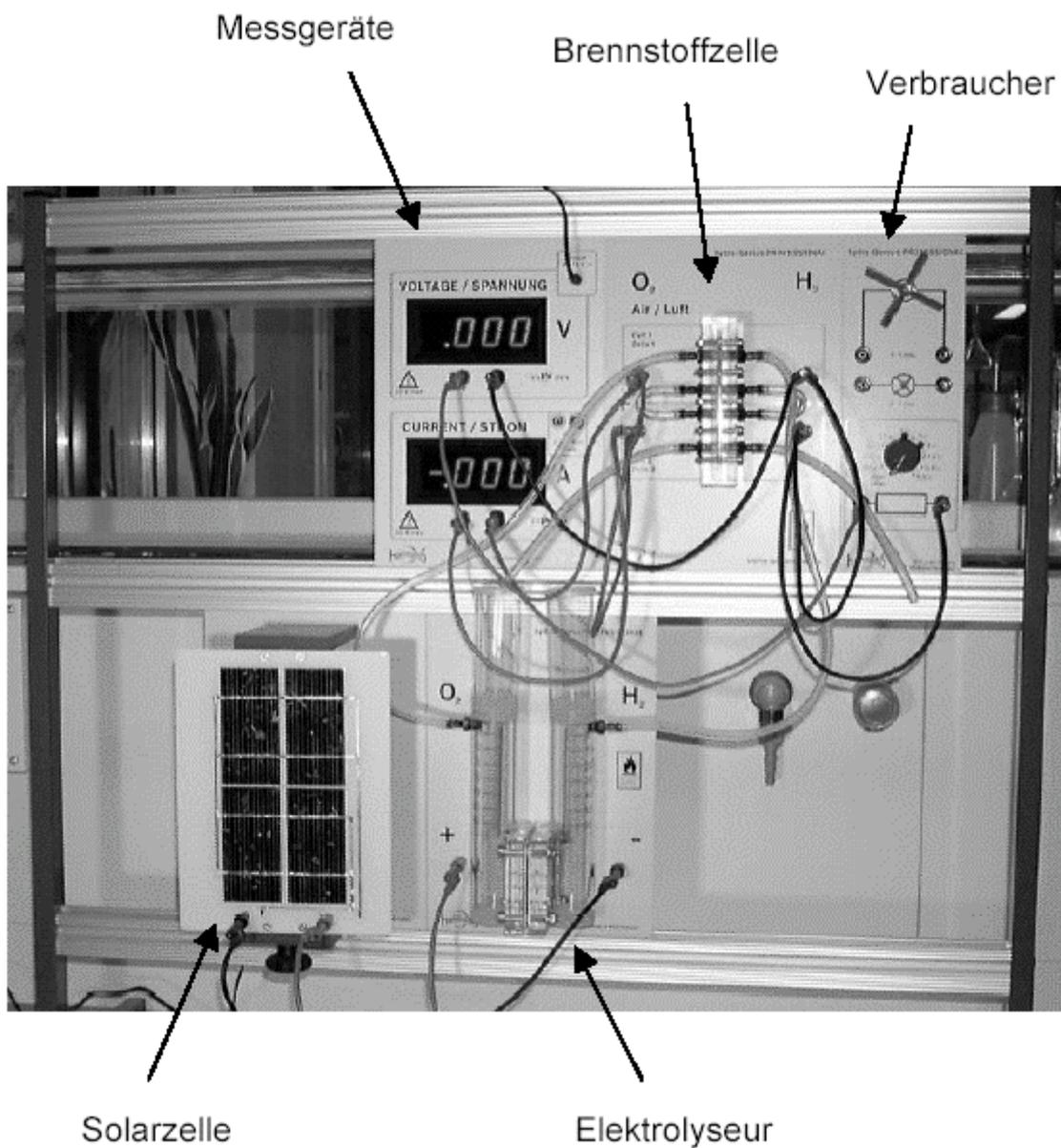


Elektrochemie

Brennstoffzelle

Versuchsziel:

In diesem Versuch wird die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Brennstoffzelle und einer Elektrolysezelle bestimmt. Die Elektrolysezelle wird ferner dazu verwendet, das Faradaysche Gesetz zu überprüfen. Des Weiteren soll der Wirkungsgrad der Brennstoffzelle ermittelt werden.



Technische Hinweise

- Alternativ zum Solarmodul und der Lampe können Sie auch eine Laborspannungsquelle benutzen.
- An den Elektrolyseur dürfen Spannungen über 1,8V nur kurzzeitig, Spannungen über 2 V gar nicht angelegt werden! Der Strom darf 4 A nie übersteigen! Der Pluspol der Spannungsquelle muß an den Pluspol des Elektrolyseurs angeschlossen werden!
- Der Mindestabstand Lampe - Solarmodul beträgt im Dauerbetrieb 30 cm! Der Abstand darf nur kurzzeitig auf minimal 20 cm verringert werden!
- Nur destilliertes oder deionisiertes Wasser in den Elektrolyseur einfüllen!
- An die trockene Membran des Elektrolyseurs darf keine Spannung angelegt werden, sie würde dadurch zerstört werden!
- Der Elektrolyseur darf im Betrieb nicht austrocknen!

Sicherheitshinweise

Folgende Sicherheitshinweise gelten für alle hier beschriebenen Versuche:

- Wasserstoff ist ein leichtentzündliches (F) Gas. Unbedingt offene Flammen in der Umgebung vermeiden!
- Sauerstoff wirkt brandfördernd (O). Zusammen mit Wasserstoff kann sich ein hochexplosives Knallgasgemisch bilden! Zündquellen fernhalten!
- Niemals Wasserstoff über trockene Platin-Elektroden leiten! Er entzündet sich sofort und kann in Verbindung mit Sauerstoff eine Knallgasexplosion auslösen.
- Lampe und Solarmodul werden im Betrieb heiß! Vorsicht beim Berühren!

Stichworte zur Vorbereitung

Faradaysche Gesetze, Nernstsche Gleichung, Hemmungen/Überspannungen, Elektrolysezelle, galvanische Zelle, Brennstoffzelle, Wirkungsgrade

Literatur

Carl H. Hamann, Wolf Vielstich; *Elektrochemie*; Wiley-VCH 1998

Gerd Wedler; *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, 4. Auflage, Wiley-VCH 1997

Peter W. Atkins; *Physikalische Chemie*, 3. Auflage, Wiley-VCH 2002

Theoretische Grundlagen

Elektrochemische Zellen, Faradaysche Gesetze

Bei einer Redox-Reaktion werden Elektronen von einem Reduktionsmittel auf ein Oxidationsmittel übertragen. Dieser Elektronenübergang stellt einen elektrischen Strom dar, der nachgewiesen (und genutzt) werden kann, wenn Reduktion und Oxidation räumlich voneinander getrennt ablaufen, beide Teilreaktionen aber elektrisch leitend verbunden sind. Solch ein System aus Elektroden, Elektrolytlösung und Redox-Komponenten wird als **elektrochemische Zelle** bezeichnet, die beiden räumlich getrennten Teilsysteme heißen **Halbzellen**. Der Stromkreis wird über eine Salzbrücke oder ein Diaphragma geschlossen. Eine elektrochemische Halbzelle besteht aus einer Elektrode, die sich in Kontakt mit einem Elektrolyten befindet. **Elektrolyte** (Ionenleiter) sind chemische Verbindungen, die im festen, flüssigen oder gelösten Zustand in Ionen dissoziiert sind. Die **Elektroden** bestehen aus einem Elektronenleiter (z.B. Metall, Kohlenstoff).

Bei Stromfluß finden an den Phasengrenzen Elektrolyt - Elektrode mit der Elektronenaufnahme und -abgabe verbundene chemische Reaktionen statt. Die Elektrode, an der die Oxidation stattfindet (Elektronen aus der Elektrolytlösung austreten), wird **Anode** genannt, die andere, an der ein Stoff reduziert wird (Elektronen in die Elektrolytlösung eintreten), heißt **Kathode**. Bei galvanischen Elementen ist die negative Elektrode die Anode und die positive Elektrode die Kathode, bei Elektrolysezellen ist es umgekehrt.

Eine elektrochemische Zelle, an deren Elektroden Reaktionen freiwillig unter Stromlieferung ablaufen, wird als **galvanisches Element** bezeichnet. Eine elektrochemische Zelle an deren Elektroden eine Reaktion mit Hilfe einer äußeren Stromquelle in ihre nicht freiwillig verfolgte Richtung gezwungen wird, ist eine **Elektrolysezelle**.

Eine galvanische Zelle kann eine primäre, eine sekundäre oder eine Brennstoffzelle sein. In eine **primäre Zelle** (Batterie) wurden die Reaktanten bei der Herstellung eingebaut. Eine **sekundäre Zelle** (Akku) muß zunächst aufgeladen werden, indem sie als elektrolytische Zelle geschaltet wird, bevor die Reaktanten für den umgekehrten, spontan ablaufenden Prozess bereit sind. In einer **Brennstoffzelle** werden die Reaktanten kontinuierlich zugeführt, während die Zelle Strom produziert.

1. Faradaysches Gesetz:

Die abgeschiedene Stoffmasse m ist proportional zur durchgeflossenen Ladung Q :

$$m \sim Q = I \cdot t \quad (1)$$

2. Faradaysches Gesetz:

Die durch gleiche Elektrizitätsmengen aus verschiedenen Stoffen abgeschiedenen Massen m verhalten sich wie die Quotienten der molaren Massen M und der Ladungszahlen z der Zellreaktion (d.h. die Zahl der bei einem Formelumsatz umgesetzten Elektronen):

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1/z_1}{M_2/z_2} \quad (I \cdot t = \text{const.}) \quad (2)$$

Zusammengefaßt ergibt sich:

$$Q = \frac{m}{M} \cdot z \cdot N_A \cdot e_0 \quad (3)$$

Mit der Faraday-Konstante $F = N_A \cdot e_0 = 96487C / \text{mol}$ gilt

$$Q = z \cdot n \cdot F \quad (4)$$

Thermodynamik und EMK

Die **Gleichgewichtszellspannung** E_0 - auch als elektromotorische Kraft, **EMK**, bezeichnet - ist die (positive) Potenzialdifferenz zwischen den Elektroden einer elektrochemischen Zelle im *stromlosen Gleichgewichtszustand* $E_0 = \Delta\varphi(I = 0)$. In diesem Fall liefert die Zelle die maximale elektrische Arbeit $W_{el} = zFE_0$, welche dem Betrag nach gleich der reversiblen Reaktionsarbeit, der Freien Enthalpie, ist:

$$-\Delta G = W_{el} = zFE_0 \quad (5)$$

Im Nichtgleichgewichtszustand ist die Klemmenspannung $E_{Kl} \neq E_0$:

$E_{Kl} < E_0$ bedeutet einen Stromfluss im Sinne eines galvanischen Elementes

$E_{Kl} > E_0$ bedeutet einen Stromfluss im Sinne einer Elektrolysezelle

Für die Freie Enthalpie gilt:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (6)$$

ΔG^0 ... Freie Standard-Reaktionsenthalpie, R ... Gaskonstante, T ... Temperatur, a_i ... Aktivität der Komponente i , ν_i ... stöchiometrischer Faktor der Komponente i

Aus Gl. (5) und Gl. (6) ergibt sich die **Nernstsche Gleichung**:

$$E_0 = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \prod_i a_i^{\nu_i} \quad (7)$$

mit $\Delta G^0 = -zFE^0$ und E^0 ... Standardpotenzial (8)

Das elektrochemische Potenzial einer Halbzelle kann nicht absolut gemessen werden. Um dennoch die Potenziale verschiedener Redoxpaare miteinander vergleichen zu können, wurde das Potenzial der Wasserstoffhalbzelle unter Standardbedingungen ($a_{H^+} = 1$, $p_{H_2} = 1013 \text{ hPa}$) willkürlich gleich Null gesetzt und die Einzelpotenziale aller anderen Redoxpaare gegen diese Vergleichselektrode gemessen.

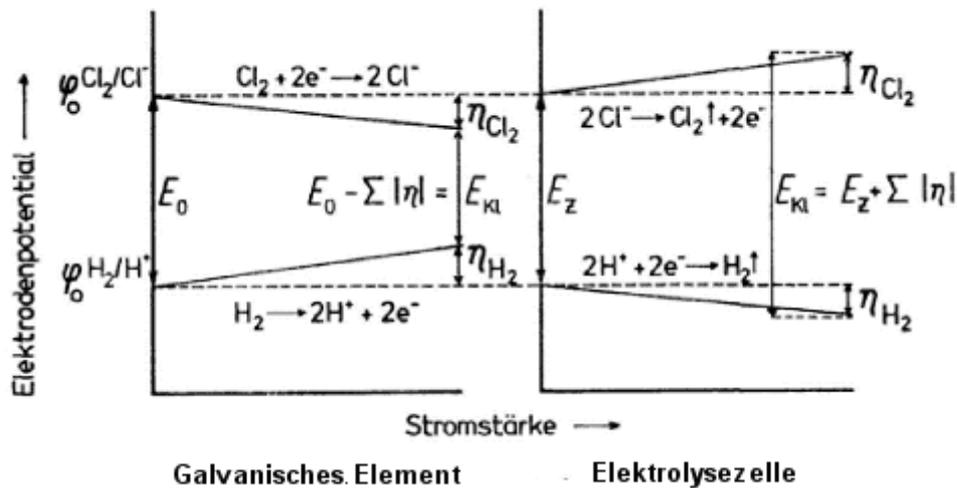
Halbzelle	Elektrodenreaktion	Standardpotenzial φ [V]
K / K ⁺	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2,924
Pt / H ₂ / H ⁺	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
Pt / O ₂ , H ⁺	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	+ 1,229
Pt / Cl ₂ , Cl ⁻	$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1,37
Au / Au ⁺	$Au^+ + e^- \rightleftharpoons Au$	+0,7996

Standardpotenziale einiger Halbzellen

Elektrodenkinetik

Fließt ein Strom durch eine elektrochemische Zelle, so weicht die Klemmenspannung von der Gleichgewichtszellspannung ab ($E_{Kl} \neq E_0$, s.o.). Ursache hierfür sind ein ohmscher Spannungsabfall $U = R_i \cdot I$ aufgrund des Innenwiderstandes R_i der Zelle sowie Über-

spannungen $\sum \eta$.



Überspannungen η und Klemmspannung E_{Kl} eines Galvanischen Elements

Dabei gilt:

Galvanisches Element:
$$E_{Kl} = E_0 - \sum \eta - R_i \cdot I = R_a \cdot I$$

Elektrolysezelle:
$$E_{Kl} = E_0 + \sum \eta + R_i \cdot I$$

Die Spannungsdifferenz zwischen stromloser und stromdurchflossener Zelle wird auch als **Zellpolarisation** bezeichnet. Dementsprechend heißen Zellen mit $E_{Kl} \neq E_0$ polarisierbar und Zellen mit $E_{Kl} = E_0$ unpolarisierbar.

Die Überspannung beruht auf **kinetischen Hemmungen**, die aufgrund des mit dem Stromfluss verbundenen Stofftransports und -umsatzes auftreten. Sie hängt nichtlinear von der Stromstärke ab. Bei der Elektrolysezelle stellt die Überspannung die Kraft dar, mit der die kinetischen Hemmungen überwunden werden. Die Größe der Überspannungen ist abhängig vom Reaktanten, dem Elektrodenmaterial, der Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche, der Art und Konzentration des Elektrolyten und der Temperatur.

Man unterscheidet verschiedene Arten kinetischer Hemmungen, die zu Überspannungen führen: Durchtrittshemmung, Diffusionshemmung, Reaktionshemmung und Kristallisationshemmung.

Durchtrittshemmung: Sie bedingt den (unterschiedlich) langsamen Austausch der Ladungen an den Phasengrenzen Elektrode /Elektrolyt, z. B. $2H_{ad}^{+2e^-} \rightarrow 2H_{ad}$ und führt zum Aufbau einer Potentialdifferenz so wie zur Polarisation der Elektroden. Die Ursache liegt in einer relativ hohen Aktivierungsenergie der Durchtrittsreaktion.

Diffusionshemmung: Sie resultiert aus einer nicht ausreichenden Geschwindigkeit der Ladungsträger auf ihrem Weg zur Elektrode. Zum einen baut dadurch sich in der Grenzschicht um die Elektrode ein Konzentrationsgradient auf, da der Stoffumsatz hier schneller ist als der Stofftransport zur Elektrodenoberfläche. Zum anderen ist die konzentrationsgetriebene Diffusion und/oder die E-Feld-getriebene Migration der „Ionenwolke“ der Ladungsträger im Strom der Gegenionen nicht ungehindert.

Reaktionshemmung: Der Durchtrittsreaktion können homogene oder heterogene chemische Reaktionen vor- oder nachgelagert sein. Bei der H_2 -Entwicklung aus einer Säurelösung können das folgende Schritte sein: $HA \rightarrow H_{aq, solv}^{-A^-} \rightarrow H_{ad}^+$ vor, bzw. $2H_{ad} \rightarrow H_{2, ad} \rightarrow H_{2, aq}$ nach

dem Durchtritt. Ist ein solcher Teilschritt gehemmt, kommt es in der Nähe der Elektroden-grenzfläche zu einer Verarmung oder Anreicherung von Ladungsträgern und damit zur Hemmung des Gesamtprozesses.

Da sowohl Diffusions- als auch Reaktionshemmung durch Konzentrationsunterschiede bedingt sind, faßt man sie auch unter dem Begriff **Konzentrationshemmung** zusammen.

Kristallisationshemmung: Ein Teilchen aus der Gas- oder Lösungsphase gelangt nur selten direkt an seinen endgültigen Platz auf der Elektrodenoberfläche. Viel wahrscheinlicher adsorbiert es zunächst an einem ungünstigen Platz und gelangt dann durch Oberflächendiffusion an seine endgültige Einbau- oder Reaktionsposition. Insbesondere bei Metallabscheidungen können Kristallisationskeime nötig sein oder es kann zu einer Deckschichtbildung kommen. Diese Vorgänge können eine Hemmung der Gesamtreaktion darstellen.

Elektrolyse, Wasserelektrolyse

Elektrolyse ist die elektrochemische Zerlegung einer Substanz durch Stromzufuhr. Dabei wird elektrische Energie direkt in chemische Energie umgewandelt. Für einen deutlichen Anstieg des Stromes durch die Elektrolysezelle muß die Klemmenspannung einen bestimmten Betrag überschreiten, die sog. **Zersetzungsspannung**. Diese ist mitunter wesentlich größer als die nach der Nernstschen Gleichung berechnete Gleichgewichtszellspannung

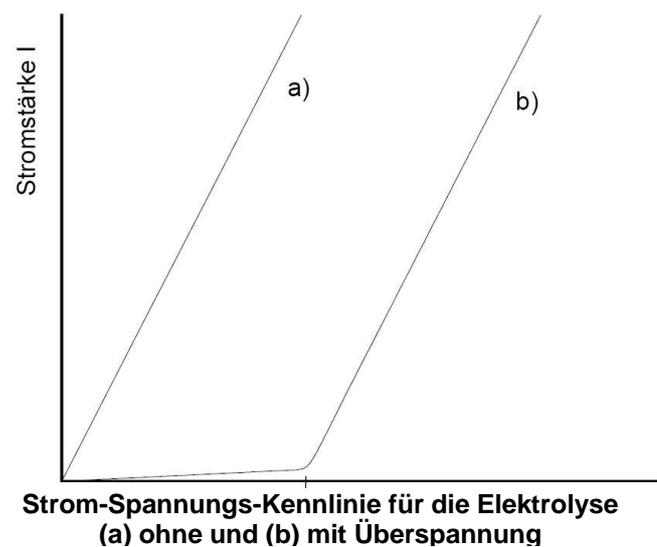
$$(E_z = E_0 + \sum \eta).$$

Technisch wird die Potenzialdifferenz zwischen der EMK und dem Potenzial beim Einsetzen eines „deutlichen“ Stroms bei der Elektrolyse auch als Aktivierungsüberspannung bezeichnet.

Die Sauerstoffüberspannung an Pt beträgt ca. 300 mV (an anderen Elektroden bis zu 700 mV), daher stören Chloride. $\varphi(\text{Pt} / \text{O}_2, \text{H}^+) = 1,229 \text{ V}$, $\varphi(\text{Pt} / \text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = 1,37 \text{ V}$. Es kommt bei der Elektrolyse von Chloridionen-haltigem Wasser zunächst zur Entwicklung Cl_2 -Gas (welches gesundheits-schädlich und korrosiv ist).

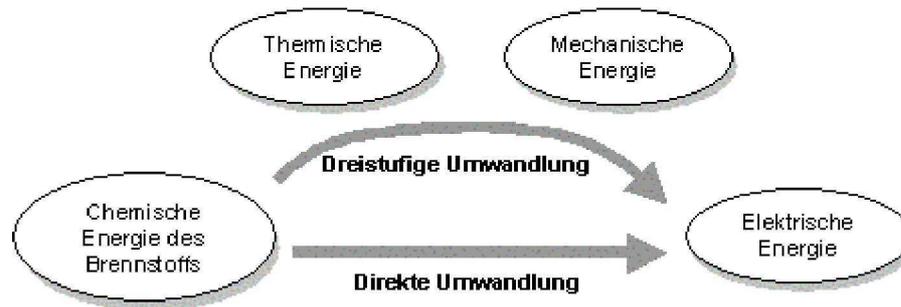
Wasserstoff hat an Pt nahezu keine Überspannung.

Gesamtreaktion der Wasserelektrolyse:



	alkalisch	sauer
Anode (+) Oxidation	$2\text{OH}^- \Leftrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^-$ $E^\circ = 0.401 \text{ V}$	$\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$ $E^\circ = 1.229 \text{ V}$
Kathode (-) Reduktion	$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \Leftrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ $E^\circ = -0.828 \text{ V}$	$2\text{H}^+ + 2e^- \Leftrightarrow \text{H}_2$ $E^\circ = 0 \text{ V}$

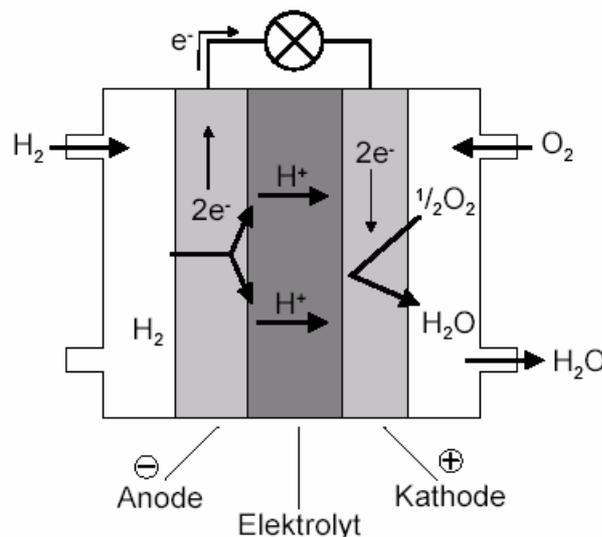
Brennstoffzellen (BZ)



Vergleich Brennstoffzelle - Konventionelle Stromerzeugung

Das Grundprinzip einer Brennstoffzelle (engl.: fuel cell, FC) ist die direkte Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie. Die Brennstoffzelle ist ein galvanisches Element, dem die Reaktanten kontinuierlich von außen zugeführt werden, während die Zelle Strom produziert (vgl. Akku, Batterie).

Die Gesamtreaktion ist im Praktikumsversuch die Knallgasreaktion. Der Wasserstoff wird in vielen technischen Anwendungen durch einen direkt voran gelagerten Reformingprozess aus organischen Ausgangsstoffen erzeugt, da sich diese leichter handhaben lassen als Wasserstoff. An der negativen Anode wird Wasserstoff oxidiert, an der positiven Kathode Sauerstoff reduziert.



Schematischer Aufbau einer Brennstoffzelle

Gesamtreaktion der Wasserelektrolyse:



Der technische Nachteil dieser kleinen Spannung kann durch Reihenschaltung mehrerer Zellen ausgeglichen werden.

	alkalisch	sauer
Kathode (+) Reduktion	$\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \Leftrightarrow 2OH^-$ $E^\circ = 0.401 \text{ V}$	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \Leftrightarrow H_2O$ $E^\circ = 1.229 \text{ V}$
Anode (-)	$H_2 + 2OH^- \Leftrightarrow 2H_2O + 2e^-$	$H_2 \Leftrightarrow 2H^+ + 2e^-$

Oxidation	$E^\circ = -0.828 \text{ V}$	$E^\circ = 0 \text{ V}$
-----------	------------------------------	-------------------------

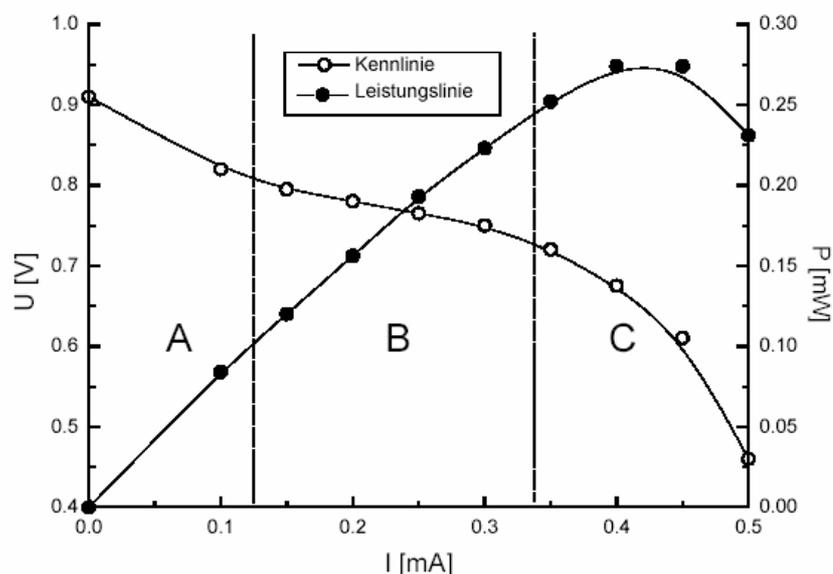
Für den Praktikumsversuch wird eine PEMFC (proton exchange membran fuel cell) verwendet. Die Elektroden bestehen aus einem Kohlenstoffgewebe mit kleinen Pt-Partikeln als Katalysator.

Ihr Elektrolyt ist eine protonenleitende Membran (Nafion®), die für Elektronen einen Isolator darstellt (vgl. Salzbrücke). Die Nafion-Membran ist hydrophil, in dünner Folie kationenpermeabel, widerstandsfähig gegen Säuren, Laugen und Hitze. Die Membran muß feucht gehalten werden, da ihre Protonenleitfähigkeit proportional zum Wassergehalt steigt. Andererseits darf die Zelle nicht zu feucht sein, da dann flüssiges Wasser die Kanäle für den Gastransport blockieren kann.

Kennlinie einer Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sollen elektrische Arbeit $W_{el} = U \cdot I \cdot t$ liefern. Da Brennstoffzellen im Idealfall eine Konstantspannungsquelle ($R_i < R_a$) darstellen, lässt sich die Qualität der Zellen am einfachsten durch Vergleich der tatsächlichen Spannungs-Strom-Kurve mit dem Idealfall - kein Spannungsabfall - feststellen. Bedingt durch die Überspannungen wird sich $E_{KL}(I=0) \approx 0,9\text{V} \dots 1\text{V}$ einstellen.

Die **U-I-Kennlinie** einer BZ kann in drei Bereiche unterteilt werden. Bei kleinen Stromdichten (Bereich A) fällt die Spannung zunächst stark ab. Dieser deutliche Spannungsabfall ist für Brennstoffzellen charakteristisch. Mit weiter zunehmender Belastung ändert sich die Spannung nur wenig (Bereich B). Es besteht ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen Strom und Spannung, wofür hauptsächlich der innere Widerstand der BZ verantwortlich ist. Bei hohen Stromdichten wird die Reaktionskinetik durch Diffusionsvorgänge begrenzt (Diffusionsüberspannung) und die Zellspannung fällt schnell ab.



Typische Strom-Spannungs-Kennlinie und Leistungskurve einer BZ

Die Kennlinie einer gut funktionierenden Brennstoffzelle sollte folgende Kriterien erfüllen:

- Die Ruhespannung liegt nahe der berechneten EMK (beim Wasserstoff/Sauerstoff-Element ist die theoretische EMK 1,23 V).
- Der Spannungsabfall (A) zum Betriebsbereich (B) ist gering
- Der Betriebsbereich (B) erstreckt sich über einen großen Stromstärkebereich, und die Spannung fällt dabei nur geringfügig ab.

Die **Leistungskurve** ($P = U \cdot I$) der BZ steigt mit der Zunahme des Stroms zunächst stärker, dann schwächer an, erreicht ein Maximum und fällt danach steiler ab. Das Leistungsmaximum der Zelle liegt im Bereich C, in dem die Zelle nicht mehr belastet werden kann, da die Zellspan-

nung zu stark absinkt. Deshalb werden Brennstoffzellen unterhalb ihrer Maximalleistung betrieben.

Wirkungsgrad der BZ

Für Brennstoffzellen werden verschiedene Wirkungsgrade angegeben.

In einer idealen Brennstoffzelle würde die Reaktionsenthalpie komplett in elektrische Energie umgewandelt werden. Folglich ist der **thermodynamische Wirkungsgrad** einer BZ gegeben durch:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (9)$$

Der thermodynamische Wirkungsgrad kann je nach Vorzeichen der Reaktionsentropie auch größer als 1 sein. Der (positive) Term $T\Delta S$ steht für die Wärmeverluste und vermindert den Wirkungsgrad.

Für reale BZ lässt sich der thermodynamische Wirkungsgrad nicht erreichen, da durch die diversen Spannungsverluste nur eine geringere Spannung zur Verfügung steht. Ein Maß für die Qualität einer Brennstoffzelle ist der **elektrochemische Wirkungsgrad**

$$\eta_{el} = \frac{E_{KI}(I=0)}{E_0} \quad (10)$$

Hier werden Verluste durch die Überspannungen berücksichtigt.

Der **technische Wirkungsgrad** oder **Energiewirkungsgrad** ist als das Produkt des thermodynamischen und des elektrochemischen Wirkungsgrades definiert und gibt das Verhältnis von elektrischer und chemischer Energie an:

$$\eta_{tech} = \frac{E_{el}}{E_{chem}} = \frac{-zFE_{KL}}{\Delta H} = \eta_{th} \cdot \eta_{el} \quad (11)$$

Der **Faraday-Wirkungsgrad** (auch Umsatzwirkungsgrad genannt) ist definiert als

$$\eta_f = \frac{I}{I_0} = \frac{V_{umgesetzt}}{V_{zugeführt}} \quad \text{mit} \quad V_{umgesetzt} = V_m \cdot \frac{Q}{zF} \quad (12)$$

Dabei ist I der gemessene Strom und I_0 der theoretisch zu erwartende Strom. Für den Fall des Knallgas-elementes kann man den Strom ersetzen durch das tatsächlich verbrauchte Wasserstoffvolumen $V_{H, umgesetzt}$ und das zugeführte Wasserstoffvolumen

$V_{H, zugeführt}$.

Der **Gesamt-Wirkungsgrad** ergibt sich als Produkt des Energie- und Faraday-Wirkungsgrad:

$$\eta_{gesamt} = \eta_{tech} \cdot \eta_f \quad (13)$$

Versuchsanleitungen

Vorbereitung und Wartung des Elektrolyseurs

Der Elektrolyseur wird in trockenem Zustand gelagert. Die folglich eingetrocknete Membran muss gewässert werden, damit sie wieder funktionstüchtig wird. Füllen Sie dazu den Elektrolyseur mindestens bis zur 60 ml-Marke mit destilliertem Wasser und lassen Sie ihn einige Zeit - nach einer längeren Betriebspause am besten über Nacht - stehen. Wechseln Sie anschließend das Wasser.

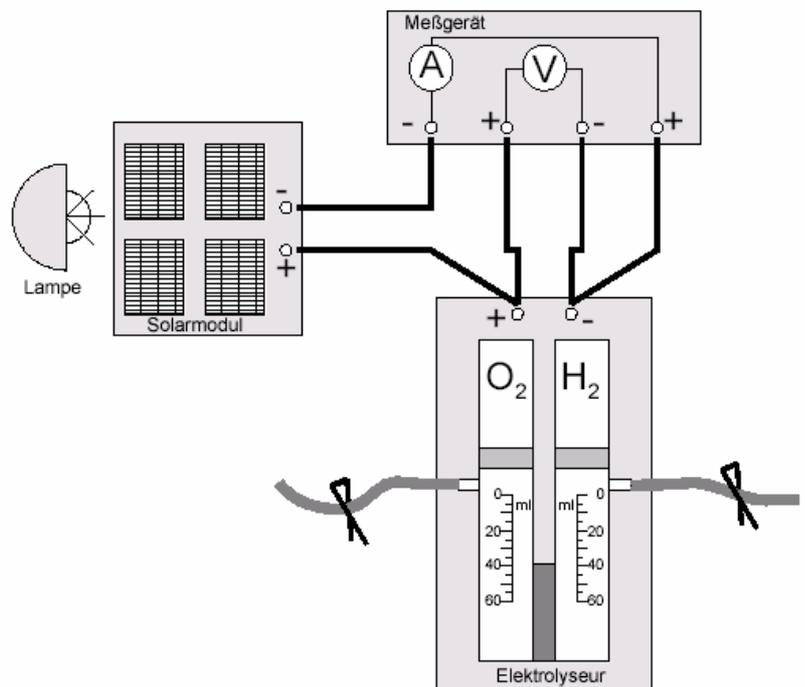
Versuch 1: Zersetzungsspannung von Wasser

Material:

Elektrolyseur, Strom- und Spannungsmessgerät, 2 Schlauchklemmen, 5 Kabel, destilliertes Wasser, Solarmodul und Lampe oder Laborspannungsquelle

Durchführung:

1. Füllen Sie beide Zylinder des Elektrolyseurs bis zur Nullmarke mit destilliertem Wasser.
2. Verbinden Sie die einzelnen Geräte der Apparatur
3. Messen Sie die Spannung bei verschiedenen Stromstärken. Bei Verwendung des Solarmoduls können Sie den Strom durch Variation des Bestrahlungswinkels und/oder des Abstandes Lampe - Solarmodul ändern. Stellen Sie 20 unterschiedliche Stromwerte zwischen 0 und 800 mA ein und messen Sie jeweils die Spannung am Elektrolyseur. Notieren Sie sich auch Ihre Beobachtung der Gasentwicklung.



Auswertung:

1. Zeichnen Sie die Strom-Spannungs-Kennlinie des Elektrolyseurs.
2. Interpretieren Sie die Kennlinie und bestimmen Sie die Zersetzungsspannung von Wasser.
3. Vergleichen Sie Ihren Wert mit dem Literaturwert.
4. Vor der Verwendung von Meerwasser (Gehalt an Kochsalz (NaCl) ~ 2,5 %) zur photovoltaischen Elektrolyse muß das Wasser technisch relativ aufwendig entsalzt werden. Warum? Welche Stoffe werden anderenfalls an der Kathode und Anode freigesetzt?

Versuch 2: Faradaysche Gesetze

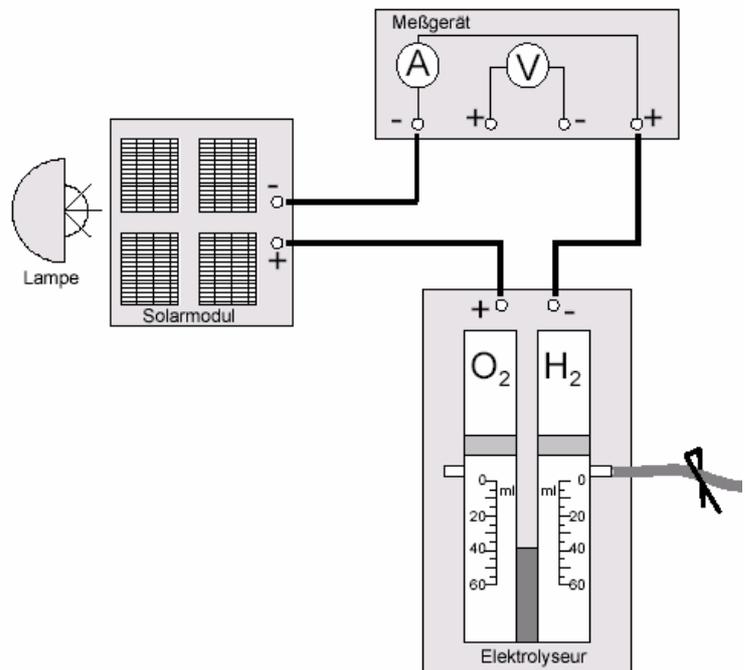
Material:

Elektrolyseur, Strommessgerät, 1 Schlauchklemme, 3 Kabel, destilliertes Wasser, Solarmodul und Lampe oder Laborspannungsquelle, Stoppuhr

Durchführung

Teil 1: Zeitabhängigkeit

1. Füllen Sie die beiden Zylinder des Elektrolyseurs bis zur Nullmarke mit destilliertem Wasser auf.
2. Verbinden Sie die einzelnen Geräte der Apparatur.
3. Stellen Sie einen konstanten Strom von 700 - 800 mA ein und notieren Sie den eingestellten Wert. Unterbrechen Sie die elektrische Verbindung und verschließen Sie den Schlauch am Wasserstoffzylinder mit der Schlauchklemme.



4. Stellen Sie die elektrische Verbindung wieder her und messen Sie in 30s-Schritten das entstandene Wasserstoffvolumen. Nehmen Sie 12 Werte auf.

Teil 2: Stromabhängigkeit

6. Lassen Sie den Wasserstoff anschließend entweichen. Füllen Sie, falls notwendig, beide Zylinder des Elektrolyseurs wieder bis zur Nullmarke mit destilliertem Wasser auf.
7. Stellen Sie einen Strom von ca. 200 mA ein. Unterbrechen Sie die elektrische Verbindung und verschließen Sie den Schlauch am Wasserstoffzylinder mit der Schlauchklemme.
8. Stellen Sie die elektrische Verbindung wieder her und messen Sie das entstandene Wasserstoffvolumen nach 180s.
9. Wiederholen Sie die Schritte 6 - 8 für unterschiedliche Ströme (300 bis 700 mA, in 100 mA-Schritten)

Auswertung:

1. Stellen Sie $V(\text{H}_2)$ sowohl als Funktion der Zeit als auch als Funktion der Stromstärke grafisch dar.
2. Welcher Zusammenhang besteht zwischen $V(\text{H}_2)$ und der transportierten Ladung?
3. Bestimmen Sie aus ihren Messungen die Faraday-Konstante und die Avogadro-Konstante. Verwenden Sie dazu folgende Werte: $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$, $V_m(\text{H}_2) = 24 \text{ l}$ (bei 20°C und 1013 hPa)
4. Vergleichen Sie die von Ihnen ermittelten Konstanten mit den Literaturwerten.

Vorbereitung und Wartung der Brennstoffzelle

Für die Brennstoffzelle ist, ebenso wie für den Elektrolyseur, ein regelmäßiger Betrieb vorteilhaft, da die Membran der Brennstoffzelle bei längeren Betriebspausen (> 4 Wochen) ebenfalls austrocknen kann.

Falls die Brennstoffzelle nach einer längeren Betriebspause auch nach 10 Minuten Betrieb nicht ausreichend Strom liefert, geben Sie einige Tropfen destilliertes Wasser in den Sauerstoffeinlass der Brennstoffzelle. Um bei den folgenden Experimenten übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen, sollte die Brennstoffzelle vor Beginn der Messungen einige Zeit in Betrieb sein.

Bei längerem Betrieb kommt es zu überschüssigem Wasser in der Brennstoffzelle. Dieses kann von Zeit zu Zeit durch die Gasstutzen ausgeschüttet werden.

Versuch 3: Kennlinie und Leistungskurve der Brennstoffzelle in Parallel- und Reihenschaltung

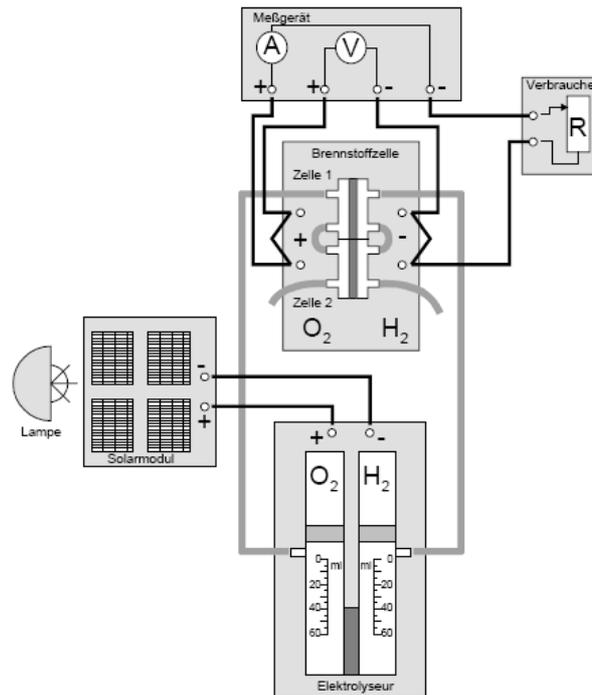
Material:

2 Brennstoffzellen, Elektrolyseur, Strom- und Spannungsmessgerät, Verbrauchermodul, 2 Schlauchklemmen, 9 Kabel, destilliertes Wasser, Solarmodul und Lampe oder Laborspannungsquelle

Durchführung

Teil 1: Vorbereitung

1. Füllen Sie beide Zylinder des Elektrolyseurs bis zur Nullmarke mit destilliertem Wasser.
2. Verbinden Sie die einzelnen Geräte der Apparatur gemäß den Abbildungen.
3. Stellen Sie den Messwiderstand (Wahlschalter des Verbrauchermoduls) auf „offen“.
4. Stellen Sie am Elektrolyseur einen konstanten Strom zwischen 700 und 900 mA ein (Labornetzgerät: bis 1,8V, s.o.). Sie sollten jetzt eine deutliche Gasentwicklung beobachten.
5. Spülen Sie das gesamte System (Elektrolyseur, Brennstoffzelle, Schläuche) für 5 Minuten mit den erzeugten Gasen. Stellen Sie anschließend den Messwiderstand für 3 Minuten auf 2Ω . Sie sollten jetzt einen Strom von ca. 350 mA und eine Spannung von ungefähr 0,75 V messen. Stellen Sie den Wahlschalter danach wieder auf „offen“
6. Verschließen Sie die kurzen Schläuche an den Auslassöffnungen der Brennstoffzelle mit den Schlauchklemmen.
7. Unterbrechen Sie die Stromversorgung des Elektrolyseurs, wenn Sie 60 ml Wasserstoff erzeugt haben.



Parallelschaltung der Brennstoffzellen

Teil 2: Messung in Parallelschaltung

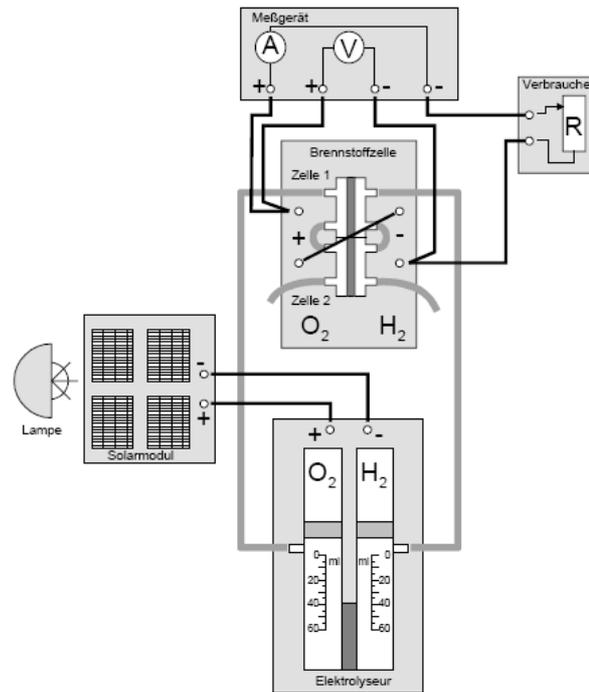
8. Messen Sie die Kennlinie der beiden Brennstoffzellen in Parallelschaltung durch Variation des Messwiderstandes: Beginnen Sie mit „offen“ und gehen Sie dann (im Uhrzeigersinn drehend) zu kleineren Widerständen. Lesen Sie nach einer Wartezeit von jeweils 30 Sekunden die Werte für Strom und Spannung ab.
9. Stellen Sie anschließend den Widerstand wieder auf „offen“. Sollte im Elektrolyseur noch H_2 und O_2 enthalten sein, kann dies in Teil 3 verwendet werden.

Teil 3: Vorbereitung

10. Schalten Sie die beiden Brennstoffzellen in Reihe
11. Füllen Sie die Gasspeicher wieder auf, entsprechend der Schritte 4. bis 7.

Teil 4: Messung in Reihenschaltung

12. Messen Sie die Kennlinie der beiden Brennstoffzellen in Reihenschaltung durch Variation des Messwiderstandes: Beginnen Sie mit „offen“ und gehen Sie dann (im Uhrzeigersinn drehend) zu kleineren Widerständen. Lesen Sie nach einer Wartezeit von jeweils 30 Sekunden die Werte für Strom und Spannung ab.



Reihenschaltung der Brennstoffzellen

Auswertung:

1. Zeichnen Sie die Strom-Spannungs-Kennlinie der Brennstoffzelle in Parallel- und Reihenschaltung.
2. Interpretieren Sie die Kennlinien.
3. Berechnen Sie die Leistungen für Parallel- und Reihenschaltung und tragen Sie diese gegen die Stromstärke auf.
4. Interpretieren Sie die Leistungskurven.

Versuch 4: Wirkungsgrad der Brennstoffzelle**Material:**

2 Brennstoffzellen, Elektrolyseur, Strom- und Spannungsmessgerät, Verbrauchermodul, 2 Schlauchklemmen, 9 Kabel, destilliertes Wasser, Solarmodul und Lampe oder Laborspannungsquelle

Durchführung**Teil 1: Vorbereitung**

1. Verbinden Sie die einzelnen Geräte der Apparatur wie beim Versuch „Parallelschaltung“
2. Stellen Sie den Wahlschalter des Verbrauchermoduls auf "offen".
3. Füllen Sie die Gasspeicher wieder auf, entsprechend der Schritte 4. bis 7. des Versuches 3.

Teil 2: Bestimmung der Leckrate

4. Bestimmen Sie die Leckrate des Systems: Messen Sie dazu den Verlust an Wasserstoff nach 3 Minuten (Schalterstellung "offen"!).

Teil 3: Messung

5. Füllen Sie den Wasserstoffspeicher erneut auf 60 ml auf.

6. Messen Sie das Wasserstoffvolumen, das die Brennstoffzelle bei einem Widerstand von $0,3 \Omega$ in 3 min verbraucht. Notieren Sie außerdem Strom und Spannung der Brennstoffzelle (beide Werte sollten während der Messung konstant sein). Stellen Sie anschließend den Widerstand wieder auf "offen".
7. Wiederholen Sie die Schritte 5. und 6. noch zweimal. Entfernen Sie am Ende die Schlauchklemmen.

Auswertung:

1. Berechnen Sie die verschiedenen Wirkungsgrade.

Beachten Sie dabei, daß Sie $E_{KI}(I=0)$ nutzen und beim Berechnen des Faradaywirkungsgrades die ermittelten Leckraten berücksichtigen.

Beenden der Versuche

Nach dem Beenden der Versuche bzw. am Ende eines Versuchstages ziehen Sie alle Kabel vom Elektrolyseur und der Brennstoffzelle ab und ziehen Sie alle Netzkabel.