

CHEMIE

Versuche mit einer Brennstoffzelle

Von Jochen Uth in Oberhambach

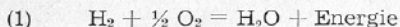
Verf. ist Schüler der 13. Klasse der Odenwaldschule in Oberhambach. Diese Untersuchungen hat im Rahmen seiner Tertiärsarbeit [4] im Wahlfach Chemie mit schuleigenen Mitteln durchgeführt. — Dr. Kurt Siebenberg —

1. Allgemeines

Das Prinzip einer Brennstoffzelle besteht darin, daß chemische Energie direkt, also ohne über den Umweg über rotierende Teile (Wärmekraftmaschine), in elektrische Energie umgewandelt wird. Bei der chemischen Umsetzung werden bekanntlich nicht nur Atome oder Atomgruppen aneinandergefügt, sondern es finden auch Energieveränderungen statt. Diese, in der Thermodynamik als Enthalpie (Wärmetönung) bezeichneten Energieinhaltsänderungen sind für die zu erwartenden offenen Spannungen entscheidend.

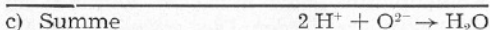
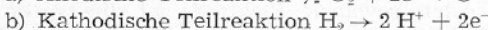
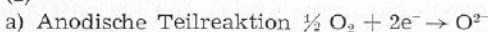
2. Die elektrochemischen Grundlagen

Zunächst möchte ich auf die klassischen Brennstoffzellenreaktionen eingehen. Dies geschieht am Beispiel der UCC-Zelle (Union Carbide Company), die aktivierte Kohlelektroden in alkalischem Medium verwendet. Als Brennstoff dient Wasserstoff und als Oxydator Sauerstoff oder Luft. Die ablaufende Bruttoreaktion schreibt sich:



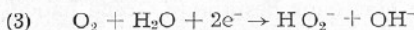
Diese bekannte Knallgasreaktion verläuft normalerweise explosionsartig, da Wasserstoff und Sauerstoff eine große Affinität zueinander besitzen. Bei der katalytisch begünstigten Umsetzung wird die ganze Energie dieser stark exothermen Reaktion in Form von Wärme frei. In der Brennstoffzelle (B. Z.) dagegen wird nun (1) in zwei örtlich getrennte Teilreaktionen aufgeteilt:

(2)

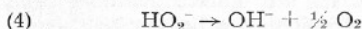


Die örtliche Trennung ist durch den Aufbau der Zelle gegeben. Den Ionenaustausch übernimmt die Kalilauge. Der Wasserstoff von Teilreaktion (2b) diffundiert in den Elektrolytraum, wobei er in den atomaren Zustand überführt wird und unter Abgabe von Elektronen Hydronium-Ionen bildet.

Der Sauerstoff (Anodische Teilreaktion 2a) diffundiert an die Dreiphasengrenze (siehe Abschnitt 3) und nimmt dort Elektronen auf. Es werden zunächst Peroxydionen gebildet:



Diese HO_2^- -Ionen zerfallen an den kathodischen Katalysatoren in OH^- -Ionen und Sauerstoff:



Zu dieser Annahme war man gezwungen auf Grund der theoretischen Potentialbestimmung. Der experimentell gemessene Wert der EMK von ca. 0,45–0,90 V entspricht wesentlich mehr dem zu erwartenden theoretisch errechneten Wert von (3), der 0,75 V beträgt, als der errechnete Wert von 1,23 V, der sich nach der direkten Umsetzung (2c) ergeben würde. Dies ist leicht verständlich, da die Enthalpie des Sauerstoffs in Reaktion (4) nicht elektrochemisch wirksam wird.

3. Die Elektroden

Die Wahl der Elektroden hängt erstens von der in der Zelle ablaufenden Reaktion

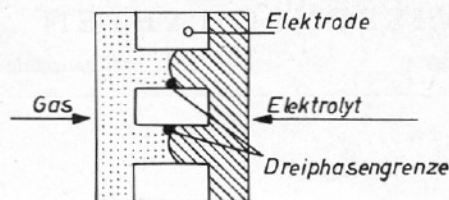


Abb. 1: (Erklärung im Text)

— und damit von den Reaktionspartnern —, zweitens von Druck und Temperatur und drittens vom Elektrolyten ab. Ferner bestimmt die Stromdichte, ein Maß der Ausbeute, wesentlich Form und Aufbau der Elektrode. — Die älteste und bis jetzt am besten bewährte Elektrode ist die poröse Kohlenplatte. Diese muß, um wirksam zu sein, aktiviert werden. Dies geschieht, indem man die poröse Kohle einer Lösung von Edelmetallsalzen aussetzt. Nitrats der Pt- und Ni-Gruppen haben sich dafür am besten bewährt. Diese Salze werden danach in einem thermischen Prozeß in Oxide umgewandelt und dadurch katalytisch wirksam. In die Poren dringt nun von der einen Seite der Elektrolyt und von der anderen das Gas ein (Abb. 1). Den Treffpunkt der drei Aggregatzustände nennt man die Dreiphasengrenze (flüssig, fest, gasförmig). Hier findet die eigentliche Reaktion statt. Die Poren müssen eine ganz bestimmte Größe haben, denn sind sie zu klein, saugen sie sich mit Elektrolytlösung voll, die Elektrode „versumpft“, sind sie zu groß, perlt das Gas wirkungslos durch die Poren. Kathode und Anode unterscheiden sich bei der UCC-Zelle nur durch die verschiedene Aktivierung.

4. Versuchsanleitung

a) Vorbemerkung

Die B. Z. ist im Prinzip leicht aufzubauen, nur erfüllt sie meist nicht die theoretisch errechneten Werte der Thermodynamik, da die Elektrodenkinetik nicht genau genug bekannt ist. Zur Kenntnis derselben ist eine lange Versuchsreihe und die entsprechenden Mittel notwendig. Der eigentliche Sinn des Baues ist ja nicht eine möglichst wirtschaftlich arbeitende Zelle zu konstruieren, sondern nur am Modell das Prinzip der B. Z. klarzumachen und die tatsächliche Funktion einer solchen Zelle unter Beweis zu stellen.

b) Versuchsvorbereitungen:

Geräte: 1 Glaswanne 140 mm Durchmesser, 2 Glastrichter, 2 ringförmige Gummipfropfen (mit großer Bohrung), Stativmaterial und Gummischläuche.

Chemikalien: Kalilauge, KOH, Kobaltnitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, Nickelnitrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, Silbernitrat, AgNO_3 , Kupfernitrats, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, Benzol, C_6H_6 , Wasserstoff und Sauerstoff in Gasflaschen, Kohleplatten.

Der Versuch ist entsprechend Abb. 2 aufgebaut. Die Konstruktion der beiden Elektroden ist vollkommen dieselbe (Abb. 3). Die Kohleplatten (die eigentlichen Elektroden) sitzen konisch eingepaßt in einem Glastrichter. Die Abdichtung übernimmt ein Spezialgummiring. Dieser hat zugleich die Aufgabe, die Ableitdrähte, die zwischen Kohleplatte und Gummiring eingeführt werden, fest an die Elektrode anzudrücken, um eine gute Kontaktführung zu gewährleisten. Der einzige Unterschied in der UCC-Zelle zwischen Kathode und Anode besteht in der unterschiedlichen Aktivierung der porösen Kohleplatte. Die Aktivierlösung der Sauerstoffelektrode ist folgende: 1 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 1 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1 mg AgNO_3 , gelöst in 100 ml Wasser.

Die Kohle wird in einem Porzellantiegel mit der Aktivierlösung gekocht, dann einige Zeit (ca. 20 Minuten) bei Normaltemperatur getrocknet.

Danach wird das Stück auf 300 °C erhitzt, um die Nitrats in die entsprechenden Oxide

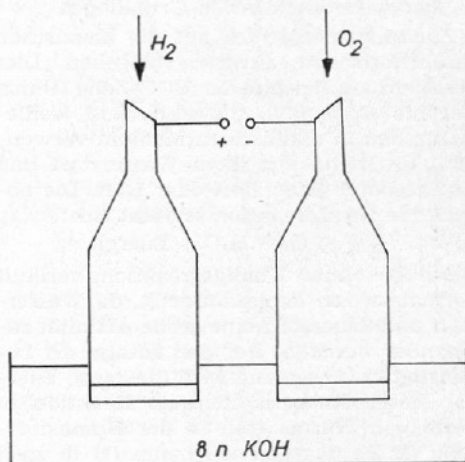


Abb. 2: (Erklärung im Text)

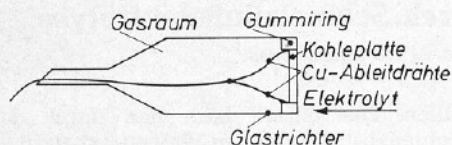


Abb. 3: (Erklärung im Text)

umzuwandeln. Dies geschieht unter einer Sauerstoffglocke. Die richtige Oxidbildung ist außerordentlich wichtig, besonders bei der Sauerstoffelektrode, da für die Ionenbildung der Sauerstoff der Oxide abgespalten wird und der diffundierende Sauerstoff aus dem Gasraum den Sauerstoff der Oxide schließlich ersetzt. Die Wasserstoffelektrode wird genau so behandelt wie die Sauerstoffkohle, nur die Aktivierungslösung ist anders zusammengesetzt, und zwar: 5 g AgNO_3 , 2,5 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, gelöst in 50 ml dest. Wasser.

Außerdem wird die Platte vor der Behandlung auf der Gasseite mit Benzol hydrophiliert. Die Kohleplatten werden nun gemäß Abb. 3 eingebaut. Nachdem man sich von der leitenden Verbindung zwischen der Kohleplatte und den Ableitdrähten überzeugt hat (mit Hilfe eines elektrischen Durchgangsprüfers [Ohm-Meter]), wird der Gummiring festgepreßt und somit der Gasraum abgedichtet. Ist alles in Ordnung, so kann die Zelle gemäß Abb. 2 aufgebaut werden.

c) Versuchsdurchführung

Die Glasschale wird mit 8n KOH gefüllt, so daß die Elektroden gerade eintauchen. Die Trichter werden dann über Gummischläuche und Druckminderer mit den Gasflaschen verbunden. Der Druck wird etwa auf 0,0001 atü eingeregelt (entspricht etwa einer Wassersäule von einem Zentimeter). Die Polklemmen verbindet man mit einem Röhrenvoltmeter ($R_i > 1 \text{ M}\Omega$), um die offene Spannung zu messen.

d) Ergebnis

Bei Ausführung der oben aufgeführten Bedingungen stellt sich eine offene Spannung von $U_0 = 0,35 \text{ V}$ ein. Dieser Wert stimmt mit dem errechneten von 0,745 V nur sehr schlecht überein. Dies liegt wahrscheinlich an der noch ungenauen Kenntnis der tatsächlichen Reaktion, die nach (3) angenommen wurde. Diese Annahme war eine

reine Arbeitshypothese und hat sich nicht in der erwarteten Form bestätigt. Hier sieht man schon, daß es möglich ist, auf Grund der Potentialbestimmung Rückschlüsse auf die Reaktion zu ziehen. — Der Kurzschlußstrom bei 333 Ω betrug 2,5 mA. Daraus errechnet sich eine mittlere Stromdichte von 0,26 mA/cm², was einer Leistung von 0,875 mW entspricht. Stromdichte und damit Leistung hängt ausschließlich von der Konstruktion der Zelle und nicht von der Reaktion ab. Abb. 4 zeigt schließlich noch die Abhängigkeit der Zelle von der Temperatur.

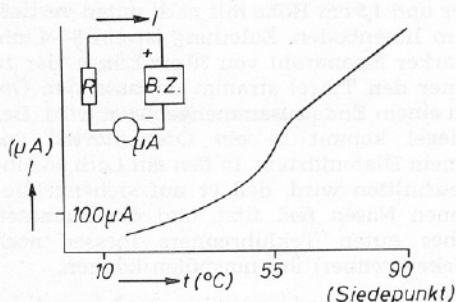


Abb. 4: (Erklärung im Text)

Der Bau dieser Zelle war nur der Anfang einer längeren Versuchsreihe, die noch nicht beendet ist. Neben Versuchen mit Wasserstoff als Brennstoff wurden Versuche mit Methanol-Zellen unternommen, die aber noch nicht abgeschlossen sind.

Literatur:

- [1] Euler / van Döhren: Der heutige Stand der Brennstoffzellen, VARTA Sonderdruck, Frankfurt/M., 1966.
- [2] SIEMENS: Informationsblatt, Heft 10, S. 752—765, 1964.
- [3] Justl, E.: Antrieb mit Brennstoffelementen UMSCHAU 1966, Nr. 21, S. 686—692.
- [4] Uth, J.: Die Brennstoffzelle in Theorie und Praxis (unveröff.). Die Fach-(Tertials- und Jahres-)Arbeiten in der gymnasialen Oberstufe der Odenwaldschule. Hrsg. von W. Schäfer, Hirschgrabenverlag Frankfurt/M.
- [5] Hamann, K.-H., W. Vielstich und K. Vogel: Direkterzeugung elektrischer aus chemischer Energie. CHEMIE IN UNSERER ZEIT (Weinheim), 1967/2, S. 62—65.
- [6] Euler, K. J.: Brennstoffzellen — moderne elektrochemische Stromquellen. CHEMIE IN UNSERER ZEIT (Weinheim) 1967/3, S. 85—93.
- [7] Keune, H.: Über die direkte Umwandlung von chemischer Energie in elektrische im Schulversuch. PRAXIS 1964/2, S. 13.