

2 Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzelle

Leistungsdaten und Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle werden von der Thermodynamik und Kinetik der Elektrodevorgänge bestimmt. Die numerische Berechnung des Zellgeschehens gelingt nur näherungsweise; die Praxis stützt sich auf empirische Messungen.

2.1 Stille Verbrennung

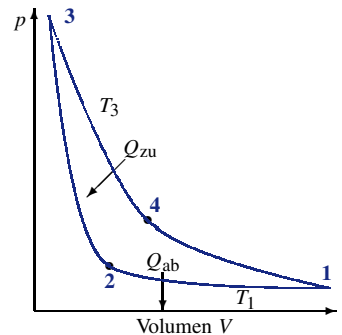
Brennstoffzellen sind *keine* thermischen Maschinen, sondern galvanische Elemente, die deshalb früher „Brennstoffbatterien“ genannt wurden. Sie wandeln die „chemische Energie“ des Brennstoffs, d. h. die Änderung der Freien Enthalpie ΔG einer elektrochemischen Redoxreaktion in elektrische Energie um — ohne Umweg über Wärme. Die Wirkungsgrade erreichen theoretisch 100 %.

Es gibt *keinen* Kreisprozess und keine CARNOT-Grenze wie bei Wärmekraftmaschinen (▷ Abb. 2.1).¹ Innere Energie wird *nicht* als Wärme auf ein Arbeitsmedium wie Wasser oder Dampf übertragen. In einer Brennstoffzelle findet *keine* Verbrennung mit offener Flamme und explosionsartigen Radikalreaktionen statt. Die elektrochemische Oxidation des Brennstoffes erfolgt vielmehr „still“, solange thermodynamisches Ungleichgewicht herrscht ($\Delta G < 0$).

Die direkte *Verbrennung* eines Treibstoffes leistet unmittelbar keine nutzbare Arbeit; sie wird erst beim Übergang der freigesetzten Wärme zur tieferen Temperatur verfügbar. Bei isotherm-reversibler Reaktionsführung in einer Brennstoffzelle sind theoretisch 100 % der freien Reaktionsenthalpie nutzbar (▷ Tab. 2.2); also ein grundsätzlicher Vorteil der Brennstoffzelle gegenüber dem Verbrennungsmotor. Als Energieverluste in der Praxis treten auf: die endliche Geschwindigkeit des Wärmeaustausches bei Verbrennungsmaschinen und Überspannungen bei der Brennstoffzelle.

Beispiel: Die Verbrennungswärme (Enthalpie) von Wasserstoff beträgt $\Delta H = -285,83$ kJ/mol bei 25 °C. Diese Energie kann im Verbrennungsmotor nur zum Bruchteil genutzt werden. ▷ Abb. 2.5 Die Freie Reaktionsenthalpie der Knallgasreaktion von $\Delta G^0 = -237,13$ kJ/mol wird theoretisch ohne Verluste in die Spannung $E^0 = -\frac{\Delta G^0}{zF} = \frac{237,13 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 1,23 \text{ V}$ umgesetzt. ▷ Kap. 1.1

▷ 2.1 CARNOT'scher Kraftmaschinenprozess



- 1→2: isotherme Kompression
- 2→3: isentrope Kompression
- 3→4: isotherme Expansion
- 4→1: isentrope Expansion

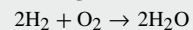
$$\text{Nutzarbeit } W = - \oint p \, dV$$

$$\text{Wirkungsgrad } \eta = \frac{|W|}{Q_{\text{zu}}} = 1 - \frac{T_1}{T_3}$$

T_1 Umgebungstemperatur
 T_3 obere Systemtemperatur

▷ 2.2

Nutzenergie der Knallgasreaktion



Direkte Verbrennung

$$W = \Delta H \cdot \frac{T - T_0}{T}$$

$$(T_0 = 298 \text{ K} = 25^\circ \text{C})$$

100 °C: 46,0 kJ/mol
 200 °C: 84,6 kJ/mol
 500 °C: 140,4 kJ/mol
 1000 °C: 175,0 kJ/mol

Brennstoffzelle

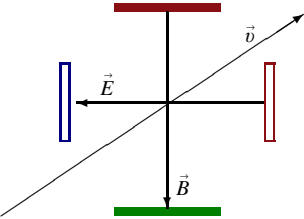
$$W = \Delta G = -zFE$$

25 °C: 237,4 kJ/mol

¹ CARNOT-Prozess: Ein ideales Gas erwärmt sich beim Verdichten und kühlt beim Entspannen ab. Die Differenz von zu- und abgeführter Wärme leistet Nutzarbeit (= Fläche zwischen den Kurven). ▷ Abb. 2.1

2.2 Energiewandler

▷2.3 Magnetohydrodynamischer Generator



Elektrisches Feld
 $\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B}$
LORENTZ-Kraft auf eine Ladung
 $\vec{F} = Q (\vec{v} \times \vec{B})$
Leerlauf- und Klemmenspannung
 $U_0 = E d = v B d$
 $U = U_0 - R_i I$
Innenwiderstand
 $R_i = d / (\kappa A)$

A Elektrodenquerschnitt (m²)
B magnetische Flussdichte (T)
d Abstand der Elektroden (m)
I Stromstärke (A)
Q elektrische Ladung (C)
v Strömungsgeschwind. (m/s)
κ Fluidleitfähigkeit (S/m)

Neben Brennstoffzellen existieren weitere Energiewandler, die ohne Umweg über eine Verbrennung elektrische Energie erzeugen. Die Direktumwandlung von Wärme und Strahlungsenergie in Elektrizität liefert nur kleine Ströme. ▷Tab. 2.4

- 1. *MHD-Generatoren* (▷Abb. 2.3) nutzen die Gesetze der Hydrodynamik im Magnetfeld. Fluide, die unter hohem Druck durch eine Düse strömen, dissoziieren teilweise in Ionen. In Umkehrung der Elektrosmose baut sich ein Strömungspotential auf. Bei hohen Temperaturen kommt die thermische Ionisierung hinzu, ein Plasma entsteht. Ein *magnetoplasmatischer Generator* arbeitet bei 2300 °C mit einem Brenngas und Kaliumcarbonat als Ionisationshilfe. Der Teilchenstrahl im Rohr läuft durch ein senkrechtes Magnetfeld von 3 T, wobei sich positive Ionen und Elektronen räumlich trennen und zwei Ableitelektroden quer zum Magnetfeld zustreben. Zwischen den Ableitelektroden entsteht die Spannung U. Der restliche heiße Gasstrahl (1200 °C) erzeugt über einem Wärmetauscher Dampf für eine Turbine mit elektrischer Dynamomaschine.
- 2. *Fotoelektrische Stromerzeugung* mit Fotohalbleitern für sichtbares oder UV-Licht, ionisierende, Röntgen- und γ-Strahlung.
- 3. *Thermoelemente* nutzen ein Temperaturgefälle, auch durch radioaktive Bestrahlung erzeugt. Die *thermoionische Nuklidbatterie* besteht aus ²⁴²Cm₂O₃ in einer Wolframkapsel (als Emittor, 1400 °C) zwischen Niobplatten (als Kollektor, 600 °C).

▷2.4 Energieumwandlung nach E. W. JUSTI u.a. [29]

| | Mechanische Energie | Thermische Energie | Strahlungs-Energie | Elektrische Energie | Chemische Energie |
|---------------------|---|--|--|---|---|
| Mechanische Energie | Getriebe Kolbenpumpe Wasserturbine Windkonverter | Reibungswärme Wärmepumpe Kühlschrank Verdichter | Tribolumineszenz | Generator Mikrofon Piezoeffekt | ungelöst |
| Thermische Energie | Dampf- und Gasturbine | Wärmetauscher Absorptions-kältemaschine | Glühlampe Wärmestrahler | Seebeck-Effekt thermoion. Diode MHD-Generator | endotherme Reaktion |
| Strahlungs-energie | Radiometer Strahlungsdruck | Lichtabsorption Solarkollektor Kernspaltung | Fluoreszenz Leuchtleiter | Fotozelle Nuklidbatterie | Fotosynthese Fotolyse |
| Elektrische Energie | Elektromotor Elektrosmose elektromagn. Kran | Peltier-Effekt Thomson-Effekt Elektroheizung | Leuchtstoffröhre Spektrallampe Radiosender | Transformator Pumpspeicher-kraftwerk | Elektrolyse Elektrodialyse Akku (Laden) |
| Chemische Energie | Osmose Muskel | exoth. Reaktion Verbrennung | Chemolumineszenz Leuchtkäfer | Batterie Brennstoffzelle | chemische Reaktion |

2.3 Zellspannung und Elektrodenpotential

Die theoretisch höchste, in der Praxis nicht erreichte enthalpische oder **thermoneutrale Zellspannung** oder fiktive *Heizwertspannung* E_{th} leitet sich vom *Brennwert* H_0 (früher: „oberer Heizwert“) ab. Das ist die Reaktionsenthalpie oder *Verbrennungswärme* des Brennstoffes H_2 , einschließlich der Verdampfungswärme von Feuchte und Produktwasser, bezogen auf die Temperatur 25 °C [25].

$$H_0 = -\Delta H^0 = z F E_{th} \Rightarrow E_{th} = 1,48 \text{ V} \quad (2.1)$$

Produziert die Brennstoffzelle gasförmiges statt flüssiges Wasser, wird der (früher: „untere“) *Heizwert* H_u angesetzt; das ist die Reaktionsenthalpie abzüglich der nicht nutzbaren Verdampfungswärme der Brenngase.

$$H_u = H_0 - w \cdot \Delta H_v \quad (2.2)$$

$$H_u = z F E_{th} \Rightarrow E_{th} = 1,25 \text{ V} \quad (2.3)$$

ΔH^0 Verbrennungsenthalpie, S Entropie, T thermodynamische Temperatur, w Wassergehalt (Massenanteil) des Brennstoffes (kg/kg), *Verdampfungsenthalpie* von Wasser: $\Delta H_v = 2442 \text{ kJ/kg} = 44 \text{ kJ/mol}$ (25 °C).

Gleichung 2-2 gilt auch für spezifische und molare Größen. Die Verbrennungsenthalpie hat ein negatives Vorzeichen (Energiefreisetzung), der Brennwert ist positiv; die Zahlenwerte sind gleich.

Die maximale (elektrische) *Nutzarbeit* ΔG liefert die Brennstoffzelle im elektrochemischen Gleichgewicht. Die Abwärme durch die Zellreaktion ist dann am kleinsten. Die **reversible Zellspannung** E oder *Leerlaufspannung*² ist die Potentialdifferenz bei offenen Klemmen, wenn kein äußerer Strom I fließt; sie entspricht der freien Reaktionsenthalpie ΔG der Zellreaktion und ist aus thermodynamischen Daten der Zellreaktion berechenbar. ▷ Tab. 2.6, 2.7 und 2.12.

$$\Delta G = -z F E \quad \text{bei } I \rightarrow 0 \quad (2.4)$$

F FARADAY-Konstante (96485 C mol^{-1}), G GIBBS'sche Freie Enthalpie (J mol^{-1}), z Zahl der ausgetauschten Elektronen in der Redoxgleichung.

Funktioniert die galvanische Stromquelle, dann ist ΔG negativ, und die chemische Affinität $A = -\Delta G$ und Zellspannung E sind positiv. Die mit einem hochohmigen Voltmeter messbare reversible Zellspannung ist die Differenz der *Elektrodenpotentiale*.

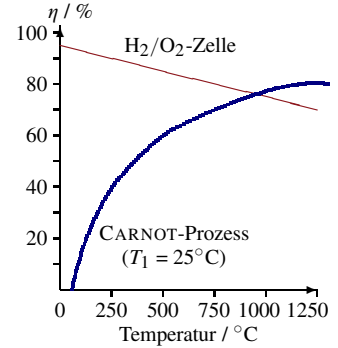
$$E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}} \quad \text{bei } I \rightarrow 0 \quad (2.5)$$

Die reversible Zellspannung unter Standardbedingungen (25 °C, 101325 Pa) ist die Differenz der *Standard-Elektrodenpotentiale* (Normalpotentiale) E^0 von Kathodenreaktion (Reduktion) und Anodenreaktion (Oxidation).

$$\Delta G^0 = \sum_{i=1}^n G_i^0(\text{Produkte}) - \sum_{i=1}^m G_i^0(\text{Edukte}) = -z F \Delta E^0$$

$$\Delta E^0 = E_{\text{Kathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0 > 0 \quad (2.6)$$

▷ 2.5 Idealer Wirkungsgrad von Brennstoffzelle und Verbrennungsmotor



▷ 2.6 Bildungsenthalpie und Entropie von Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser: l = flüssig, g = gasförmig [1]

| Stoff | ΔH^0 kJ/mol | ΔG^0 kJ/mol | S^0 J/mol K |
|---------------------|------------------------|------------------------|------------------|
| O ₂ (g) | 0 | 0 | 205,14 |
| H ₂ (g) | 0 | 0 | 130,68 |
| H ₂ O(l) | -285,83 | -237,13 | 69,91 |
| H ₂ O(g) | -241,82 | -228,57 | 188,83 |

⁰ bedeutet: 25 °C, 101325 Pa

▷ 2.7

Enthalpie

$$H = U + p V$$

GIBBS'sche Freie Enthalpie

$$G = H - T S$$

Reversible Wärmeänderung

$$-\Delta Q_{\text{rev}} = \Delta G - \Delta H = T \Delta S$$

Reversible Zellspannung

$$E \equiv \Delta E = -\frac{\Delta G}{z F}$$

Bei 25 °C, 101325 Pa:

$$\Delta E^0 = -\frac{\Delta G^0}{z F}$$

Standard-Entropieänderung

$$\Delta S^0 = z F \frac{\partial E^0}{\partial T}$$

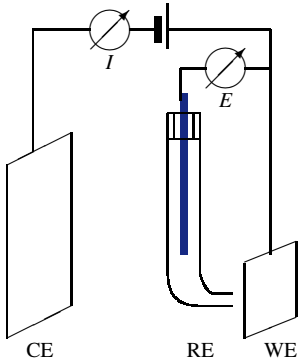
Standard-Reaktionswärme

$$\Delta H^0 = -z F \left(E^0 - T \frac{\partial E^0}{\partial T} \right)$$

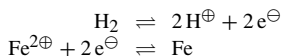
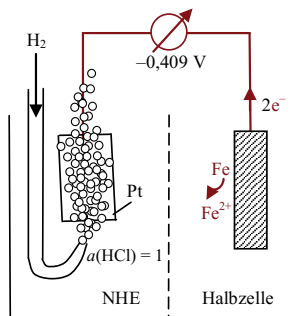
² Ur-, Ruhespannung, Elektromotorische Kraft (EMK), Open Circuit Voltage (OCP)

Praktische Potentialmessung

▷ **2.8 Dreielektrodenanordnung** aus Arbeits- (WE), Bezugs- (RE) und Gegenelektrode (CE)



▷ **2.9 Normalwasserstoffelektrode**



▷ **2.10 Spannungsreihe**

↑ **Starke Reduktionsmittel**
 $E^0 < 0$: unedel
 Anode: Oxidation, Minuspol
 K, Na, Mg, Al, Ti, Zn, Fe, Sn...

0 Wasserstoff

↓ **Milde Reduktionsmittel:**
 Sn^{2+} , H_2SO_3 , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$
 Hydrochinon, $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$, HNO_2

↓ **Milde Oxidationsmittel:**
 Cu^{2+} , Ag^+ , NO_3^-

↓ **Starke Oxidationsmittel**
 $E^0 > 0$: edel
 Kathode: Reduktion, Pluspol
 Ag^+ , O_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-
 HOCl , PbO_2 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Elektrodenpotentiale werden als Spannung einer Halbzelle³ gegen eine Wasserstoffelektrode oder eine andere *Bezugsselektrode* gemessen. Will man die Vorgänge an einer stromdurchflossenen Elektrode bei einer bestimmten Spannung untersuchen, stören die Gegenelektrode und der ohmsche Spannungsabfall im Elektrolyten. Das Elektrodenpotential wird daher hochohmig gegen eine Bezugsselektrode gemessen, die mittels einer elektrolytgefüllten HABER-LUGGIN-Kapillare wenige Millimeter an die Arbeitselektrode herangeführt wird. In dieser *Dreielektrodenanordnung* fließt der Strom I zwischen Arbeits- und Gegenelektrode; letztere möglichst sollte groß sein. Die gemessene Spannung E zwischen Bezugs- und Arbeitselektrode entspricht allein dem *Elektrodenpotential* (bezogen auf das Referenzpotential). ▷ Abb. 2.8

$$E(I) = \varphi(I) - \varphi_{\text{ref}} \quad (2.7)$$

Das Formelzeichen E bedeutet ein gegen eine Referenz gemessenes Elektrodenpotential, d. h. eine Potentialdifferenz. φ ist das mangels Stromkreis nicht messbare *absolute Potential*.

Eine *Bezugsselektrode* ist eine unpolarisierbare Elektrode, d. h. sie hat bei kleinen Strömen ein konstantes Gleichgewichtspotential φ_{ref} .

■ Die **Normalwasserstoffelektrode** (NHE)⁴ dient als internationales Bezugssystem für Elektrodenpotentiale: ein mit Wasserstoffgas umspültes platinisiertes Platinblech in 1-aktiver Salzsäure⁵ bei 25 °C und 101325 Pa Luftdruck. Dem Elektrodenvorgang $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ wird willkürlich das Potential Null⁶ zugeordnet, und zwar für alle Temperaturen. Das Potential der NHE hängt von Umgebungstemperatur, Säurekonzentration und Luftdruck (Wasserstoffpartialdruck bezogen auf den Normdruck p^0) ab:

$$\varphi_{\text{NHE}} = \underbrace{\varphi_{\text{NHE}}^0}_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}^2}{p_{\text{H}_2}/p^0} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{p_{\text{H}_2}/p^0}} \quad (2.8)$$

Über eine halbdurchlässige Scheidewand wird das zu untersuchende Redoxsystem an die Normalwasserstoff-Halbzelle angekoppelt (▷ Abb. 2.9). Definitionsgemäß wird das Redoxsystem als Reduktionsgleichung formuliert, auch wenn es Elektronen abgibt:

Oxidierte Stoffe + Elektronen \rightleftharpoons Reduzierte Stoffe

Das Normalpotential $E^0 = \varphi^0 - \varphi_{\text{NHE}}^0$ ist unabhängig von Stöchiometrikoeffizienten. *Reduktionsmittel*, z. B. das unedle Eisen, geben Elektronen ab und laden sich deshalb negativ gegen die NHE auf ($E^0 < 0$). *Oxidationsmittel*, z. B. das edle Kupfer, haben ein positives Normalpotential, weil sie Elektronen aufnehmen. ▷ Tab. 2.10

³ Halbzelle = Elektrode + Elektrolyt

⁴ engl. *Standard Hydrogen Electrode* (SHE). IUPAC-Empfehlung seit 1982 ist: $p(\text{H}_2) = 10^5 \text{ Pa}$ als Normdruck. $E^0(101325 \text{ Pa}) = E^0(10^5 \text{ Pa}) + 0,17 \text{ mV}$

⁵ Molalität $b(\text{H}^+) = 1,184 \text{ mol/kg}$ entspricht der Aktivität $a_{\pm}(\text{HCl}) = 1$.

⁶ $\Delta G^0 = 868 \text{ kJ/mol}$ entspricht eigentlich $\varphi_{\text{NHE}} = \Delta G/(2F) = 4,44 \text{ V}$.

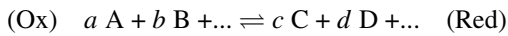
Konvention für H_{aq}^+ in Lösung: $S^0 = \Delta H_{\text{f}}^0 = \Delta G_{\text{f}}^0 = 0$

Für Routinemessungen ist die NHE zu aufwändig. Stattdessen werden „Elektroden 2. Art“ eingesetzt, bei denen ein Metall, gelöste Metallionen und ein schwerlösliches Salz im Gleichgewicht stehen.

■ Die **Silber-Silberchlorid-Elektrode** besteht aus einem Silberdraht, der sich beim Eintauchen in Salzsäure und Aufschalten einer positiven Spannung, mit einer dünnen Schicht von Silberchlorid überzieht. Das Ganze taucht in ein Glasröhrchen mit gesättigter oder verdünnter Kaliumchloridlösung und über ein Schliffdiaphragma in die zu Probelösung. Das Potential gegen die Normalwasserstoffelektrode ist +0,1976 V NHE (ges. KCl, 25 °C). Die Elektrode ist bis 105 °C stabil und kurzzeitig bei kleinen Strömen einsetzbar.

Nernst-Gleichung

Für beliebige Temperaturen und Konzentrationen (bzw. Aktivitäten) verrichtet eine Redoxreaktion die reversible Nutzarbeit ΔG .



$$\left. \begin{aligned} \Delta G &= \sum_{i=1}^N G_{i, \text{Produkte}} - \sum_{i=1}^N G_{i, \text{Edukte}} \\ \Delta G^0 &= \sum_{i=1}^N G_{i, \text{Produkte}}^0 - \sum_{i=1}^N G_{i, \text{Edukte}}^0 \\ \Delta G &= \Delta G^0 + RT \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots}{a_A^a a_B^b \dots} \end{aligned} \right\} \Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K'$$

Nach langer Zeit erreicht jede Elektrode von hoher oder niedriger Spannung her ein *Gleichgewichtspotential*. Mit $\Delta G = -zFE$ und $\Delta G^0 = -zFE^0$ folgt die NERNST-Gleichung für das Elektrodenpotential E (ohne äußeren Stromfluss). Im chemischen Gleichgewicht ist $\Delta G = 0 = RT \ln(K'/K)$ und der Reaktionsquotient K' wird gleich der *Gleichgewichtskonstante* K der Redoxreaktion.

$$E(T) = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_C^c a_D^d \dots (Red)}{a_A^a a_B^b \dots (Ox)} = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln K'$$

$$E(25^\circ\text{C}) = E^0 - \frac{0,05916}{z} \log K' \quad (2.9)$$

Bei **Gaselektroden** werden Partialdrücke statt Konzentrationen eingesetzt (▷ Tab. 2.11). H^\oplus oder OH^\ominus in der Redoxgleichung verursachen eine pH-Abhängigkeit des Elektrodenpotentials. Für elektrochemische Zellen gilt: $E \equiv \Delta E = E_{\text{Kathode}} - E_{\text{Anode}}$.

Beispiel: Oxidationen mit Permanganat führt man vorzugsweise in saurer Lösung durch. Säurezugabe erhöht das Redoxpotential.

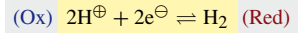


$$E = 1,51 \text{ V} - \frac{0,059}{5} \log \frac{c(Mn^{2\oplus})}{c(MnO_4^\ominus) \cdot c(H^\oplus)^8}$$

Wird $c(H^\oplus) \rightarrow \infty$ erhöht, dann verschwindet der Reaktionsquotient, $1/c(H^\oplus) \rightarrow 0$. Der Logarithmus einer winzigen Zahl ist negativ groß, d. h. die Zellspannung steigt ($E \rightarrow \infty$).

▷ 2.11 NERNST-Gleichung

Wasserstoffelektrode



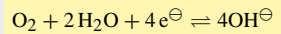
$$E = -\frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2}/p^0}{a_{H^\oplus}^2}$$

$$E = -\frac{RT}{F} \ln \sqrt{\frac{p_{H_2}/p^0}{a_{H^\oplus}^2}}$$

Für 25 °C = 298 K:

$$E = -0,059 \cdot \left[pH + \frac{1}{2} \log \frac{p_{H_2}}{p^0} \right]$$

Sauerstoffelektrode



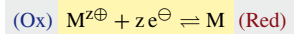
$$E = E^0 - \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_{OH^\ominus}^4}{p_{O_2}/p^0}$$

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{OH^\ominus}}{(p_{O_2}/p^0)^{1/4}}$$

Für 25 °C = 298 K:

$$E = 1,23 - 0,059 \left[pH + \frac{1}{4} \log \frac{p_{O_2}}{p^0} \right]$$

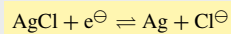
Metallionenelektrode



$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{1}{a_{M^{z\oplus}}}$$

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M^{z\oplus}}$$

Silber-Silberchlorid-Elektrode



Für 25 °C:

$$E = 0,197 - 0,059 \log a_{Cl^\ominus}$$

Gleichgewichtskonstante

$$K = e^{-\Delta G^0/(RT)} = e^{zFE^0/(RT)}$$

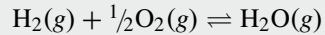
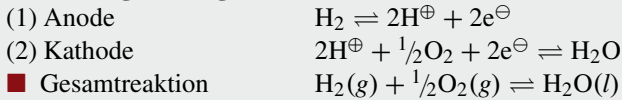
| | |
|--------|-------------------------|
| a | Aktivität |
| K | Gleichgewichtskonstante |
| E | Elektrodenpotential |
| E^0 | Normalpotential |
| p^0 | Normdruck (101325 Pa) |
| RT/F | NERNST-Spannung |
| Ox | oxidierte Spezies |
| Red | reduzierte Spezies |

▷ **2.12** Rechenbeispiel für die *Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle*

Zweiphasensystem (Gas/flüssig):
<100 °C: Wasser entsteht flüssig.

Gasphasenreaktion:
> 100 °C: Wasserdampf

Reaktionsgleichung



Änderung der GIBBS'schen Freien Reaktionsenthalpie:
 Bildungsenthalpien ΔH^0 der Elemente (H_2 , O_2) sind null!

25 °C, 101325 Pa
 ▷ Tab. 2.6

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0$$

$$\begin{aligned} &= \Delta H^0(\text{H}_2\text{O}) - T \left[S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S^0(\text{O}_2) \right] \\ &= -285,83 \text{ kJ/mol} + 298,15 \text{ K} \cdot 0,16334 \text{ kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ &= -237,13 \text{ kJ/mol} \quad \text{bzw.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &(-241,82 + 298,15 \cdot 0,0444) \text{ kJ/mol} \\ &-228,57 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Reversible Zellspannung (25 °C)

$$E = -\frac{\Delta G^0}{zF} = -\frac{-237,13 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 1,23 \text{ V}$$

$$E = -\frac{-228,57 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 1,18 \text{ V}$$

Thermoneutrale Spannung: auf Basis Brennwert

$$E_n = -\frac{\Delta H^0}{zF} = -\frac{-285,83 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 1,48 \text{ V}$$

auf Basis Heizwert

$$E_n = -\frac{-241,8 \text{ kJ/mol}}{2 \cdot 96485 \text{ C/mol}} = 1,25 \text{ V}$$

Thermodynamischer Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = \frac{-237,13 \text{ kJ/mol}}{-285,83 \text{ kJ/mol}} = 83,0 \%$$

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{-228,57 \text{ kJ/mol}}{-241,82 \text{ kJ/mol}} = 94,5 \%$$

Änderung der Reaktionsentropie

$$\begin{aligned} \Delta S^0 &= S^0(\text{H}_2\text{O}) - S^0(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S^0(\text{O}_2) = \\ &= \left[69,91 - 130,684 - \frac{1}{2} \cdot 205,138 \right] \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ &= -163,34 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \quad \text{bzw.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &\left[188,83 - 130,68 - \frac{1}{2} \cdot 205,14 \right] \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \\ &-44,42 \frac{\text{J}}{\text{mol K}} \end{aligned}$$

Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Delta S^0}{2F} = -0,85 \text{ mV/K}$$

$$\frac{dE}{dT} = -0,23 \text{ mV/K}$$

Stoffmengenänderung im Gasraum je mol H_2

Flüssiges Wasser entsteht (0 mol im Gasraum)

$$\Delta n = \left[0 - \left(1 + \frac{1}{2} \right) \right] = -\frac{3}{2} \text{ mol}$$

1 mol Wasserdampf entsteht.

$$\Delta n = \left(1 - \left(1 + \frac{1}{2} \right) \right) = -\frac{1}{2} \text{ mol}$$

Druckabhängigkeit der Zellspannung

$$\frac{dE}{d \log p} = -\frac{\Delta n RT \ln 10}{2F} = \frac{0,059 \cdot 3/2}{2} = 44 \text{ mV/dec}$$

$$15 \text{ mV/dec}$$

2.4 Entropie und Abwärme

Die **Reaktionsentropie** ΔS der Knallgasreaktion ist negativ, weil aus zwei H_2 -Molekülen und einem O_2 -Molekül nur zwei Wassermoleküle entstehen. Die Gasphase verarmt folglich an Teilchen; ΔH übertrifft dann $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$; Wärme wird frei.

Oberhalb von 100°C liegt Wasserdampf vor; die Reaktionsentropie ist kleiner als in Flüssigkeit; die Temperaturabhängigkeit- und Druckabhängigkeit der Zellspannung fallen dadurch geringer aus.

▷ Tab. 2.13, Rechenbeispiel ▷ Tab. 2.12

Temperaturabhängigkeit der Zellspannung

Die reversible Zellspannung E sinkt bei Temperaturerhöhung, weil die Reaktionsentropie abnimmt. Wünschenswert ist ein positiver Temperaturkoeffizient dE/dT ; dann wird Umgebungswärme in nutzbare Arbeit gewandelt. Aus $\Delta G = -zFE$ und $(\partial G/\partial T)_p = [(-S dT + V dp)/\partial T]_p = -S$ folgt:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta S}{zF} \Rightarrow E(T) = E(298\text{ K}) + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p (T - 298\text{ K}) \quad (2.10)$$

Druckabhängigkeit der Zellspannung

Bei Gaselektroden wirkt sich ab 10 bar der Entropieeinfluss auf die Zellspannung aus. Mit $(\partial G/\partial p)_T = [(-S dT + V dp)/\partial p]_T = V$ und $pV = nRT$ gilt für ideale Gase:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta V}{zF} \Rightarrow E(p) = E(101325\text{ Pa}) - \sum_i \frac{n_i RT}{zF} \ln p_i \quad (2.11)$$

Beispiel: Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle:

$$E(p) = 1,23\text{ V} + \frac{1}{2} \cdot 0,059 \log p_{\text{H}_2} \sqrt{p_{\text{O}_2}}.$$

Eine Druckerhöhung 1 bar \rightarrow 30 bar verbessert E um 0,065 V.

Abwärme durch die Zellreaktion

Die Zellreaktion erzeugt im elektrochemischen Gleichgewicht am wenigsten Wärme; dort ist die Entropie maximal ($dS = 0$). Solange die Entropie der Zellreaktion sinkt ($\Delta S < 0$), weil die Teilchenzahl geringer wird, ist $|\Delta H| > |\Delta G|$, d. h. die Zellreaktion produziert Wärme (negatives Vorzeichen von Q).

$$Q = \Delta H + W_{\text{el}} = -(\Delta G - \Delta H) = +T \Delta S \quad (\text{für } T = \text{konst})$$

In der Praxis kommen **Wärmeverluste** durch die Überspannungen η der kinetisch gehemmten Elektrodenreaktionen und den ohmschen Widerstand des Elektrolyten hinzu. Diese Prozesswärme ist manchmal nützlich zur Brennstoff- und Heißwasserbereitung oder zum Betrieb einer Gasturbine.

$$-\dot{Q} = -I \left[\frac{\Delta H}{zF} + E(I) \right] = -I \frac{T \Delta S}{zF} + I |\eta| + I^2 R_i$$

▷ 2.13 Temperaturabhängigkeit der reversiblen Zellspannung

| Zellreaktion | E (V) | dE/dT (mV/K) |
|--|------------|-------------------|
| $\frac{1}{2} \text{H}_{2,(g)} + \frac{1}{2} \text{Cl}_{2,(g)} \rightarrow \text{HCl}_{(fl)}$ | 1,4 | -1,2 |
| $\text{H}_{2,(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2,(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(fl)}$ | 1,23 | -0,85 |
| $\text{H}_{2,(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2,(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$ | 1,18 | -0,23 |

| | |
|-----------|--|
| $E(I)$ | reale Zellspannung, Klemmenspannung (V) |
| E | reversible Zellspannung (V) |
| F | Faraday-Konstante |
| Q | Wärme (J) |
| \dot{Q} | Wärmeleistung (W) |
| I | Strom (A) |
| R | molare Gaskonstante |
| R_i | Elektrolytwiderstand (Ω) |
| S | Entropie (J/K) |
| T | Temperatur (K) |
| z | Reaktionswertigkeit |
| η | Summe der Überspannungen an den Elektroden (V) |
| | ▷ Kap 2.8ff |

2.5 Wirkungsgrad

Der **thermodynamische** oder **ideale Wirkungsgrad** einer Brennstoffzelle ist das Verhältnis der produzierten elektrischen Energie $\Delta G = -zFE$ (reversible Nutzarbeit) zur Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion. Vom Heizwert⁷ leitet sich ein höherer Wirkungsgrad ab als vom Brennwert.⁸

$$\eta_{\text{rev}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H} = \frac{E}{E_{\text{th}}} = \frac{E}{E - T (dE/dT)_p} \quad (2.12)$$

Bei einer Wärmekraftmaschine unmöglich: Eine exotherme Reaktion mit Entropiezunahme (steigende Teilchenzahl im Gasraum) ermöglicht Wirkungsgrade über 100 %; die Nutzenergie übersteigt die Reaktionswärme, so dass Zelle oder Umgebung abkühlen. Eine Reaktion mit Entropieverlust erwärmt die Zelle (▷ Tab. 2.14). Endotherme Reaktionen mit Entropiezunahme eignen sich für Kältemischungen: $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4\text{SCN} \rightarrow \text{Ba}(\text{SCN})_2 + 2\text{NH}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$.

| Exotherme Zellreaktion | η_{rev} | ΔS | $\Delta H / \Delta G$ |
|--|---------------------|------------|-----------------------|
| $2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ | 85 % | negativ | > 1: Erwärmung |
| $\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{l})} + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ | 97 % | | |
| $\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{2(\text{g})}$ | 100 % | null | 1 |
| $2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$ | 124 % | | |
| $\text{C}_{(\text{l})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{CO}_{(\text{g})} (150^\circ\text{C})$ | 137 % | positiv | < 1: Abkühlung |

▷ **2.14** Idealer Wirkungsgrad und Entropieänderung verschiedener Zellreaktionen bei 25 °C. (s) fest, (l) flüssig, (g) gasförmig

Der **praktische Wirkungsgrad** oder *Lastwirkungsgrad* bezieht die elektrische Nutzarbeit auf die Reaktionsenthalpie. Der *Spannungswirkungsgrad* oder „elektrochemische Wirkungsgrad“ η_{U} aus Klemmenspannung zu Leerlaufspannung beschreibt die inneren Verluste durch Katalyse, Elektrolyt und Zelldesign.⁹ Der *Stromwirkungsgrad* oder FARADAY-Wirkungsgrad misst als *Stromausbeute* die Selektivität der Zellreaktion bei gegebener Spannung.¹⁰ Der tatsächliche Strom I einschließlich aller Nebenreaktionen wird auf den theoretischen Wert nach dem FARADAYSchen Gesetz bezogen.¹¹

Praktischer Wirkungsgrad $\eta_{\text{p}} = \eta_{\text{rev}} \cdot \eta_{\text{U}} = \frac{\Delta G + zF |\eta|}{\Delta H} = \frac{-zF E(I)}{\Delta H} \quad (2.13)$

Spannungswirkungsgrad $\eta_{\text{U}} = \frac{E(I)}{E} = \frac{-zF E(I)}{\Delta G} < 1 \quad (2.14)$

Stromwirkungsgrad $\eta_{\text{i},i} = \frac{I}{I_{\text{th}}} = \frac{I}{zF \dot{n}_i} \quad (2.15)$

Elektrischer Wirkungsgrad $\eta_{\text{el}} = \eta_{\text{U}} \cdot \eta_{\text{i}} \quad (2.16)$

E reversible Zellspannung, I Stromstärke, F Faraday-Konstante (As),
 \dot{n}_i Stoffmengenstrom der Komponente i , z Elektrodenreaktionswertigkeit.

Der **Systemwirkungsgrad**, tatsächliche oder *effektive Wirkungsgrad* berücksichtigt den Strom- und Spannungswirkungsgrad, die Betriebsweise (Temperatur, Druck, Brennstoff-Luft-Verhältnis, Brennstoffausnutzung etc.) und die Systemkomponenten (Gasprozesstechnik, Luftversorgung etc.).

Beispiel: Systemwirkungsgrad einer AFC bei 95%iger Gasausnutzung: $\eta_{\text{eff}} = 95 \% \cdot 0,9 \text{ V} / 1,48 \text{ V} = 58 \%$

⁷ Heizwert H_{u} , Lower Heating Value, LHV: Verbrennungswärme minus nicht nutzbare Verdampfungswärme der Brenngase.

⁸ Brennwert $H_{\text{o}} = -\Delta H^0$, Higher Heating Value, HHV: 25 °C, mit Verdampfungswärme von Feuchte und Produktwasser

⁹ Bei Batterien: η_{U} = mittlere Spannung beim Entladen U_{ex} / Ladespannung U_{in}

¹⁰ Beispiel: Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure anstatt CO_2 bei der Methanoloxidation in der DMFC.

¹¹ Bei Batterien: η_{i} = entnommene elektrische Ladung Q_{ex} / gespeicherte elektrische Ladung Q_{in}

Der *Brennstoffnutzungsgrad* umfasst den im Überschuss zugeführten, nicht verstromten Wasserstoff, der im praktischen Brennstoffzellenbetrieb einer Verarmung an den Elektroden vorbeugen soll.

Der *Heizwertwirkungsgrad* berücksichtigt, dass im Brenngasgemisch nur Wasserstoff anodisch oxidiert wird, während CH_4 und CO nicht verstromt werden, obgleich sie zum Heizwert beitragen.

Der *Gaserzeugungswirkungsgrad* schließt Verluste durch den reformatbetriebenen Turbokompressor (zur Druckluftversorgung) und den mit Kathodenabgas betriebenen katalytischen Brenner ein.

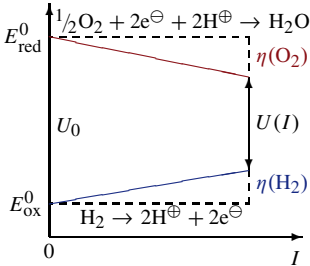
▷ 2.15 Wirkungsgrade eines erdgasbetriebenen Brennstoffzellensystems

| | | |
|---------------------------------------|--|--------|
| Thermodynamischer Wirkungsgrad | $\eta_{\text{rev}} = \frac{\text{Freie Reaktionsenthalpie } \Delta G_r}{\text{Reaktionsenthalpie } \Delta H_r}$ | |
| Spannungswirkungsgrad | $\eta_U = \frac{\text{tatsächliche Zellspannung } E(I)}{\text{reversible Zellspannung } E}$ | |
| Stromwirkungsgrad | $\eta_I = \frac{\text{tatsächlicher Zellstrom } I}{\text{theoretischer Zellstrom } I_{\text{max}}}$ | |
| Brenngasnutzungsgrad | $\eta_u = \frac{\text{umgesetzter Wasserstoff}}{\text{eingespeister Wasserstoff}}$ | |
| Heizwertwirkungsgrad | $\eta_H = \frac{\text{Heizwert von Wasserstoff } H_u \cdot x_u}{\text{Heizwert des Benngasgemisches } \sum H_{u,i} x_i}$ | |
| Brennstoffzellen-Wirkungsgrad | $\eta_{\text{FC}} = \eta_{\text{rev}} \cdot \eta_U \cdot \eta_I \cdot \eta_u \cdot \eta_H$ | |
| | $\eta_{\text{FC}} = \frac{\text{erzeugte elektrische } dc\text{-Leistung}}{\text{Heizwert des eingespeisten Anodengases}}$ | |
| oder | $\eta_{\text{FC}} = \frac{\text{erzeugte elektrische } dc\text{-Leistung}}{\text{Heizwert des verbrauchten Wasserstoffs}}$ | (48 %) |
| Gaserzeugungswirkungsgrad | $\eta_{\text{FP}} = \frac{\text{Heizwert von Wasserstoff (nach Reformier)}}{\text{Heizwert von Erdgas (vor Reformier)}}$ | (82 %) |
| Leistungsstellerwirkungsgrad | $\eta_{\text{PC}} = \frac{\text{erzeugte } ac\text{-Leistung (nach Inverter)}}{\text{eingespeiste } dc\text{-Leistung (vor Inverter)}}$ | (96 %) |
| Nebenaggregatewirkungsgrad | $\eta_{\text{AU}} = \frac{ac\text{-Ausgangsleistung (vor Last)}}{ac\text{-Ausgangsleistung des Inverters}}$ | (97 %) |
| Systemwirkungsgrad, Brutto- | $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{FP}} \eta_{\text{FC}} \eta_{\text{PC}} \eta_{\text{AU}} = \frac{ac\text{-Leistung}}{\text{Heizwert von Erdgas (vor Reformier)}}$ | (37 %) |
| ■ mit Kraft-Wärme-Kopplung: | $\eta_{\text{ges}} = \eta_{\text{FP}} \eta_{\text{FC}} \eta_{\text{PC}} \eta_{\text{AU}} = \frac{ac\text{-Leistung} + \text{Nutzwärme}}{\text{Heizwert von Erdgas (vor Reformier)}}$ | |
| Systemwirkungsgrad, Netto- | $\eta_{\text{eff}} = \frac{ac\text{-Leistung} - \text{Verlustleistung}}{\text{Heizwert von Erdgas}}$ | |

AU = auxiliary power, FC = fuel cell, FP = fuel processor, PC = power conditioner (Inverter), x Molenbruch
Zahlenwerte für 4,5 MW-PAFC (brennwertbezogen). Andere Brennstoffzellentypen erreichen höhere Werte.

2.6 Zellspannung

▷2.16 Leerlauf-, Klemmen- und Überspannungen bei der Knallgaszelle.



▷2.17 Formelzeichen

| | Elektroden- potential | Zell- spannung |
|------------|--------------------------|--------------------|
| Leerlauf | E | $U_0 = \Delta E_0$ |
| unter Last | $E(I)$ | $U(I) = \Delta E$ |

Die *reale Zellspannung*, wenn die Brennstoffzelle Strom in den äußeren Leiterkreis speist, ist weitaus kleiner als die reversible Zellspannung bei offenen Klemmen. In der Elektrotechnik sind dafür die Begriffe *Klemmenspannung* U (wenn Strom fließt) und *Leerlaufspannung* U_0 (bei Strom null) eingeführt. Je mehr Strom fließt, umso mehr bricht die Zellspannung ein wegen der ohmschen Verluste im Elektrolyten und an den Elektroden (▷Abb. 2.16). Die Widerstände von Elektrolyt und Elektrodenreaktionen werden zum *Innenwiderstand* R_i zusammengefasst. Die Spannungsverluste aufgrund der Elektrodenreaktionen nennt man *Überspannung* η , nicht zu verwechseln mit dem Spannungswirkungsgrad. ▷Abb. 2.18

$$U(I) = U_0 - I R_i = \Delta E_0 - \eta_{\text{Anode}} - |\eta_{\text{Kathode}}| - I R_{\text{el}} \quad (2.17)$$

Innenwiderstand

$$R_i = \frac{U_0 - U(I)}{I}$$

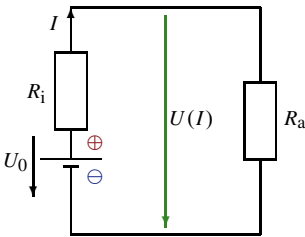
Überspannung

$$\eta = U(I) - U_0 = I(R_i - R_{\text{el}})$$

Spannungswirkungsgrad

$$\eta_U = U(I)/U_0$$

▷2.18 Ersatzschaltbild einer Stromquelle mit Innen- und Außenwiderstand.



Die elektrische Momentanleistung ist das Produkt aus Zellspannung und Strom. Der Spannungsabfall am Innenwiderstand der Stromquelle erzeugt Abwärme.

$$P = U I = \underbrace{I U_0}_{\text{elektrische Leistung}} - \underbrace{I^2 R_i}_{\text{Wärmeleistung}} \quad (2.18)$$

Die *maximale Leistung* liefert eine galvanische Zelle bei der halben Leerlaufspannung, kurz bevor die Zellspannung bei hohen Stromdichten abrupt abfällt.

$$P = U I = U x U_0 / R_i = (1 - x) x U_0^2 / R_i \text{ und } \frac{dP}{dx} = 0 \text{ für } x = 1/2$$

$$\Rightarrow P_{\text{max}} = \frac{U_0^2}{4 R_i} \text{ bei } U = \frac{1}{2} U_0 = I R_i = I R_a \quad (2.19)$$

Die maximale Leistung fließt, wenn Verbraucher R_a und Innenwiderstand R_i gleich groß sind (Leistungsanpassung).

Die Brennstoffzelle erreicht ihre größte Leistung bei mittleren Strömen. Mit steigender *Temperatur* wächst die Zellspannung, die Überspannungen sinken und die Leistung wächst. Die *Leistungsdichte* (auf den Elektrodenquerschnitt bezogene Leistung) eignet sich besser zum Vergleich von Brennstoffzellen als die Stromdichte. Die Leistungs-Stromdichte-Kennlinie verläuft parabolisch, wenn die Strom-Spannungs-Kurve linear aussieht (▷Abb. 2.24).

2.8 Überspannung

Die *Überspannung*, engl. *overpotential*, früher: *Polarisationsspannung*, beschreibt die Abweichung des Elektrodenpotentials bei Stromfluss vom reversiblen Ruhepotential einer Arbeitselektrode. Ursache der Überspannung sind langsame *Elektrodenvorgänge*, die wie Widerstände wirken und den Ladungstransport begrenzen. Um die kinetischen Hemmungen zu überwinden, muss ein um die Überspannung höheres Elektrodenpotential als das theoretisch ausreichende Gleichgewichtspotential angelegt werden, damit eine gewünschte Elektrodenreaktion abläuft. Die Überspannung η hängt vom Elektrodenmaterial und Art, Konzentration, pH und Strömung des Elektrolyten ab; sie steigt mit zunehmender Temperatur und Stromdichte und sinkt mit zunehmender Elektrodenoberfläche.

Die Gesamtüberspannung setzt sich aus den Teilüberspannungen der einzelnen Elektrodenprozesse zusammen; der ohmsche Spannungsabfall („IR-Drop“) im Elektrolyten zählt nicht dazu.¹²

$$\eta = \eta_D + \eta_d + \eta_r + \eta_k + \dots$$

(2.20)

- η_D Durchtrittsüberspannung (V)
- η_d Diffusionsüberspannung (V)
- η_r Reaktionsüberspannung (V)
- η_k Kristallisationsüberspannung (V)

Um die Abwärme klein zu halten, müssen der *Innenwiderstand* R_i und der *Elektrolytwiderstand* R_{el} klein sein — schnelle Elektrodenreaktionen, große Elektrodenoberfläche, hohe Elektrolytleitfähigkeit und geringer Elektrodenabstand sind vorteilhaft.

Die **Durchtrittsüberspannung** η_D beschreibt die Geschwindigkeit des Elektronenübergangs¹³ zwischen Brennstoff und Oxidationsmittel an den Elektroden. Bei Brennstoffzellen bestimmt üblicherweise die Kathode (Sauerstoffelektrode) die Gesamtüberspannung, während die Anode (Wasserstoffelektrode) vernachlässigbar ist.

Die Wasserstoffoxidation läuft bereitwillig an Platin-, Palladium- und Nickelelektroden ab. Die Sauerstoffreduktion geht befriedigend bei erhöhter Temperatur an Silber, Aktivkohle und lithiiertem Nickeloxid. ▷Tab. 2.20

Bei großer Stromdichte kommen **Diffusionsüberspannungen** hinzu. Ursächlich ist der verzögerte Transport von Gasen an die reaktive Dreiphasengrenzfläche oder — bei der alkalischen Brennstoffzelle — von OH^\ominus -Ionen von der Kathode zur Anode und von Wasser in umgekehrter Richtung. Eine Rolle spielt auch die begrenzte Gaslöslichkeit im Elektrolyten. Poröse Gasdiffusionselektroden halten den Diffusionsweg klein und senken η_d .

▷2.19

Überspannung
einer Elektrode

$$\eta = \varphi(I) - \varphi_0 = E(I) - E_0$$

einer elektrochemischen Zelle

$$\eta_{\text{Anode}} + |\eta_{\text{Kathode}}| = U - U_0$$

Vorzeichen:
⊕ anodisch
⊖ kathodisch

φ absolutes Elektrodenpotential
 φ_0 Ruhepotential
 E Elektrodenpotential gegen eine Bezugselektrode
 U Zellspannung
 U_0 reversible Zellspannung
(▷Kap. 2.13)

▷2.20

| Wasserstoff- und Sauerstoffüberspannung in 1 mol/l Kalilauge bei 25 °C und 1 mA/cm ² (in V) | | |
|--|--------------------|--------------------|
| | $\eta(\text{H}_2)$ | $\eta(\text{O}_2)$ |
| Pd | <0,01 | 0,31 |
| Pt | <0,01 | 0,5 |
| Au | 0,2 | 0,23 |
| Ni | 0,25 | 0,23 |
| Fe | 0,2 | 0,3 |
| Ag | 0,3 | 0,32 |
| Cu | 0,35 | – |
| Pb | 0,6 | 0,89 |
| Hg | 1,3 | – |
| Grafit | – | 0,5 |

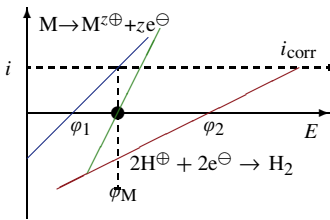
¹² Die Kristallisationsüberspannung spielt eine Rolle bei der elektrolytischen Metallabscheidung, nicht aber bei Brennstoffzellen.

¹³ engl. *charge transfer*

2.9 Strom-Spannungs-Kennlinie

Brennstoffzellen zeigen wie alle elektrochemischen Energiewandler eine nicht lineare Kennlinie (▷Abb. 2.22). Ursache dafür ist, dass der Innenwiderstand R_i nicht konstant ist, sondern vom fließenden Strom abhängt. Markant sind folgende Abschnitte.

▷2.21 *Mischpotential* ϕ_M der Gleichgewichtspotentiale von Metallauflösung ϕ_1 und Wasserstoffabscheidung ϕ_2 bei der Säurekorrosion



| | |
|----------|--|
| E_0 | Ruhepotential |
| $E(I)$ | Elektrodenpotential |
| I | Stromstärke |
| I_0 | Austauschstrom (für die Sauerstoffreduktion) |
| R_{el} | Elektrolytwiderstand |
| b | TAFEL-Steigung |

Qualitative Analyse der Strom-Spannungs-Kurve

$$\frac{dE}{dI} = -\frac{b}{I} - R_{el}$$

Niedrige Ströme:
steiler Abfall der Zellspannung,
Aktivierungsüberspannung,
Durchtrittsreaktion u.a.

Mittlere Stromdichte:
ohmscher Spannungsabfall
im Elektrolyten ($R_{el} \gg b/I$)

Hohe Ströme:
Diffusionsüberspannung und
Diffusionsgrenzstrom.

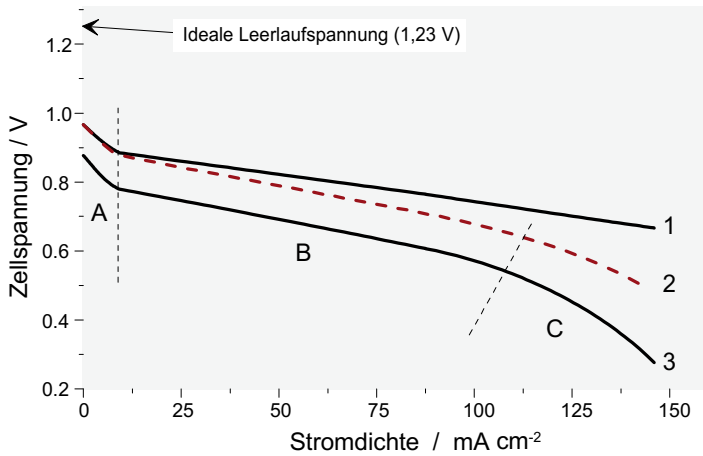
1. Die gemessene **Leerlaufspannung** — engl. *Open Circuit Potential* (OCP) — liegt deutlich unter dem theoretischen Wert der *reversiblen Zellspannung* von 1,23 V (bei Knallgaszellen wie PAFC, AFC, PEM). Es bildet sich ein *Mischpotential* (▷Abb. 2.21) aus, weil an der Kathode Sauerstoff reduziert und gleichzeitig Platin, Kohle oder Verunreinigungen oxidiert werden. Der tatsächliche *Wirkungsgrad* ist daher selbst bei winzigen Strömen um 8 bis 16 % kleiner als der theoretische.
2. **Aktivierungsbereich.** Beim Stromfluss tritt ein Spannungsverlust durch die *Durchtrittsreaktion* auf, bei der Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt „tunneln“. Maßgeblich bestimmt die Sauerstoffreduktion (Kathode) die Strom-Spannungs-Kurve, während die Überspannung der Wasserstoffelektrode gegen Null geht (bei Platin). Der quasiexponentielle Spannungsabfall $E(I) - E_0$ heißt *Aktivierungsüberspannung*, ist stark temperaturabhängig und typisch für die elektrokatalytische Aktivität der Elektrode und lässt durch die sogenannte TAFEL-Gleichung linearisieren (▷Abb. 2.23).

$$E(I) = E_0 - b \log I - I R_{el} \quad \text{mit} \quad E_0 = E_{00} + b \log I_0$$

Hochtemperaturbrennstoffzellen haben hohe Austauschstromdichten ($> 1 \text{ mA/cm}^2$), so dass die Kennlinie zwischen 0 und einigen hundert mA/cm^2 nahezu linear verläuft.

3. **Arbeitsbereich.** Der ohmsche Spannungsabfall (IR-Drop) in Elektrolyt und Elektrodenmaterialien wächst proportional zur Stromstärke. Vorteilhaft sind Ionenleiter mit großer Leitfähigkeit, also kleinem Elektrolytwiderstand R_{el} .
4. **Grenzstrombereich.** Bei hohen Strömen knickt die Kennlinie ab, wenn der An- oder Abtransport der Reaktionspartner geschwindigkeitsbestimmend wird; dann begrenzt der Stofftransport durch Diffusion und Konvektion die schnellere elektrochemische Reaktion. Vor der Elektrode baut sich ein Konzentrationsgradient auf. Mit strukturierten Gasdiffusionselektroden und einer ausgetüftelten Strömungsführung treten Stofftransporthemmungen in modernen Brennstoffzellen erst bei hohen Stromdichten von einigen A/cm^2 auf.

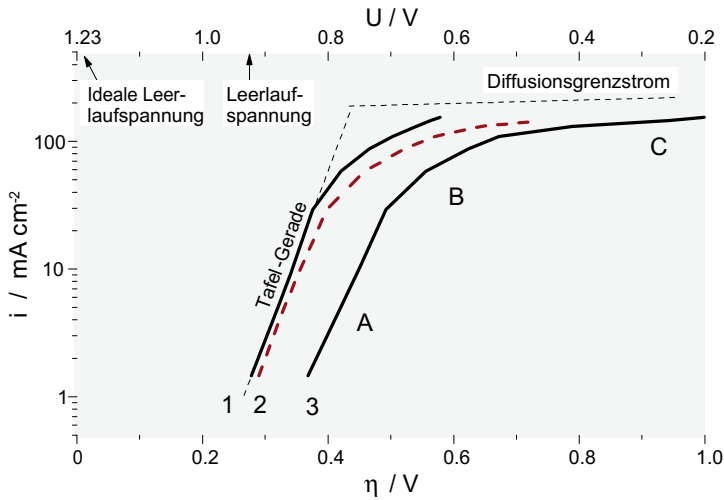
Die *Elektrodenkinetik* wird vom langsamsten Teilschritt bestimmt: die Durchtrittsreaktion bei kleinen Strömen und zusätzlich Diffusionsvorgänge bei hohen Strömen. Die Kennlinie bei organischen Brennstoffen ist komplizierter als in Knallgaszellen.



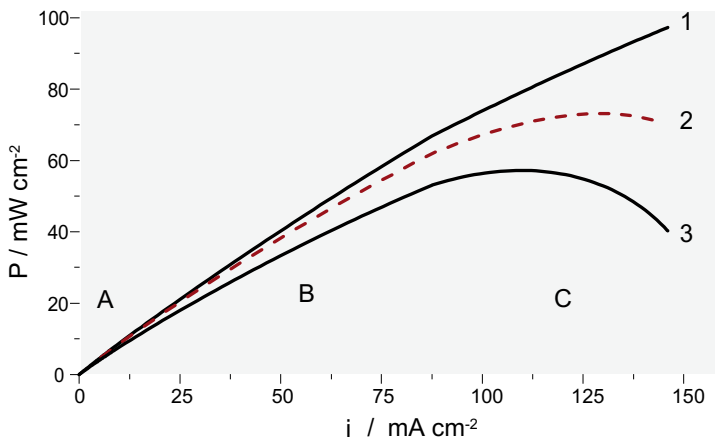
▷ **2.22** Strom-Spannungs-Kennlinie einer alkalischen Brennstoffzelle (nach ELENCO, 6,6 mol/l KOH, 70 °C)

1 H₂/O₂ (Platin),
2 H₂/Luft (Platin),
3 H₂/Luft (ohne Platin).

Typische Abschnitte:
A Aktivierung der Elektroden
(Durchtrittsreaktion u.a.)
B Spannungsabfall im Elektrolyt,
C limitierter Stofftransport.



▷ **2.23** TAFEL-Diagramm: logarithmierte Stromdichte-Überspannungs-Kennlinie der alkalischen Brennstoffzelle. Die Sauerstoffelektrode bestimmt die Zellspannung. (Theorie siehe 2.13)



▷ **2.24** Leistungskennlinie der alkalischen Brennstoffzelle.

2.10 Impedanzspektrum

▷2.25

Impedanz

Ohmsches Gesetz

$$\begin{aligned}\underline{Z} &= \frac{U(t)}{I(t)} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} e^{j(\varphi_u - \varphi_i)} \\ &= |\underline{Z}| e^{j\varphi} = Z [\cos \varphi + j \sin \varphi] \\ &= \underline{U} / \underline{I} \\ &= \text{Re } \underline{Z} + j \text{Im } \underline{Z} = R + jX\end{aligned}$$

Wirkwiderstand (Resistanz)

$$R = \text{Re } \underline{Z} = Z' = |\underline{Z}| \cos \varphi$$

Blindwiderstand (Reaktanz)

$$X = \text{Im } \underline{Z} = Z'' = |\underline{Z}| \sin \varphi$$

Impedanzbetrag

$$\begin{aligned}Z = |\underline{Z}| &= \frac{U_{\text{eff}}}{I_{\text{eff}}} = \frac{\hat{U}}{\hat{I}} \\ &= \sqrt{(\text{Re } \underline{Z})^2 + (\text{Im } \underline{Z})^2}\end{aligned}$$

Phasenverschiebungswinkel
zwischen Spannung und Strom

$$\begin{aligned}\tan \varphi &= \tan(\varphi_u - \varphi_i) \\ &= \frac{\text{Im } \underline{Z}}{\text{Re } \underline{Z}} = \frac{X}{R} = \arctan \frac{Q}{P}\end{aligned}$$

Admittanz (Scheinleitwert)

$$\underline{Y} = \frac{1}{\underline{Z}}$$

Kapazität

$$C(\omega) = \text{Re } \underline{C} = \frac{\text{Im } \underline{Y}}{\omega} = \frac{-\text{Im } \underline{Z}}{\omega |\underline{Z}|^2}$$

- R_i Innenwiderstand
- R_P Polarisationswiderstand
- R_L Kabelwiderstand
- R_{el} Elektrolytwiderstand
- R_D Durchtrittswiderstand
- R_d Diffusionswiderstand
- R_k Kristallisationswiderstand
- Z Zellimpedanz (Ω)
- Z_L Impedanz der Zuleitungen
- Z_D Durchtrittsimpedanz
- Z_d Diffusionsimpedanz
- Z_k Kristallisationsimpedanz
- ω Kreisfrequenz: $\omega = 2\pi f$

Die Impedanzspektroskopie eröffnet einen Einblick in die Kinetik der Elektrodenvorgänge. Elektronisch und ionisch leitende Materialien setzen einem Wechselstrom gegebener Frequenz einen komplexen Widerstand entgegen, die *Impedanz* (Scheinwiderstand). Der Wechselstromwiderstand wird mathematisch als *komplexe Größe* behandelt und als Zeiger \underline{Z} der Länge $Z = |\underline{Z}|$ mit dem Winkel φ in der komplexen Ebene dargestellt (▷Tab. 2.25). Wechselstrom und -spannung ändern sich periodisch mit der Zeit; sie erreichen ihre Maximalwerte nicht gleichzeitig und sind daher um die Zeit $\varphi T / (2\pi)$ verschoben (φ Phasenwinkel in rad, T Periodendauer).

Zur gemessenen Impedanz einer wechselstromdurchflossenen Elektrode oder Zelle tragen bei:

- Ohmsche Widerstände oder *Wirkwiderstände* — durch Elektrodenmaterialien, Elektrolyt, Zuleitungen, Kontakte, Deckschichten — erwärmen sich beim Stromdurchgang.
- Induktivitäten und Kapazitäten — durch reversible und irreversible Elektrodenreaktionen — wirken als *Blindwiderstände* und setzen beim Stromdurchgang keine Wärme frei.

Ist der Blindwiderstand X negativ, ist die Impedanz \underline{Z} *kapazitiv*, d. h. die Spannung eilt der Stromstärke nach und φ ist negativ.

Ist der Blindwiderstand X positiv, ist die Impedanz \underline{Z} *induktiv*; die Spannung eilt der Stromstärke voraus und φ ist positiv.

Der Impedanzbetrag Z ist frequenzabhängig und nähert sich mit fallender Frequenz dem Gleichstrom-Polarisationswiderstand R_P .

$$Z(\omega) = Z_L + R_{el} + Z_D + Z_d + Z_r + Z_k + \dots \quad (2.21)$$

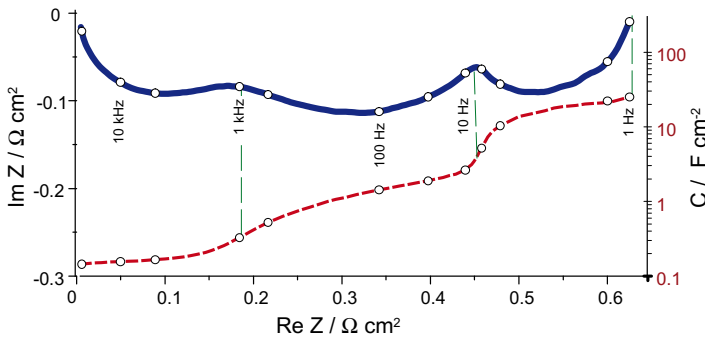
R_P vereinigt die ohmschen Widerstände aller elektrokinetischen Hemmungen und verursacht die *Zersetzungsspannung* bei der Elektrolyse und die *reale Zellspannung* bei Brennstoffzellen. Polarisationswiderstand und Elektrolytwiderstand zusammen bilden den sogenannten *Innenwiderstand* R_i der Zelle.

$$R_i = R_L + R_{el} + \underbrace{R_D + R_d + R_r + R_k + \dots}_{R_P} \quad (2.22)$$

Die *Polarisationskapazität* $C_P(\omega)$ beschreibt die elektrochemische Aktivität der Elektroden.

Die Gleichungen gelten für Einzelelektroden und Zellstacks. Widerstände und Kapazitäten werden häufig auf die Elektrodenfläche bezogen und mit der Einheit $\Omega \text{ cm}^2$ bzw. F cm^{-2} angegeben.

Das **Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle** oder einzelnen Elektrode besteht aus drei Kurvenbögen und zeigt den aktuellen Betriebszustand (▷Abb. 2.26).



▷2.26 Impedanzspektrum einer PEM-Brennstoffzelle: Ortskurve (mathematische Vorzeichenkonvention) und Frequenzgang der Kapazität.

> 1 kHz: Polymerelektrolyt,
< 1 kHz: Durchtrittsreaktion,
< 10 Hz: Diffusionshemmung.

(Interpretation: ▷Kap. 4.4)

1. **Elektrolytbogen.** Der hochfrequente Bogen (>1 kHz, in der Ortskurve links) bildet die ohmschen und kapazitiven Eigenschaften des Elektrolyten ab. Der Durchmesser der Bogens entspricht dem *Elektrolytwiderstand* R_{el} , die Kreisfrequenz am Kurvenminimum ω_m dem Kehrwert der Zeitkonstante τ .

■ Bei verdünnten wässrigen Säuren und Laugen, die den elektrischen Strom gut leiten (bis 1 S/cm), erscheint der Elektrolytbogen bei üblichen Messfrequenzen (<1 MHz) nicht ausgeprägt. In diesem Fall wird R_{el} als hochfrequenter Schnittpunkt der Ortskurve mit der reellen Achse bestimmt.¹⁴

■ Schmelz- und Festelektrolyte zeigen ausgeprägte Elektrolytbögen.¹⁵ Bei Membranen geben Widerstand und Kapazität des Elektrolyt bogens Aufschluss über die Befeuchtung.

2. **Elektrodenbogen.** Der mittelfrequente Bogen (1 kHz bis 1 Hz) bildet die Geschwindigkeit der Elektrodenvorgänge ab, insbesondere den Elektronentransfer zwischen Elektrode und der reaktiven Spezies im Elektrolyt (Durchtrittsvorgang). *Durchtrittswiderstand* R_D und Doppelschichtkapazität C_D korrelieren mit der Aktivität des Elektrokatalysators. ▷Abb. 2.26

3. **Stofftransportbogen.** Der niederfrequente Bogen (<1 Hz) bildet die Hemmung des Stofftransportes der Reaktionspartner und -produkte von und zur Elektrode ab. Typisch für eine Diffusionshemmung ist der — theoretisch 45° geneigte — Geradenabschnitt, der sich erst bei tiefen Frequenzen zum Kreisbogen schließt. Ursächlich kann die ungenügende Brenngaszufuhr bei hohen Strömen oder ein Wasserfilm auf der Elektrodenoberfläche sein, den das Brenngas erst durchdringen muss, bis es am Elektrokatalysator abreagiert.

Wegen ihrer kleinen Überspannung wirkt die Wasserstoffelektrode wie eine *Bezugselektrode*, so dass die gemessene Impedanz und Zellspannung im Wesentlichen die Vorgänge an der Sauerstoffelektrode zeigt. Generell überlagern sich die Impedanzen aller Zellkomponenten im Impedanzspektrum. ▷Tab. 2.27

▷2.27

Elektrolytwiderstand

$$R_{el} = \frac{\rho d}{A} = \frac{K}{\kappa}$$

$$K = \frac{d}{A}$$

Kreisfrequenz

$$\omega = 2\pi f$$

Zeitkonstante

$$\tau = RC = \frac{1}{\omega_m}$$

Zellimpedanz

$$Z = Z_{\text{Anode}} + Z_{\text{Kathode}} + Z_{\text{Elektrolyt}}$$

Zellkapazität

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\text{Anode}}} + \frac{1}{C_{\text{Kathode}}}$$

κ Leitfähigkeit (S/m)

ρ spezifischer Widerstand (Ωm)

A reale Elektrodenquerschnittsfläche (m^2)

d Elektrodenabstand (m)

K Zellkonstante (m^{-1})

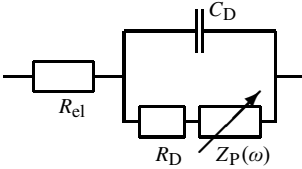
m = Minimum des Bogens

¹⁴ z. B. in schwefelsaurer Lösung oder im alkalischen System (AFC).

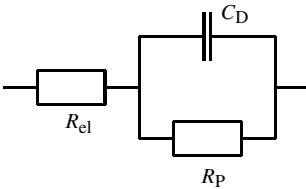
¹⁵ z. B. YSZ (bei SOFC) und PEM (bei PEFC).

2.11 Ersatzschaltbilder

▷ 2.28 Allgemeines Ersatzschaltbild einer wechselstromdurchflossenen Elektrode.



▷ 2.29 Ersatzschaltbild einer Durchtrittselektrode.



| | |
|---------------|------------------------|
| C_D | Doppelschichtkapazität |
| R_D | Durchtrittswiderstand |
| R_{el} | Elektrolytwiderstand |
| $Z_P(\omega)$ | Polarisationsimpedanz |

| | |
|-------|---------------------------------|
| c_i | Konzentration |
| D_i | Diffusionskoeffizient |
| i | aktive Spezies |
| A | Elektrodenfläche |
| I_i | Teilstrom von Anion oder Kation |
| I | Strom |

Diffusionsschichtdicke

a) ruhende Elektrode

$$\delta_N = \frac{zFDc^b}{i_{lim}}$$

b) rotierende Scheibenelektrode
laminare Strömung,
LEVICH-Gleichung

$$\delta_N = 1.75 (2\pi f)^{-0.5} \nu^{1/6} D^{1/3}$$

Elektrodenvorgänge werden durch elektrotechnische Netzwerke modelliert, am einfachsten durch eine Parallelschaltung von Doppelschichtkapazität C_D , Durchtrittswiderstand R_D und weiteren Impedanzgliedern $Z_P(\omega)$, in Reihe zum Elektrolytwiderstand R_{el} .

Netzwerkelemente

R_{el} *Elektrolytwiderstand*: ohmscher Widerstand der Lösung zwischen den Messelektroden (▷ Abb. 2.28).

Z_L *Induktiver Blindwiderstand* (Induktanz): modelliert die Selbstinduktion im stromdurchflossenen Leiter, z. B. Kabelinduktivitäten.

$$Z_L = j\omega L \quad \text{und} \quad U = -L \frac{dI}{dt}$$

Z_C *Kapazitiver Blindwiderstand*: modelliert Ladeprozesse aufgrund einer Spannungsänderung in der elektrolytischen Doppelschicht, einer Adsorptions- oder Deckschicht. Elektroden- und Zellkapazitäten sind verlustbehaftet und spannungsabhängig.

Verlustfreie Kapazität: $Z_C = [j\omega C]^{-1}$ und $C = \frac{dQ}{dU}$

Konstantphasenelement (Constant phase element, CPE): empirisches Modell für eine verlustbehaftete Kapazität ($B = 0 \dots 1$).

$$Y_{CPE} = A (j\omega)^B = A\omega^B [\cos(\varphi\pi/2) + j \sin(\varphi\pi/2)]$$

Für $B = 0,5$ gleichbedeutend mit einer WARBURG-Impedanz.

Z_d **Diffusionsimpedanz**: modelliert die Stofftransporthemmung zwischen Elektrodenoberfläche und Lösung durch lineare Diffusion.

a) *WARBURG-Impedanz*: Diffusionsimpedanz für eine unendlich ausgedehnte Diffusionsschicht. Der WARBURG-Parameter \mathcal{A} (Einheit: $\Omega s^{-0.5}$) ist ein Maß für den Diffusionswiderstand R_d .

$$Z_W = \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{j\omega}} = \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{2\omega}} - j \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{2\omega}} \quad \text{mit} \quad \mathcal{A} = \frac{|v_i| m_i RT}{(zF)^2 c_i \sqrt{D_i A}} \frac{|I_i|}{I}$$

b) *NERNST-Impedanz*: Diffusionsimpedanz für endliche Diffusionsschichtdicke δ_N .

$$Z_N = \frac{\mathcal{A}}{\sqrt{j\omega}} \tanh \left[\sqrt{\frac{j\omega}{k_N}} \right]$$

Die Eindringtiefe der Konzentrationswelle $d_i = \sqrt{\frac{2D_i}{\omega}} = \delta_N \sqrt{\frac{2k_N}{\omega}}$ ist nicht klein gegen die Diffusionsschicht δ_N , insbesondere bei Gleichstrom. Geschwindigkeitskonstante $k_N = D_i/d_N^2 = 1/\tau_N$.

Reaktionsordnung der Adsorption für LANGMUIR-Isotherme: $m_i = 1$

Z_r **Reaktionsimpedanz**. Netzwerkelement im Ersatzschaltbild einer Durchtrittsreaktion mit vorgelagerter homogener oder heterogener chemischer Reaktion.

Z_{ad} **Adsorptionsimpedanz**: Stofftransporthemmung durch Adsorption einer Spezies aus dem Elektrolyten. Serienschaltung aus Adsorptionswiderstand, Adsorptionskapazität und Diffusionsimpedanz.

2.12 Die Elektrodenoberfläche

Was passiert an einem Leiter, der in eine Lösung taucht, wenn kein äußerer Strom fließt und keine äußere Spannung anliegt? An der Phasengrenzfläche zwischen dem Elektronenleiter (Elektrode) und dem Ionenleiter (Elektrolyt) bildet sich die *elektrolytische Doppelschicht* aus.

a) HELMHOLTZ-Modell der starren Doppelschicht. Metalle neigen je nach Normalpotential zur mehr oder minder freiwilligen Abgabe von Elektronen unter Bildung von Kationen. Die dadurch geladene Elektrodenoberfläche zieht entgegengesetzt geladene Ionen aus dem Elektrolyten an, wobei sich die starre Doppelschicht von ca. 100 nm Dicke bildet. Die Oberflächenladungsdichte von Elektrode σ und Elektrolytseite $-\sigma$ ist betragsmäßig gleich.

$$|\vec{D}| = \frac{Q}{A} = \epsilon_r \epsilon_0 |\vec{E}| = \frac{\epsilon \Delta \varphi}{d} \quad (2.23)$$

\vec{D} Verschiebungsdichte (C/m^2), $\Delta \varphi$ GALVANI-Spannung.

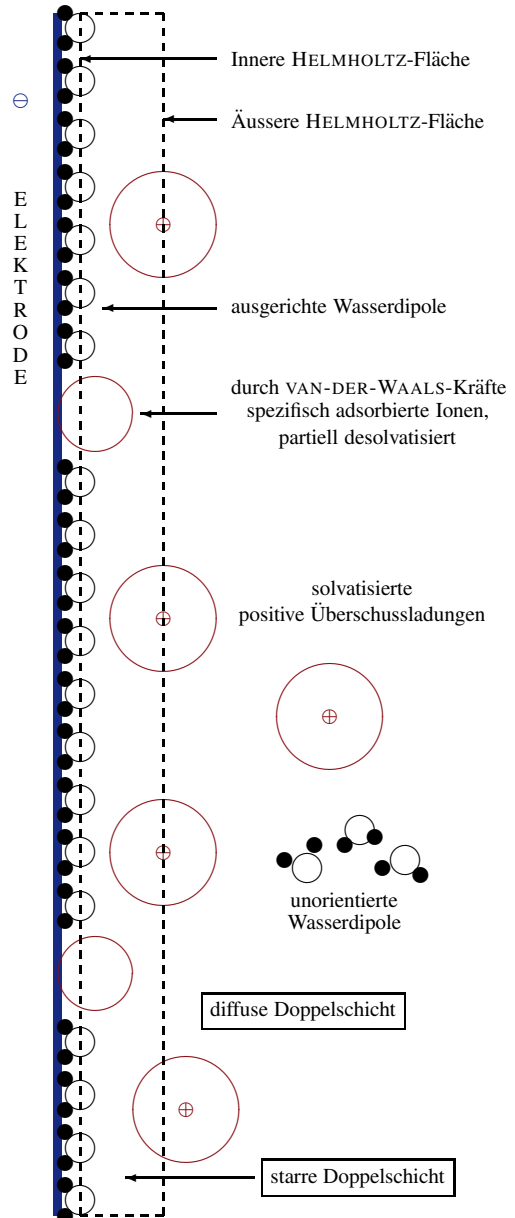
Elektroden- (E) und Elektrolytinneres (L) haben verschiedene, unbekannte Potentiale, so dass in der Doppelschicht die GALVANI-Spannung $\Delta \varphi = \varphi_E - \varphi_L$ abfällt — auch *Elektrodenpotential* genannt und gegen eine Bezugs elektrode messbar.¹⁶ In der starren Schicht fällt das Potential linear ab (▷ Abb. 2.31).

Die *Doppelschichtkapazität* beträgt 5 bis 50 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ an glatten und einige Millifarad an rauen Oberflächen und wird durch einen Plattenkondensator modelliert.

$$C_{D,H} = \frac{dQ}{dU} = A \frac{d^2 \sigma}{d(\Delta \varphi)^2} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (2.24)$$

b) STERNsches Doppelschichtmodell.

Die Doppelschichtkapazität hängt von der Konzentration der Elektrolytlösung ab. Das STERN-Modell kombiniert die starre HELMHOLTZ- und eine „diffuse“ GOUY-CHAPMAN-Schicht, in der die Überschussladungen vor der Elektrode durch Wärmebewegung und Osmose ins Elektrolytinnere verschmieren. Vor der Elektrode breitet sich eine Lösungsmittelschicht aus. Solvatisierte Ionen adsorbieren an der äußeren HELMHOLTZ-Fläche (OHP).¹⁷

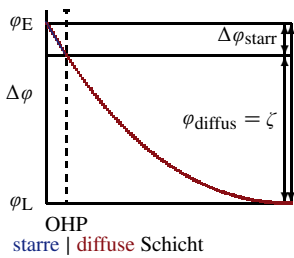


¹⁶ $E = \Delta \varphi = \varphi_E - \varphi_{\text{ref}}$, wobei sich φ_L heraushebt.

¹⁷ VOLTA-Potential ψ , äußeres Potential; vom Ionenanteil der Doppelschicht (Überschussladungen).

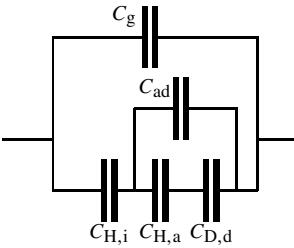
▷ 2.30 Aufbau der elektrolytischen Doppelschicht vor einer Elektrodenoberfläche.

▷2.31 Potentialverlauf in der Doppelschicht:



OHP: äußere HELMHOLTZ-Fläche
Δφ GALVANI-Spannung
L Lösung, E Elektrode

▷2.32 Ersatzschaltbild der Doppelschicht.



C_{H,i} innere HELMHOLTZ-Fläche
C_{H,a} äußere HELMHOLTZ-Fläche
C_{D,d} diffuse Doppelschicht.
C_{ad} Adsorptionskapazität
C_g geometrische Kapazität

▷2.33 DEBYE-Länge: Dicke der diffusen Doppelschicht in wässrigen 1-1-Elektrolyten bei 25 °C.

| c ^b (mol/l) | 1 | 0,1 | 0,01 | 0,001 | 10 ⁻⁴ |
|------------------------|-----|------|------|-------|------------------|
| β (nm) | 0,3 | 0,96 | 3,04 | 9,62 | 30,4 |

▷2.34 Nullladungspotential von Quecksilber (mV NHE).

| c (mol/l) | NaF | NaCl | KBr | KI |
|-----------|-----|------|-----|-----|
| 1 | 192 | 276 | 370 | 540 |
| 0,1 | 192 | 225 | 300 | 440 |
| 0,01 | 200 | — | 260 | 380 |

In verdünnter Elektrolytlösung ist die diffuse Schicht breit; für Ionenstärken ab 0,1 mol/l und hohe Potentiale jedoch verhält sich die Doppelschicht praktisch starr (ca. 0,1 nm bei 100 kV/m).

Mit der Vorstellung, dass die Elektrolytlösung in parallele Schichten dx unterteilt sei, die sich im thermischen Gleichgewicht miteinander befinden, und dass sich die Energie der Ionen in jeder Schicht kontinuierlich in Abhängigkeit des lokalen elektrischen Potentials φ ändert, liefert die POISSON-BOLTZMANN-Gleichung für symmetrische wässrige Elektrolyte ein räumlich abfallendes Potentialprofil in der diffusen Doppelschicht. Je größer Ladung bzw. Potential φ₀ der Elektrode sind, umso steiler fällt φ(x) ab und umso kompakter ist die Doppelschicht.

Die Doppelschichtkapazität ändert sich mit der Spannung. Beim Nullladungspotential¹⁸ φ_z klappen die Wasserdipole in der ersten Monolage vor der Elektrodenoberfläche von der Adsorption mit den H-Atomen zu den O-Atomen um. Am Nullladungspotential ist:

- die Doppelschichtkapazität minimal, d. h. keine freien Überschussladungen, starre Doppelschicht, ungeladene Oberfläche.
- das Zetapotential¹⁹ null: (ζ = φ_{OHP} - φ_L = 0).
- die Oberflächenspannung maximal (*elektrokapillares Minimum*, (ECM); geringste Abstoßung gleichnamiger Ladungen.²⁰

Potentialprofil für symmetrische Elektrolyte (z. B. NaCl), ▷ Abb. 2.31.

$$\varphi(x) = \frac{4kT}{ze} \arctan \left[\tanh \left(\frac{ze\varphi_0}{4kT} \right) e^{-B(x-x_{\text{OHP}})} \right]$$
$$B = \sqrt{\frac{2z^2e^2N^b/V}{\varepsilon kT}} \approx 3,288 \cdot 10^9 z\sqrt{c^b} \text{ m}^{-1} \text{ (25°C)}$$

Ladungsdichte

$$\sigma = -\varepsilon \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{\text{OHP}} = \sqrt{\frac{8kT\varepsilon N^b}{V}} \sinh \left(\frac{ze\varphi_{\text{OHP}}}{2kT} \right)$$

Doppelschichtkapazität (in F/m²). Starre und diffuse Schicht addieren sich reziprok (Serienschaltung). Für glatte Elektroden:

$$\frac{1}{C_D} = \left(\frac{d\sigma}{d\varphi_0} \right)^{-1} = \underbrace{\frac{x_{\text{OHP}}}{\varepsilon}}_{\text{starr}} + \underbrace{\left[F \sqrt{\frac{2z^2\varepsilon c^b}{RT}} \cosh \left(\frac{zF\varphi_0}{2RT} \right) \right]^{-1}}_{\text{diffus}}$$

Oberflächenspannung $\gamma = \frac{1}{A} \int_{\varphi_z}^{\varphi} C_d d\varphi$ (N/m = kg/s²)

DEBYE-Länge $\beta = \frac{1}{B} = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r kT}{2N_A e^2 I}}$ ▷ Tab. 2.33

Ionenstärke $I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N z_i^2 c_i$ (in mol/l)

¹⁸ LIPPMANN-Potential, potential of zero charge (pzc). ▷ Tab. 2.34

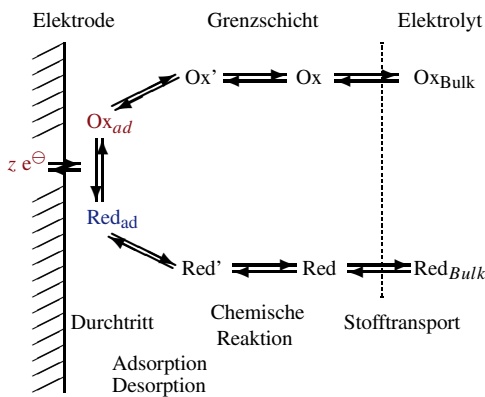
¹⁹ Zetapotential, elektrokinetisches Potential, GALVANISpannung der diffusen Doppelschicht; wichtig in bewegten Lösungen.

²⁰ Elektrokapillarität. Das Quecksilber- oder Galliumniveau einer Kapillare mit Elektrolytkontakt ändert sich beim Anlegen einer Spannung. Ein Hg-Tropfen flacht beim Benetzen mit Schwefelsäure ab (Oberflächenspannung sinkt).

2.13 Kinetik der Elektrodenvorgänge

An der Elektrodenoberfläche finden elektrische und chemische Prozesse statt (▷ Abb. 2.35).

1. Stofftransport (Diffusion, Konvektion),
2. Elektronentransfer (Durchtrittsvorgang),
3. homogen oder heterogen-katalytische Reaktion vor oder nach der Durchtrittsreaktion,
4. Oberflächenreaktionen (Adsorption, Kristallisation).



▷ 2.35 Vorgänge an der Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt.

Die Elektrodenvorgänge sind kinetisch gehemmt, d. h. sie laufen nicht beliebig schnell, sondern der langsamste Teilschritt bestimmt die Geschwindigkeit der gesamten Elektrodenreaktion, und damit die fließende Stromdichte.

Irreversible Elektrodenvorgänge wirken wie ohmsche Widerstände und setzen Wärme frei; z. B. Ladungsdurchtritt, heterogene Reaktion.

Reversible Elektrodenvorgänge wirken wie Blindwiderstände und folgen der NERNST-Gleichung und dem FARADAY-Gesetz; z. B. Reaktions- und Diffusionshemmung.

Auf die Elektrodenkinetik nehmen Einfluss:

- *Externe Variablen:* Temperatur, Druck, Zeit, Gleichgewichtslage.
- *Elektrische Größen:* Potential, Strom, Ladung, Polarisierung.
- *Elektrodenmaterial:* Geometrie, Oberfläche.
- *Stofftransport:* Diffusion, Konvektion, Oberflächenkonzentration, Adsorption.
- *Elektrolyt:* Bulkkonzentration, pH, Lösungsmittel.
- *Messverfahren:* Änderung des Systems unter Belastung.

▷ 2.36 Typen von Elektrodenreaktionen (*r* reversibel, *q* quasireversibel, *i* irreversibel).

| Elektrodenreaktion | $\text{Ox} + z e^-$ | \rightleftharpoons | Red |
|--|--|------------------------------|--|
| Vorgelagerte chemische Reaktion (1. Ordnung) | $\text{Y} \rightleftharpoons \text{Ox}$ | $\xrightleftharpoons{z e^-}$ | Red |
| Katalytische Reaktion (1. Ordnung) | $\text{A} + e^-$ | \rightleftharpoons | $\text{B} \longrightarrow \text{A} + \text{C}$ |
| (2. Ordnung) | $2 \text{A} + 2 e^-$ | \rightleftharpoons | $2 \text{B} \longrightarrow \text{A} + \text{C}$ |
| EC _{r,q,i} -Mechanismus: elektrochemisch-chemisch | $\text{Ox} + z e^-$ | \rightleftharpoons | $\text{Red} \longrightarrow \text{P}$ |
| ECE _{r,q,i} -Mechanismus | $\text{Ox} + z e^-$ | \rightleftharpoons | $\text{Red} \longrightarrow \text{A} \xrightarrow{z e^-} \text{B}$ |
| Dimerisation | $\text{Ox} + z e^-$ | \rightleftharpoons | $\text{Red} \xrightarrow{\text{Red}} \text{Red}_2$ |
| Polymerisation | $\text{Ox} + z e^-$ | \rightleftharpoons | $\text{Red} \cdots \xrightarrow{n \text{ Ox}} \text{Red} \cdot \text{Ox}_n \longrightarrow \text{B}$ |
| Parallelreaktion an der Elektrode... | $\text{Ox} \rightleftharpoons \text{Ox}_{\text{ad}}$ | $\xrightarrow{+z e^-}$ | B_1 |
| ...und in Lösung | Ox | $\xrightarrow{+z e^-}$ | B_2 |
| Geschwindigkeitsbestimmende Adsorption | Ox | $\xrightarrow{+z e^-}$ | $\text{Red} \longrightarrow \text{Red}_{\text{ad}}$ |
| Adsorptionsvorgang | Ox | \rightleftharpoons | Ox_{ad} |
| Vorausgehende Reaktion und Adsorption | Y | \rightleftharpoons | $\text{Ox} \rightleftharpoons \text{Ox}_{\text{ad}}$ |

2.13.1 Durchtrittskinetik ohne Diffusion

Die Geschwindigkeit des *Ladungsdurchtritts*, d. h. der Elektronentransfer durch die Phasengrenze, bestimmt die elektrochemische Aktivität einer Elektrode. Das elektroaktive Atom, Ion oder Molekül verweilt frei vor der Elektrode in der äußeren HELMHOLTZ-Fläche²¹ oder ist an der inneren HELMHOLTZ-Fläche²² adsorbiert. Das Elektron tunnelt von der aktiven Spezies im Elektrolyten durch die elektrolytische Doppelschicht ins Leitungsband der Anode (bei der Kathode umgekehrt). An einer *Durchtrittselektrode*²³ sind Strom I und Reaktionsgeschwindigkeit r der transportierten Ladung Q durch die Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche nach dem FARADAY-Gesetz proportional. An einer „*blocking electrode*“ laufen nichtfaradaysche Prozesse (Adsorption, Desorption) ab.

BUTLER-VOLMER-Gleichung: modelliert die Stromdichte-Überspannung-Kurve $i(\eta)$ einer durchtrittslimitierten Elektrodenreaktion $S_{\text{ox}} + z e^{\ominus} \rightleftharpoons S_{\text{red}}$. Formelzeichen \triangleright nächste Seite

$$i = i_0 \left[\frac{c_{\text{ox}}(0,t)}{c_{\text{ox}}^b} e^{a z F \eta / RT} - \frac{c_{\text{red}}(0,t)}{c_{\text{red}}^b} e^{-(1-a) z F \eta / RT} \right]$$

Spezialfall: Schneller Stofftransport (gerührte Lösung), Oberflächenkonzentration = Bulkonzentration

$$i = i_0 \left[e^{a z F \eta / RT} - e^{-(1-a) z F \eta / RT} \right] = i_0 \left[e^{\ln 10 \cdot \eta / b_{\oplus}} - e^{-\ln 10 \cdot \eta / b_{\ominus}} \right] = i_{\oplus} + i_{\ominus}$$

Austauschstromdichte. Im elektrochemischen Gleichgewicht fließt kein äußerer Strom durch die Elektrode. Gleiche Stromdichten von Anionen und Kationen treten durch die Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt. k heterogene Geschwindigkeitskonstante der Elektrodenreaktion.

$$i_0 = i_{\oplus} = |i_{\ominus}| = z F k (c_{\text{ox}}^b)^{1-\alpha} (c_{\text{red}}^b)^{\alpha} \approx z F k c^b$$

FARADAY-Stromdichte: Der Geschwindigkeit der Durchtrittsreaktion proportionaler Strom. Vorzeichen: \oplus anodische Oxidation, \ominus kathodische Reduktion. r Reaktionsgeschwindigkeit.

$$i = \frac{I}{A} = \frac{1}{A} \frac{dQ}{dt} = - \frac{zF}{A} \frac{dn}{dt} = z F r$$

Tafel-Gleichung: Für große Überspannung ($\eta \gg 70$ mV, $RT/F \ll 1$), d. h. vernachlässigbare Rückreaktion, verläuft die Stromdichte-Überspannungs-Kurve linear (irreversible Durchtrittskinetik). \triangleright Abb. 2.39

$$|\eta| = \underbrace{\frac{RT \ln 10}{a z F}}_{b_1} \left(\log i - \log i_0 \right) \quad (\text{anodisch}) \quad |\eta| = \underbrace{\frac{RT \ln 10}{(1-\alpha) z F}}_{b_2} \underbrace{\left(\log i - \log i_0 \right)}_{x} \underbrace{\quad}_{a/b_2} \quad (\text{kathodisch})$$

Durchtrittsfaktor, Transferkoeffizient oder Symmetriekoeffizient. Maß für die Symmetrie des Aktivierungsberges der Durchtrittsreaktion und der Strom-Spannungs-Kurve.

$\alpha < 0,5$: seitig der reduzierten Spezies; flache i - E -Kurve.

$\alpha > 0,5$: seitig der oxidierten Spezies; steile i - E -Kurve.

Durchtrittswiderstand: Aus der BUTLER-VOLMER-Gleichung für kleine Überspannung η ($e^x \approx 1 + x$).

$$R_D = \frac{\eta_D}{I} = \frac{RT}{z F I_0}$$

Aktivierungsenergie: Mit der ARRHENIUS-Gleichung als Steigung der Strom-Temperatur-Kurve.

$$E_A(\eta) = -R \frac{d \ln I}{d(1/T)} \quad (\text{J/mol})$$

²¹ OHP = *outer Helmholtz plane*; durch die Ladungsschwerpunkte der solvatisierten Überschussionen im Abstand des effektiven Ionenradius (DEBYE-Länge) von der Elektrode (grob: 0,3–1 nm).

²² IHP = *inner Helmholtz plane*; durch die adsorbierten Wasserdipole und partiell desolvatisierten Ionen. \triangleright Abb. 2.30

²³ engl. *charge transfer electrode* oder *nonblocking electrode*.

2.13.2 Diffusionslimitierte Durchtrittsreaktion

Eine stationäre Elektrode erreicht ihr Gleichgewichtspotential erst nach einigen Sekunden bis Minuten, weil sich die Diffusionsgrenzschicht nach Einschalten des Stromes langsam aufbaut. Bei Wechselstrom stellt sich ein quasistationäres Potential ein. ▢ Abb. 2.37

Der Stofftransport der Reaktionsteilnehmer von und zur Elektrode durch die *Diffusionsgrenzschicht* erfolgt durch

■ *natürliche Konvektion* (in ruhender Lösung auf Grund örtlicher Dichteunterschiede),

■ *erzwungene Konvektion* (in gerührter Lösung).

Bestimmt die Diffusion des elektrochemisch umgesetzten Stoffes (Depolarisator) die Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion, dann oberhalb eines bestimmten Potentials. Trotz Erhöhung der Spannung fließt maximal der *Diffusionsgrenzstrom*; er wächst mit steigender Rührgeschwindigkeit, bei der rotierenden Scheibenelektrode proportional zur Drehzahl $i_{\text{lim}} \sim \sqrt{\omega}$, und zeigt bei turbulenter Strömung kleine Schwankungen. ▢ Abb. 2.38

TAFEL-Gleichung (Anode, große Überspannung $\eta \gg 70$ mV, $RT/F \ll 1$, vernachlässigbare Rückreaktion).

$$\eta = \frac{RT \ln 10}{\alpha z F} \left[\log \frac{i_0}{i_{\text{lim}}} + \log \frac{i_{\text{lim}} - i}{i} \right] = I(R_D + R_d)$$

Diffusionswiderstand: Aus der NERNST-Gleichung folgt mit $c_i^s/c_i^b = 1 - i/i_{\text{lim}}$ und $c_j = 1$ (i, j Ox bzw. Red):

$$R_d = \frac{\eta_d}{I} = \frac{RT}{zF|i_{\text{lim}}|}$$

Stromdichte $i = i_{\text{lim}} \left[1 - e^{-zF\eta/RT} \right] = -zFr$

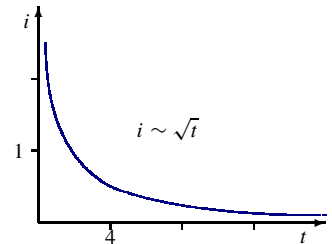
Grenzstromdichte $i_{\text{lim}} = zF\beta c^b$ und $\beta = \sqrt{\frac{D}{\delta}}$

Diffusionsgrenzschicht $\delta = zFDc^b/i_{\text{lim}} \approx 1 \dots 100 \mu\text{m}$
 $\delta = 1.61 D^{1/3} \omega^{-1/2} \nu^{1/6}$ (rotierende Scheibe)

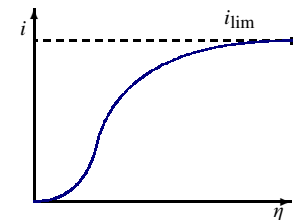
Konzentrationsgefälle $\frac{c^s}{c^b} = 1 - \frac{i}{i_{\text{lim}}}$

FICKsches Gesetz: $r = -D \frac{\partial c}{\partial x} \approx -D \left(\frac{c^b - c^s}{\delta} \right)$

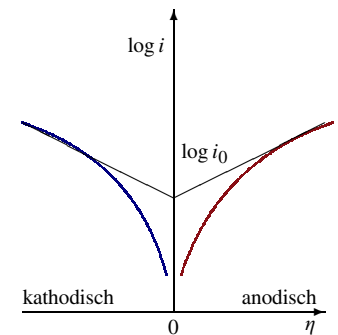
▢ 2.37 Abfall der Stromdichte bei konstantem Elektrodenpotential.



▢ 2.38 Stromdichte-Überspannung-Kurve: überlagerte Durchtritts- und Diffusionshemmung.



▢ 2.39 TAFEL-Diagramm einer Durchtrittsreaktion. Typische Steigung $b = (118/z)$ mV/dec.



A Elektrodenquerschnittsfläche (m^2)

b Tafel-Steigung (V/dec)

c molare Konzentration (mol/l)

c^b – im Elektrolytinneren

c^s – an der Elektrodenoberfläche

D Diffusionskoeffizient (m^2/s)

F Faraday-Konstante (C/mol)

I Stromstärke (A)

i Stromdichte (A/m^2)

i_0 Austauschstromdichte (A/m^2)

i_{lim} Grenzstromdichte

k Geschwindigkeitskonstante (m/s)

Q Ladungsmenge ($C = As$)

R molare Gaskonstante

r Reaktionsgeschwindigkeit ($\text{mol s}^{-1}\text{m}^{-2}$)

T thermodynamische Temperatur (K)

t Zeit (s)

z Ionenwertigkeit (Dim. 1)

α Durchtrittsfaktor

β Stoffübergangskoeffizient (m/s)

δ Grenzschichtdicke (m)

η Überspannung (+ Anode, – Kathode)

φ elektrisches Potential (V)

ω Drehkreisfrequenz (s^{-1})

2.13.3 Chemische Elektrodenreaktion

Homogene oder heterogene chemische Reaktionen zeitlich vor oder nach der Durchtrittsreaktion — z. B. die Dissoziation schwacher Säuren oder Komplexverbindungen vor der Wasserstoffabscheidung oder die Bildung von Wasser — bestimmen die Konzentration am Rand der Doppelschicht. Die Konzentration auf der Elektrodenoberfläche unterscheidet sich dann von der Bulkkonzentration im Elektrolyten ($c^s \neq c^b$). Der *Reaktionsgrenzstrom* ist unabhängig davon, ob die Lösung gerührt wird. Heterogene Reaktionen sind begleitet von Adsorption und Desorption und empfindlich gegen Elektrodengifte. Die Summe aus Diffusions- und Reaktionshemmung heißt *Konzentrationspolarisation*. Sie tritt besonders in ruhenden, kalten Elektrolyten bei hoher Stromdichte auf.

$$\text{Konzentrationsüberspannung } \eta_c = \text{Diffusionsüberspannung } \eta_d + \text{Reaktionsüberspannung } \eta_r$$

Konzentrations- oder Druckgradienten hängen von Brennstoffnutzungsgrad, Elektrodenporosität, Membrandurchlässigkeit und dem herrschenden elektrochemischen (Un)gleichgewicht ab.

Die *Kristallisationshemmung* beim Einbau abgeschiedener Substanzen (ad-Atome) in Kristallgitter, Keimbildung und Kristallwachstum wird meist der Reaktionshemmung zugerechnet. Der schnelle Prozess ($\gg 100$ kHz) ist bei Brennstoffzellen ohne Bedeutung.

| | |
|-----------------------------------|--|
| Reaktionsüberspannung | $\eta_r = \varphi_0(c^s) - \varphi_0(c^b) = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c^s}{c^b}$ |
| Reaktionsgeschwindigkeit | $r = k_1(c_1^s)^m - k_{-1}(c_2^s)^m$ |
| Elektrochemische Reaktionsordnung | $m = \left. \frac{\partial \log i}{\partial \log c} \right _E$ |

2.13.4 Ladungstransport in Elektrolyten

Der ohmsche Spannungsabfall (*IR-Drop*) durch den *Elektrolytwiderstand* und Oberflächenschichten ist keine kinetische Hemmung und stromdichteunabhängig. Der Potentialabgriff mittels HABER-LUGGIN-Kapillare behebt den Messfehler weitgehend (Dreielektrodenanordnung ▷ Abb. 2.8).

Migration, die langsame Ionenwanderung, spielt wässrigen Lösungen keine Rolle. Organischen Elektrolyten setzt man ein inertes *Leitsalz* (wie Tetraethylammoniumtetrafluoroborat) zu, das den Stromtransport übernimmt und keine Elektrodenreaktionen eingeht. In Festelektrolyten ist meist nur ein Ion mobil, das unter dem Zwang des elektrischen Feldes Ladung transportiert.

| | |
|-------------------------|--|
| POISSON-Gleichung: | Aus $\vec{\nabla} \vec{E}(\vec{r}) = \varrho / \varepsilon$ mit $\vec{E}(\vec{r}) = -\text{grad } \varphi(\vec{r}) \Rightarrow \Delta \varphi(\vec{r}) = -\frac{\varrho}{\varepsilon}$ |
| | Der Elektrolyt im Ganzen ist elektroneutral, so dass $\vec{\nabla} \vec{E} = 0$. |
| NERNST-PLANCK-Gleichung | $r = \frac{1}{A} \frac{dn_i}{dt} = \underbrace{\frac{i}{zF}}_{\text{Reaktion}} + \underbrace{\left(-D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} \right)}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{v_{x,i} c_i}_{\text{Konvektion}} + \underbrace{t_i \frac{i}{zF}}_{\text{Migration}}$ |
| | <i>Migration</i> ist vernachlässigbar bei Leitsalzzugabe. <i>Konvektion</i> entfällt bei $Sc = v/D \gg 1000$. |
| Überführungszahl | $t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{ z_i u_i c_i}{\sum z_i u_i c_i} = \frac{ z_i \lambda_i c_i}{\sum z_i \lambda_i c_i} \quad \lambda_i \text{ molare Ionenleitfähigkeit}$ |
| Diffusionskoeffizient | $D_i = \frac{u_i RT}{z_i F} = \frac{\lambda_i RT}{(z_i F)^2} \quad u_i \text{ Ionenbeweglichkeit}$ |

2.14 Wasserstoffelektrode

Die kathodische **Wasserstoffabscheidung** aus wässrigen Lösungen findet oberhalb der Zersetzungsspannung (theoretisch 1,23 V) statt. Die Elektrodenvorgänge sind: 1. Stofftransport, 2. Durchtrittsvorgang und 3. Rekombination. In einer Knallgas-Brennstoffzelle laufen diese Vorgänge rückwärts.

| In saurer Lösung $E^0 = 0$ | In basischer Lösung $E^0 = -0,828 \text{ V NHE}$ |
|---|--|
| (1) $\text{H}^\oplus(\text{Bulk}) \rightleftharpoons \text{H}^\oplus(\text{Doppelschicht})$ | $\text{H}^\oplus(\text{Bulk}) \rightleftharpoons \text{H}^\oplus$ |
| (2) $\text{H}^\oplus + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ad}}$ | $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^\ominus$ |
| (3) $\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad : 2$ | $\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{H}_2 \quad : 2$ |
| $\text{H}^\oplus + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2$ | $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^\ominus$ |

In *neutraler Lösung* überwiegt anodisch, bei der Brennstoffzelle, die Wasserstoffoxidation $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^\oplus + 2\text{e}^\ominus$, weil keine OH^\ominus benötigt werden. Kathodisch, im Fall der Elektrolyse, überwiegt bei pH 7 der Vorgang $\text{H}_2\text{O} + \text{e}^\ominus \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^\ominus$.

Das Potential der *Wasserstoffelektrode* bei bestimmten Temperaturen und Drücken ergibt sich aus der NERNST-Gleichung:

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{\sqrt{p_{\text{H}_2}/p^0}}{a_{\text{H}^\oplus}}$$

(2.25)

$$E(25^\circ\text{C}) = -0,05916 \cdot \left[\text{pH} + \frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^0} \right) \right]$$

Für die Wasserstoff- und Sauerstoffsabscheidung durch Gleichstrom-elektrolyse gelten die **FARADAYSchen Gesetze**.

1. Die abgeschiedene Stoffmenge ist der elektrischen Ladungsmen-
ge proportional.

2. Die von gleichen Ladungsmengen abgeschiedene Massen m ver-
halten sich wie die molaren Äquivalentmassen M/z bzw. elektro-
chemischen Äquivalente k . Die FARADAY-Konstante $F = 96485$
C entspricht der Ladung von 1 mol Elektronen.

$$Q = \int I \, dt = z F n = \frac{m}{k} \quad \text{und} \quad k = \frac{M}{z F}$$

(2.26)

Für die Abscheidung eines idealen Gases:

$$m = \frac{V^0 M}{V_m} = \frac{p V}{T} \frac{T^0}{p^0} \frac{M}{V_m} \quad \text{und} \quad V = \frac{T}{p} \frac{p^0}{T^0} \frac{V_m}{z F} \cdot Q$$

(2.27)

Die *Stromausbeute* α — die tatsächlich abgeschiedene Masse, bezo-
gen auf die faraday'sche — berücksichtigt Verluste der praktischen
Elektrolyse. Die Überspannung der H_2 -Abscheidung ist an Platin
am geringsten, an Quecksilber am größten. In der Praxis werden aus
Kostengründen Stahlkathoden eingesetzt.

▷2.40 Elektrodenvorgänge bei der Wasserstoffabscheidung.

- (1) Diffusion aus dem Lösungs-
inneren (Bulkphase),
- (2) Durchtrittsreaktion,
- (3) chemische Reaktion.

▷2.41 Elektrolyse: Potential E^0 der H_2 -Abscheidung (V NHE).

| pH 0 | pH 7 | pH 14 |
|------|--------|--------|
| 0 | -0,414 | -0,828 |

▷2.42 FARADAY-Gesetz: abgeschie-
dene Gasmenge je Ladungseinheit
bei 0 °C und 102325 Pa

| |
|----------------------------|
| Sauerstoff: |
| 0,05802 ml/C = 0,2089 l/Ah |
| Wasserstoff: |
| 0,1162 ml/C = 0,4185 l/Ah |

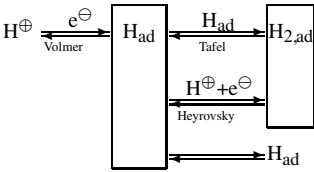
Molares Normvolumen:

$$V_m = \frac{RT}{p^0} = 22,4 \text{ m}^3/\text{kmol}$$

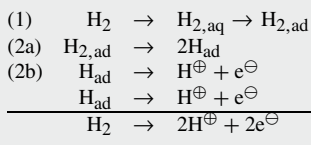
- M molare Masse (g/mol)
- m abgeschiedene Masse (kg)
- p^0 Normdruck (101325 Pa)
- T^0 Normtemperatur (0 °C)
- V abgeschied. Gasvolumen (m³)
- V^0 Volumen bei 0 °C

2.15 Wasserstoffoxidation

▷2.43 Elektrodenvorgänge an der Wasserstoffelektrode



▷2.44 VOLMER-TAFEL-Mechanismus: aq = solvatisiert, ad = adsorbiert. H[⊕] steht für H₃O[⊕] und höhere Spezies.



An der Anode einer Knallgas-Brennstoffzelle laufen die Vorgänge der elektrolytischen Wasserstoffabscheidung rückwärts.

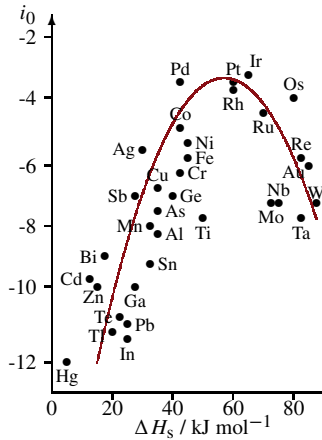
- 1. Antransport von gelöstem Wasserstoff durch Diffusion und Konvektion an die Elektrodenoberfläche. Adsorption an der Elektrodenoberfläche.
- 2. Aufbrechen der H–H-Bindung unter Bildung von atomar adsorbiertem Wasserstoff (TAFEL-Reaktion) und Durchtrittsreaktion (VOLMER-Reaktion und/oder HEYROVSKY-Reaktion).
- 3. Abtransport der gebildeten Hydroniumionen aus dem Doppelschichtbereich durch Diffusion und Konvektion.

a) Beim **VOLMER-TAFEL-Mechanismus**, der an Platinmetallen in saurer Lösung ausschlaggebend ist, erfolgt der Ladungsdurchtritt in $n = 2$ gleichen Ein-Elektronen-Schritten. Die Wertigkeit der Elektrodenbruttoreaktion ist $z = 2$, aber jeder Durchtrittsreaktion $n/z = 1$, so dass F/RT statt $2F/RT$ in der Strom-Spannungs-Beziehung steht. Die VOLMER-Reaktion ist bei Platin, Quecksilber, Kupfer, Silber und Eisen geschwindigkeitsbestimmend; die kathodische TAFEL-Steigung beträgt typisch 118 mV.

Durchtrittsströmdichte $i_D = i_0 \left[e^{aF\eta_D/RT} - e^{-(1-a)F\eta_D/RT} \right]$

In Gleichgewichtsnähe $i_D = \frac{i_0 F}{RT} \eta_D \quad \text{und} \quad R_D = \frac{RT}{i_0 F}$

▷2.45 Vulkankurve der Metalle: Austauschstromdichte gegen Sublimationswärme (Maß für die Adsorptionenthalpie).



Platin katalysiert die TAFEL-Reaktion hervorragend, so dass über 90 % der Elektrodenoberfläche mit atomarem Wasserstoff bedeckt sind (bei Gold nur 3 %; bei Quecksilber null). Die heterogene Reaktion $2H_{ad} \rightleftharpoons 2H^{\oplus} + 2e^{\ominus}$ hängt vom Belegungsgrad $\theta_H(i)$ der Oberfläche mit atomarem Wasserstoff ab, so dass anodisch ein rührunabhängiger Reaktionsgrenzstrom auftritt (vom Diffusionsgrenzstrom des H₂-Transports überlagert).²⁴ Eine mittelgroße *Adsorptionswärme* (230 kJ/mol) ist für die schnelle H–H-Spaltung, Desorption und heterogene Reaktion entscheidend. Die Austauschstromdichten verschiedener Metalle folgen einer **Vulkankurve**.

Die *Austauschstromdichte an Platin* (und katalytische Aktivität) ist bei pH 7 am geringsten, bei pH 0 und pH 12,5 am größten. In stark alkalischer Lösung spielt die Oberflächenrauhigkeit eine Rolle, die H₂-Löslichkeit sinkt und OH[⊖]-Ionen konkurrieren um Adsorptionsplätze. Oberhalb 0,8 V NHE ist wasserstoffumspültes Platin in wässrigen Lösungen mit einer Sauerstoffchemisorptionsschicht bedeckt und passiviert gegenüber der Wasserstoffoxidation. Passivierend wirken auch Ionen (I[⊖] > Br[⊖] > Cl[⊖] > SO₄^{2⊖}).

²⁴ An einer für die Durchtrittsreaktion vergifteten rotierenden Scheibenelektrode ist die Diffusion relativ schnell und der Reaktionsgrenzstrom sichtbar.

b) Beim konkurrierenden **VOLMER-HEYROVSKY-Mechanismus** liegen zwei unterschiedliche Durchtrittsschritte vor (Zweifachelektrode). Die Extrapolation der TAFEL-Geraden führt zu zwei Austauschstromdichten [7]. Der anodische und kathodische Durchtrittsfaktor α ergänzen sich nicht notwendigerweise zu eins. Es fehlt ein Reaktionsgrenzstrom wie bei der TAFEL-Reaktion.

Durchtrittsströmdichte

$$i_D = \frac{2i_{0,1}i_{0,2} \left[e^{(\alpha_1+\alpha_2)F\eta_D/RT} - e^{-(2-\alpha_1-\alpha_2)F\eta_D/RT} \right]}{i_{0,2}e^{\alpha_2 F\eta_D/RT} + i_{0,1}e^{-(1-\alpha_1)F\eta_D/RT}}$$

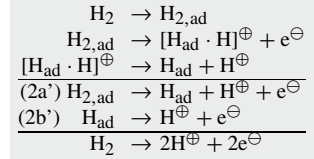
TAFEL-Gleichung für hohe Stromdichte, $|\eta_D| \gg RT/F$.

$$\log i_D = \log 2i_{0,1} + \frac{\alpha_1 F \eta_D}{RT \ln 10} \quad (\text{anodisch})$$

$$\log |i_D| = \log 2i_{0,2} + \frac{(1-\alpha_2)F |\eta_D|}{RT \ln 10} < \eta_D \quad (\text{kathodisch})$$

In Gleichgewichtsnähe: $R_D = \frac{di_D}{d\eta_D} = \frac{RT}{4F} \left[\frac{1}{i_{0,1}} + \frac{1}{i_{0,2}} \right]$

▷ **2.46** VOLMER-HEYROVSKY-Reaktion. H^\oplus steht für H_3O^\oplus und ähnliche Spezies.



Index 1 für (2a'),

Index 2 für (2b').

2.16 Sauerstoffelektrode

Oberhalb der Zersetzungsspannung scheidet eine Anode (Pluspol) aus einem wässrigen Elektrolyten Sauerstoff ab. Schritt 2 ist geschwindigkeitsbestimmend.

| In saurer Lösung | In basischer Lösung | |
|--|---|-------------|
| (1) $H_2O \rightleftharpoons OH_{ad} + H^\oplus + e^\ominus$ | $OH^\ominus \rightleftharpoons OH_{ad} + e^\ominus$ | $ \cdot 2$ |
| $OH_{ad} \rightleftharpoons OH_{ad}$ (Platzwechsel) | | |
| (2) $OH_{ad} \rightleftharpoons O_{ad} + H^\oplus + e^\ominus$ | $OH_{ad} + OH^\ominus \rightleftharpoons O_{ad} + H_2O + e^\ominus$ | $ \cdot 2$ |
| (3) $2 O_{ad} \rightleftharpoons O_2$ | $2 O_{ad} \rightleftharpoons O_2$ | |
| $2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^\oplus + 4e^\ominus$ | $4 OH^\ominus \rightleftharpoons 2H_2O + O_2 + 4e^\ominus$ | |

Das Potential der *Sauerstoffelektrode*, zum Beispiel eines luftumspülten Platinbleches, lautet mit der NERNST-Gleichung.

$$E = 1,229 - 0,05916 \left[\text{pH} + \frac{1}{2} \log \left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus} \right) \right]$$

bei 25 °C. In saurer Lösung beobachtet man wegen kinetischer Hemmungen ein Potential $E^0 \approx 1,15$ V anstatt des theoretischen Wertes 1,229 V.

Die anodische *Sauerstoffabscheidung* erfordert eine geschlossene Oxideckschicht auf der Elektrode (adsorbierte OH-Radikale, > 800 mV RHE). Die kathodische *Sauerstoffreduktion* hingegen erfordert ein Potential, in dem die Oberfläche weitgehend frei von Sauerstoffdeckschichten ist.

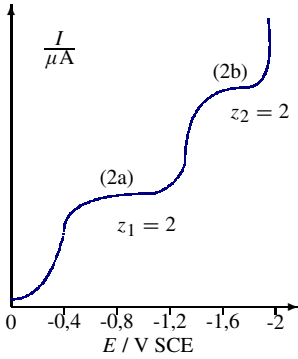
Elektrokatalysatoren wie Platinmetalle und Silber eignen sich gleichermaßen für die Sauerstoffabscheidung und die Sauerstoffreduktion. Für die technische Elektrolyse werden katalytisch beschichtetes Nickel oder Titan eingesetzt (z. B. Ti/RuO₂, Ni/IrO₂).

▷ **2.47** Elektrolyse: Potential E^0 der O₂-Abscheidung (V NHE).

| pH 0 | pH 7 | pH 14 |
|--------|--------|--------|
| +1,229 | +0,185 | +0,401 |

2.17 Sauerstoffreduktion

▷2.48 Zweistufenmechanismus der indirekten Sauerstoffreduktion
 $O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$.
 dc-Polarogramm in luftgesättigter 1-molarer KCl-Lösung [7].



ILKOVIC-Gleichung:

$$i_{\text{lim}} = 607 z \sqrt{D} m^{2/3} c^b t^{1/6}$$

Für Gelöstsauerstoff:
 c^b Konzentration in Lösung
 D Diffusionskoeffizient

Quecksilbertropfelektrode:
 m Massendurchfluss
 t Tropfzeit

▷2.49

Potential der Sauerstoff-Hyperoxid-Elektrode in alkalischer Lösung

$$E^0 = -0,065 - 0,029 \log \frac{a_{OH^-} a_{HO_2^-}}{p_{O_2} a_{H_2O}}$$

$$a_{HO_2^-} = 10^{-5} \dots 10^{-11} \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow E^0 \approx 0,22 \text{ V.}$$

Wasserstoffoxidation:
 -0,83 V (pH 14)

Sauerstoffreduktion:
 +0,22 V

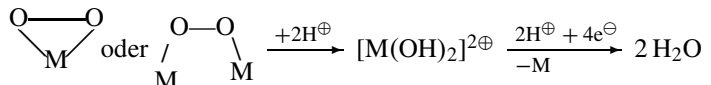
Ruhepotential:
 $E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0 = 1,05 \text{ V}$

Die kathodische Teilreaktion der Knallgas-Brennstoffzelle und der Sauerstoffkorrosion hat anders als die Wasserstoffoxidation eine hohe Aktivierungsenergie und Überspannung, selbst an guten Elektrokatalysatoren wie Platin und Silber (400 mV bei 1 mA/cm²). Die Austauschstromdichte ist gering, das *Ruhepotential* stellt sich langsam und schlecht reproduzierbar um 1,1 V NHE (sauer) bzw. 0,3 V NHE (alkalisch) ein, wobei die Bildung von Wasserstoffperoxid H_2O_2 bzw. Hyperoxid HO_2^\oplus potentialbestimmend ist [7].²⁵

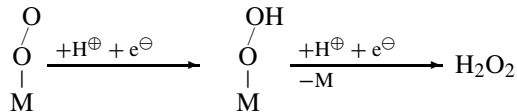
| Saure Lösung | Alkalische und neutrale Lösung |
|--|--|
| (1) Direkte Reduktion (1,23 V NHE) $O_2 + 4H^\oplus + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | (0,401 V NHE) $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ |
| (2) Indirekte Reduktion (0,682 bzw. 1,77 V NHE) | (-0,065 bzw. 0,867 V NHE) |
| a) $O_2 + 2H^\oplus + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ | $O_2 + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons HO_2^- + OH^-$ |
| b) $H_2O_2 + 2H^\oplus + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$ |
| $O_2 + 4H^\oplus + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ |

Mechanistisch treten zwei *Parallelreaktionen* mit unterschiedlicher Adsorption des Sauerstoffs am Elektrodenmaterial auf.²⁶

1. Direkte Reduktion zu Wasser (saure Lösung) bzw. Hydroxid (alkalische Lösung), wobei O_2 eine Peroxidbrücke über ein oder zwei Metallzentren bildet. Bei Platin und Silber im Grenzstrombereich (hohe Stromdichte) der bevorzugte Reaktionsweg. Für saure Lösung:



2. Indirekte Reaktion über Wasserstoffperoxid (sauer) bzw. Hyperoxid HO_2^- (basisch), wobei O_2 mit einem Winkel von 120° ans Metall bindet. Vorrangig bei Platin und Silber (niedrige Stromdichte im TAFEL-Bereich), Gold, Graphit, Kohle; ausschließlich bei Quecksilber.



Die kathodische TAFEL-Gerade²⁷ führt zur Austauschstromdichte der geschwindigkeitsbestimmenden Hyperoxidbildung (2a), die bei pH 7 am kleinsten, bei pH 0 und 14 am größten ist.

²⁵ Gleichung (2a) mit Peroxid-Gleichgewichtskonzentration in Elektrodennähe (10^{-10} bis 10^{-8} mol/l). Der frühere Literaturwert -0,076 V (statt -0,065 V) berücksichtigte den Sauerstoffpartialdruck nicht.

²⁶ Ferner chem. Zersetzung: $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ bzw. $HO_2^- \rightarrow OH^- + \frac{1}{2}O_2$.

²⁷ Theoretische Behandlung als Zweifachelektrode analog zur VOLMER-HEYROVSKY-Reaktion (siehe vorn); Index 1 für (2b), Index 2 für (2a).

2.18 Cyclovoltammetrie

Die zyklische Voltamperometrie oder *Dreieckspannungsmethode*, kurz **CV**, ist eine potentiodynamische Messmethode, mit der sich Redoxreaktionen und andere Elektrodenprozesse aufschlussreich untersuchen lassen. Das Elektrodenpotential wird als zeitliche Dreiecksrampe angelegt, der Strom gemessen. Bei bestimmten Spannungen treten infolge des Stoffumsatzes an den Elektroden Stromspitzen (Peaks) auf; weil die Lösung rasch an aktiver Substanz verarmt, gehorcht der diffusionslimitierte Strom dem 1. FICK-Gesetz.

$$\dot{n} = -D A \frac{dc}{dx}$$

Der Spannungsvorschub (Scanrate) liegt zwischen 10^{-4} und 10000 V/s; typisch bei 100 mV/s. Bei sehr langsamem Spannungsvorschub wird eine quasistationäre Strom-Spannungs-Kurve gemessen.

Je nach Spannungsbereich und Temperatur zeigt das Cyclovoltammogramm folgende qualitativen Merkmale:

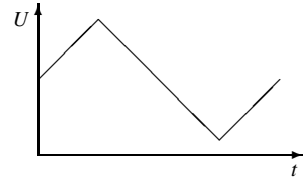
- Hinlauf zu positiven Potentialen = anodischer Halbzyklus, Oxidationsreaktionen laufen ab.
- Rücklauf zu negativen Potentialen = kathodischer Halbzyklus, Reduktionsreaktionen.
- *Reversible Elektrodenreaktionen* führen zu symmetrischen – ideal um 59 mV verschobenen – Oxidations- und Reduktionspeaks.
- *Irreversible Elektrodenreaktionen* entsprechen unsymmetrischen Oxidations- oder Reduktionspeaks.

Charakteristische Größen des reversiblen Ein-Elektronentransfers sind:

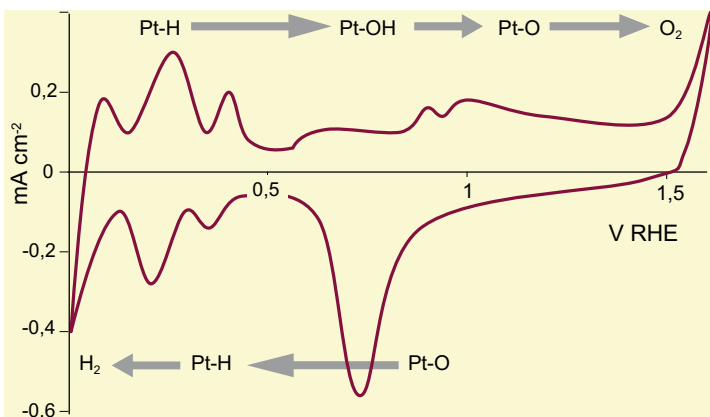
$$\Delta E = 58,5 \text{ mV (25}^\circ\text{C)}; \quad I_{p,\oplus} = I_{p,\ominus}; \quad I_p = \text{konst} \cdot \sqrt{v}$$

Das Cyclovoltammogramm einer **Platinelektrode** verdeutlicht den Auf- und Abbau von Deckschichten auf der Oberfläche. Insbesondere der Sauerstoffreduktionspeak bei ca. 0,8 V zeigt die Qualität von Brennstoffzellen-Elektroden.

▷ **2.50 Voltamperometrie:**
Elektrometrisches Messverfahren;
Strom als Funktion der linear
veränderlichen Spannung.



E_p Peakpotential (V)
 ΔE Peakabstand (V)
 I_p Peakstrom (A)
 v Spannungsvorschub (V/s)
 \oplus anodisch, \ominus kathodisch



▷ **2.51** Cyclovoltammogramm
einer Platinelektrode in 1-molarer
Kalilauge.
Interpretation ▷ Tab. 2.52

▷2.52 Elektrodenvorgänge an Platin in Abhängigkeit des Potentials, wie sie das Cyclovoltogramm abbildet. Umrechnung: $V_{\text{NHE}} = V_{\text{RHE}} - 0,059 \text{ pH}$.

| mV RHE | im sauren Milieu | im basischen Milieu |
|-----------------|---|---|
| 450–550 | Aufladung der Doppelschicht Ausbildung der Sauerstoffchemisorptionsschicht . Hält man das Potential an, kommt der Strom zum Erliegen, weil das Gleichgewichtspotential erreicht ist. | |
| > 550 | $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pt-OH} + \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}$ | $\text{Pt} + \text{OH}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{Pt-OH} + \text{e}^{\ominus}$ |
| > 800 | $2 \text{ Pt-OH} \rightleftharpoons \text{Pt-O} + \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$ | $2 \text{ Pt-OH} \rightleftharpoons \text{Pt-O} + \text{Pt} + \text{H}_2\text{O}$ |
| > 1600 | Anodische Sauerstoffabscheidung über intermediäre OH-Radikale (und mögliche peroxidische Zwischenstufen) | |
| | $4 (\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{ad}} + \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus})$ | $\text{OH}_{\text{ad}} + \text{OH}^{\ominus} \rightleftharpoons 2 \text{ OH}_{\text{ad}} + \text{e}^{\ominus}$ |
| | $2 (2 \text{ OH}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{\text{ad}})$ | $4 (\text{OH}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{OH}_{\text{ad}} + \text{e}^{\ominus})$ |
| | $2 \text{ O}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow$ | $2 (2 \text{ OH}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}_{\text{ad}})$ |
| | $2 \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4 \text{ H}^{\oplus} + 4 \text{ e}^{\ominus}$ | $2 \text{ O}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow$ |
| | | $4 \text{ OH}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ e}^{\ominus}$ |
| Rücklauf | Abbau der Sauerstoffbelegung (<800 mV) und Doppelschichtbereich (450–550 mV) | |
| < 350 | Wasserstoffentwicklung: (a) VOLMER-TAFEL, (b) VOLMER-HEYROVSKY | |
| > 350 | (a) $2 \text{ H}^{\oplus} + 2 \text{ e}^{\ominus} \rightleftharpoons 2 \text{ H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{ad}}$ | (a) $\text{Pt} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{Pt-H} + \text{OH}^{\ominus}$ |
| | (b) $\text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ad}}$ | (b) $\text{H}_{\text{ad}} + \text{OH}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{e}^{\ominus}$ |
| | (b') $\text{H}_{\text{ad}} + \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{ad}}$ | (b') $\text{H}_{2,\text{ad}} + \text{OH}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_{\text{ad}} + \text{e}^{\ominus}$ |
| | $2 \text{ H}^{\oplus} + 2 \text{ e}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ | $2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow + 2 \text{ OH}^{\ominus}$ |
| Zweiter Hinlauf | Oxidation des gebildeten molekularen Wasserstoffs und der atomaren Belegungen (Wasserstoffelektrode) | |
| > 0 | TAFEL-Reaktion VOLMER-Reaktion HEYROVSKÝ-Reaktion | $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_{2,\text{ad}}$ $\text{H}_{2,\text{ad}} \rightleftharpoons 2 \text{ H}_{\text{ad}}$ $\text{H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}$ $\text{H}_{2,\text{ad}} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ad}} \cdot \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{H}_{\text{ad}} + \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}$ $\text{H}_{\text{ad}} \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}$ |
| | $\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}$ | $\text{H}_2 + 2 \text{ OH}^{\ominus} \rightleftharpoons 2 \text{ H}_2\text{O} + 2 \text{ e}^{\ominus}$ |

Bereits nach kurzem Stromfluss herrscht zwischen zwei Platinelektroden in wässriger Schwefelsäure oder Kalilauge das Potential der *Knallgaskette* $\text{H}_2(\text{Pt})|\text{H}_2\text{SO}_4$ bzw. $\text{KOH}|\text{O}_2(\text{Pt})$.

Das Redoxpotential von *Ferrocen* $\text{FeCp}_2 \rightleftharpoons [\text{FeCp}_2]^{\oplus} + \text{e}^{\ominus}$ (400 mV NHE) dient in der Praxis als lösungsmittelunabhängiges Bezugssystem. Bei ansteigender Spannungsrampe fließt der Oxidationsstrom zum Ferriciniumkation; bei absteigende Rampe der Reduktionsstrom des zurückgebildeten Ferrocens. Bei langsamster Scanrate diffundiert das Kation von der Elektrodenoberfläche weg und Rückreduktion zum Ferrocen²⁸ bleibt aus.

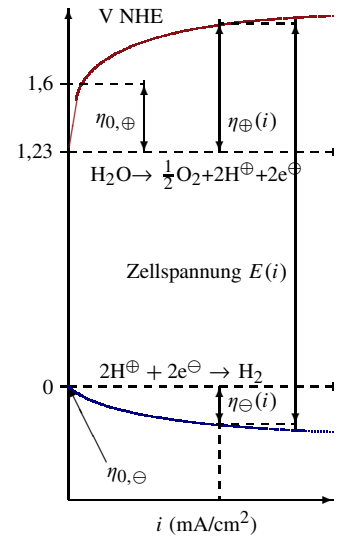
²⁸ Bis(η^2 -cyclopentadienyl)eisen(II), $[\pi-(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$, Cp_2Fe ; Sandwichkomplex.

2.19 Elektrokatalysatoren

Elektrokatalysatoren — in dünner Schicht oder fein verteilt auf einen Elektrodenträger gebracht — senken die Aktivierungsenergie²⁹ bzw. *Aktivierungsüberspannung* und beschleunigen so die gewünschte Elektrodenreaktion. Nebenreaktionen sollen inhibiert werden. ▷ Abb. 2.53

- Die **Übergangsmetalle**, besonders die Eisen- und Platinmetalle, sind Dank ihrer Neigung zur Komplexbindung gute Katalysatoren. Das Aufrauen glatter Blechelektroden (z. B. durch Sandstrahlen) verbessert die geometrische Stromdichte. Vorteilhaft sind Netze, Metallfilme und geträgerte Katalysatoren.
- **Feinverteilte Metalle** verdanken ihre hohe katalytische Aktivität Wachstumskanten und Gitterstörungen auf der Oberfläche. *Platinmohr* wird aus verdünnten Salzlösungen bei hoher kathodischer Überspannung abgeschieden.³⁰ RANEY-Nickel entsteht aus einer gemahlten Nickel-Aluminium-Legierung, indem heiße Kalilauge das unedle Aluminium herauslöst. Das verbleibende poröse Nickelpulver wird in alkalischen Brennstoffzellen und der alkalischen Wasserelektrolyse eingesetzt.
- **Legierungen** übertreffen häufig die katalytische Wirksamkeit der einzelnen Metallbestandteile (veränderte Wechselwirkungen mit den Reaktionsteilnehmern).
- **Metalloxide** (wie RuO₂, IrO₂, PbO₂, Co₃O₄, MoO₂, WO₃) werden auf Titan oder Nickel aufgesintert und sind bei hohen Stromdichten stabil.³¹ *Bleidioid* ist nur als Anodenmaterial stabil. *Braunstein* MnO₂ leitet mäßig und wie *Eisenoxid* Fe₃O₄ verändert es sich leicht irreversibel. ▷ Abb. 2.54
Perowskite, *Spinelle*, *Pyrochlore*, *modifizierte Tone* und andere Verbindungsklassen konnten ihre Tauglichkeit als langzeitstabile Elektrodenmaterialien noch nicht erweisen. ▷ Abb. 2.54
- **Dotierte Halbleiter** auf Basis von ZnO, CdS, GaP, Anthracen, WC, SiC, TiC, B₄C u. a. sind wegen ihrer schlechten Leitfähigkeit nicht relevant.
- **Kohlenstoffelektroden** sind als Platten, Fasermatten, Papiere und Pulverpresslinge im Handel. *Grafit* wird als inertes Material mit hoher Wasserstoffüberspannung breit eingesetzt, „brennt“ unter Luftzutritt bei hohen Stromdichten jedoch ab.

▷2.53 Überspannungen bei der Wasserelektrolyse an Platin



Aktivierungsüberspannung $\eta_{0,\oplus}$
 Sauerstoffüberspannung $\eta_{\oplus}(i)$
 Wasserstoffüberspannung $\eta_{0,\ominus}$
 Gesamtüberspannung $\eta_{\oplus}(i)$
 Sauerstoffelektrode $\eta_{\ominus}(i)$
 Wasserstoffelektrode

▷2.54

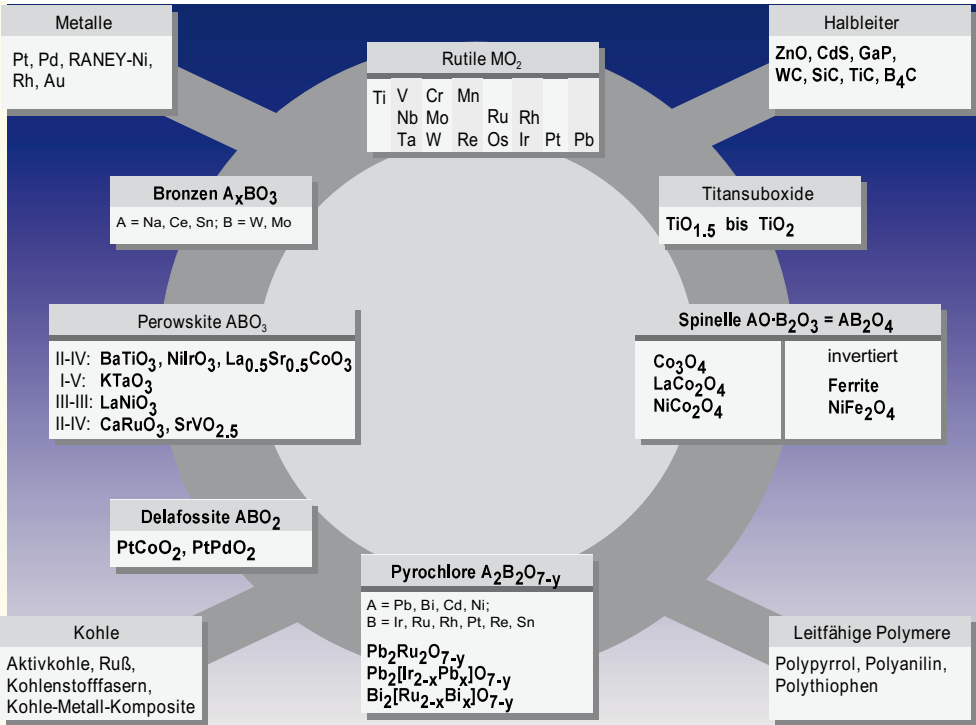
Spannungsfenster in wässriger Lösung und spezifischer Widerstand

| Material | E_{\max} (V) | ρ ($\mu\Omega$ cm) |
|--------------------------------|----------------|--------------------------|
| RuO ₂ | 1.4 V | 40 |
| IrO ₂ | 1.1 V | 50 |
| Co ₃ O ₄ | 1.5 V | |
| MoO ₂ | 0.9 V | 100 |
| Fe ₃ O ₄ | | 520 |
| WO ₃ | 0.9 V | 3000 |
| MnO ₂ | | > 10 ⁴ |

²⁹ Freie Aktivierungsenthalpie ΔG des aktivierten Komplexes (Übergangszustand) der Durchtrittsreaktion $\text{Ox} + z e^- \rightleftharpoons \text{Red}$.

³⁰ Bei kleiner Überspannung weniger Kristallisationskeime, dafür größere Kristalle. Simultane Wasserstoffentwicklung formt den Metallschwamm.

³¹ *Dimensionsstabile Elektroden* aus Titanstreckmetall und RuO₂-Katalysator verdrängen in den 1970er Jahren den zum Abbrand neigenden Elektrodengraphit bei der Chloralkalielektrolyse.



▷2.55 Katalysatoren für elektrochemische Zellen.

▷2.56 Die Potentialdifferenz zwischen Bulk- und Unterpotentialabscheidung korreliert mit dem Unterschied der Austrittsarbeiten der Metalle ($\Delta\phi_{\text{upd}} \approx \Delta W_A/2$).

| System | $\Delta\phi_{\text{upd}} / \text{V}$ |
|---------------------------------|--|
| $\text{Ag}^\oplus/\text{Pt}$ | 0,5 mol/l H_2SO_4 0,44 |
| $\text{Hg}^{2\oplus}/\text{Au}$ | 0,5 mol/l H_2SO_4 0,43 |
| $\text{Ag}^\oplus/\text{Au}$ | 0,5 mol/l H_2SO_4 0,51 |
| $\text{Li}^\oplus/\text{Pt}$ | 0,02 mol/l in Propylencarbonat 1,3 |

Glaskohlenstoff (glassy carbon) ist chemisch resistent, gasdicht, polierbar, auch in organischen Lösungsmitteln einsetzbar; bei hohen Stromdichten erleidet die glatte Oberfläche irreversible Oxidation und Aufräuhung durch Rekristallisation.

Kohlepasteelektroden bestehen aus Kohlepulver und Binder (Paraffin, PTFE, Nafion®).

Mit Aktivkohle und Ruß werden auch metallische Träger beschichtet; hohe spezifische Oberfläche (1200–2000 m²/g), aber relativ hoher Widerstand und eine begrenzte mechanische und chemische Stabilität der Oberfläche.

■ Leitfähige Polymere haben ihre Langzeit- und Zyklusstabilität noch nicht erwiesen.

Durch Unterpotentialabscheidung³² hergestellte Submonoschichten zeigen ähnlich wie Legierungen verstärkte oder bifunktionale katalytische Eigenschaften. Bedeckungsgrade von 3 bis 70 % eines geeigneten Metalls (Ru, Sn; As, Sb, Bi) auf Platin senken die Überspannung der CO-Oxidation um 200–500 mV. Spuren von Blei auf kohlegeträgtem Platin verbessern die Ameisensäure-Oxidation; obwohl Reinblei inaktiv ist [7]. ▷ Tab. 2.56

³² engl. under potential deposition (upd); schubweise Abscheidung von Metallinseln unterhalb des theoret. NERNST-Potentials. Im Cyclovoltammogramm erkennbare Spannungsspitzen sind bei Einkristallflächen besonders scharf.

2.20 Gasdiffusionselektroden

Glatte Elektrodenbleche aus Platin oder Nickel in Kalilauge liefern Stromdichten von wenigen mA/cm². Wasserstoff und Sauerstoff lösen sich nur millimolar in Kalilauge und müssen einen langen Diffusionsweg vom Flüssigkeitsspiegel zur Elektrodenoberfläche zurücklegen.³³ Die größte Stromdichte herrscht an der Dreiphasengrenze von Elektrode, Elektrolyt und Gasraum. Moderne *Gasdiffusionselektroden* sind daher porös; hohe Oberfläche und elektrokatalytische Aktivität ermöglichen Stromdichten von über 1 A/cm². Kapillarkräfte fixieren den Elektrolyten in den Poren, ohne die Elektrode vollzusaugen, oder dass durch den Gasdruck Elektrolyt ausge tragen wird. Die *Zweischichtelektrode*³⁴ besteht elektrolytseitig aus einer feinporösen, kapillaraktiven Katalysatorschicht und gasseitig aus einer grobporösen, kapillarinaktiven Schicht.

- **Hydrophobe Elektroden** haben eine wasserabweisende Gasseite. PTFE-gebundene Kohlepulver werden auf Metallnetze oder Grafitpapier aufgebracht und bevorzugt in bipolaren Brennstoffzellen eingesetzt. ▷ Abb. 2.58
- **Hydrophile Elektroden** bestehen aus gesinterten Metallpulvern, Nickelfilzen oder -schäumen. Die Gasdiffusionsschicht hat größere Poren als die elektrolytseitige Reaktionsschicht. Die gute Leitfähigkeit qualifiziert Nিকেlelektroden für monopolare Brennstoffzellen, die über Laschen an den Elektrodenkanten kontaktiert werden müssen.

Die **Grenzstromdichte** in den elektrolytgefüllten Poren hängt von Konzentration und Diffusionskoeffizient des gelösten Gases ab. Der Grenzfilm soll möglichst dünn, die reale Elektrodenoberfläche möglichst groß gegenüber dem geometrischen Querschnitt sein. Ein Zahlenbeispiel zeigt: hohe Stromdichten erfordern raue Elektroden!

$$\frac{2 \cdot 96485 \text{ C/mol} \cdot 25000 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s} \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}}{10^{-6} \text{ m}} = 0,5 \text{ A/cm}^2$$

An der winzigen Dreiphasengrenze Elektrode – Elektrolyt – Gasraum löst sich das Gas im Elektrolyten. Die Benetzungseigenschaften der Elektrode und der *Differenzdruck* Δp bestimmen den Flüssigkeitsspiegel (Meniskus) in der Pore. ▷ Formel 2.60

Die **Stromdichte in der eindimensionalen Pore** für die diffusionslimitierte Brennstoffoxi dation lautet:

$$x \text{ A (Gas)} + y \text{ B (Flüssigphase)} \pm z \text{ e}^\ominus \longrightarrow p \text{ P}$$

$$i = i_0 \left[\underbrace{\left(\frac{c_A^s}{c_A^b} \right)^x \left(\frac{c_B^s}{c_B^b} \right)^y e^{a_a z F \eta / RT}}_{\text{anodisch}} - \underbrace{\left(\frac{c_P^s}{c_P^b} \right)^p e^{-a_c z F \eta / RT}}_{\text{kathodisch}} \right] \quad (2.28)$$

▷ 2.57

Gaslöslichkeit in Wasser

HENRY'sches Gesetz

$$x_i = \frac{p_i}{H} = \frac{n_i}{n_i + n_{\text{H}_2\text{O}}} \approx \frac{n_i}{n_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Für Wasserstoff (0 °C):

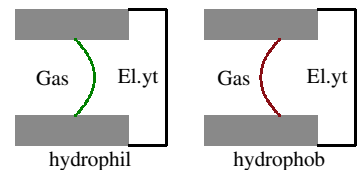
$$\frac{101325 \text{ Pa} \cdot 55,55 \text{ mol/l}}{7,12 \cdot 10^9 \text{ /Pa}} = 780 \frac{\mu\text{mol}}{\text{l}}$$

Gemessene Löslichkeit (25 °C):

- a) Wasserstoff: 84,8 $\mu\text{mol/l}$
- b) Sauerstoff: 1200 $\mu\text{mol/l}$

H HENRY-Konstante.

▷ 2.58 Benetzung einer Pore von Nickel (links) und Kohle (rechts).



▷ 2.59 Grenzstromdichte nach dem 1. FICK'schen Gesetz.

$$i_{\text{lim}} = \frac{I}{A} = \frac{z F r D c}{\delta}$$

A Elektrodenquerschnitt

c Gelöstgaskonzentration (mol/m³)

D Diffusionskoeffizient (m²/s)

r Elektrodenrauigkeit

δ Elektrolytfilmdicke

▷ 2.60 Differenzdruck.

$$\Delta p = \frac{2\gamma \cos \theta}{r_p}$$

r_p Porenradius

γ Oberflächenspannung

θ Kontaktwinkel zwischen Gas-Flüssig- und Fest-Flüssig-Grenzfläche

³³ In 0,0008-molarer wässriger Lösung ist bereits $p_{\text{H}_2} = 1$ bar. ▷ Tab. 2.57

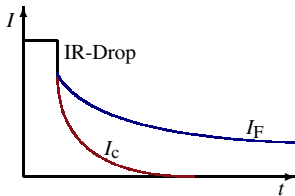
³⁴ Auch: Doppelporen- oder Doppelschichtelektrode; vgl. BACON-Zelle.

Die kathodische Rückreaktion ist bei hohen Stromdichten vernachlässigbar. Für die Oxidationsreduktion: die Konzentrationsfaktoren vor den Exponentialgliedern austauschen.

Das realistischere *Filmmodell* nimmt an, dass die innere Oberfläche der zylindrischen Poren mit einem dünnen Elektrolytfilm bedeckt sei. Die Reaktionsprodukte verteilen sich meist ungleichmäßig und erzeugen eine von der Film- bzw. Porenlänge abhängige Überspannung.

2.20.1 Faraday'sche und kapazitive Ströme

▷ 2.61 Zeitlicher Abfall von kapazitiven und faraday'schen Strömen (idealisiert).



Kapazitiver Strom

$$I_C = \frac{dQ(U)}{dt} = C_D \frac{dU}{dt} = C_D v$$

Differentielle

Doppelschichtkapazität

$$C_D = \frac{dQ}{dU}$$

Faraday'scher Strom

$$I_F \sim c^b \sqrt{\frac{D}{t}}$$

Voltammetrische Ladung

$$Q = \int I dt = \frac{1}{v} \int I dU$$

c^b Bulkkonzentration

D Diffusionskoeffizient

U Zellspannung bzw. Elektrodenpotential

Q elektrische Ladung

t Zeit

v Spannungsvorschub

Brennstoffzellenelektroden verhalten sich wie verlustbehaftete elektrische Kondensatoren, die von der Doppelschichtkapazität und zusätzlich von faraday'schen Lade- und Entladeströmen an der Phasengrenze Elektrode/Elektrolyt bestimmt werden.³⁵ Diese Anteile lassen sich mit Hilfe von **Pulsmessverfahren** auftrennen, die in der Polarografie und für die IR-Kompensation³⁶ eingeführt sind.

1. Die Zelle wird mit einer konstanten oder ansteigenden Gleichspannung geladen und gleichzeitig eine sinus- oder rechteckförmige Wechselspannung bestimmter Frequenz überlagert — oder man unterbricht den Stromkreis für einige Millisekunden. Gemessen wird der zeitliche Verlauf des Stroms (*Chronoamperometrie* ▷ Abb. 2.61).

■ Der ohm'sche Spannungsabfall erfolgt augenblicklich.

■ Die Doppelschichtkapazität entlädt sich schnell mit $e^{-t/RC}$.

■ Der faraday'sche Strom klingt langsam mit $1/\sqrt{t}$ ab.

Nach fünf Zeitkonstanten ($\tau = R_{el}C_D$) oder grob 50 ms Wartezeit, wenn der kapazitive Doppelschichtstrom abgefallen ist, misst man nahezu den reinen faraday'schen Strom — also den mit der Depolarisatorkonzentration³⁷ verknüpften Strom.

2. Mit Hilfe einer ansteuerbaren elektronischen Last kann man durch Anlegen und Abschalten des Stromes Brennstoffzellen im Realbetrieb messen und ohmsche, kapazitive und faraday'sche Anteile aus der Strom-Zeit-Abklingkurve bestimmen.

3. Die **Impedanzspektroskopie** genießt den Vorzug, dass die Doppelschichtkapazität bei hohen Frequenzen direkt messbar ist.

$$C_D = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{\text{Im } Z}{\omega [(\text{Re } Z - R_{el})^2 + (\text{Im } Z)^2]}$$

(Anwendung siehe Kapitel 4).

³⁵ In jedem Punkt der Ladekurve wird eine weitaus größere differentielle Kapazität $C = dQ/dU$ gemessen, als der integralen Kapazität Q/U entspricht. Als faraday'sche, d. h. batterietypische Reaktion gilt insbesondere der Ladungsübergang an der Elektrode-Elektrolyt-Grenzfläche.

³⁶ *Sampled-IR-Kompensation* im potentiostatischen Modus: durch periodische Unterbrechung des Zellstromes wird die korrigierte Zellspannung $U_0 = U - IR_{el}$ ermittelt. Bei der *Feedback-IR-Kompensation* legt das Gerät die um den vorgegebenen Widerstand R_{el} höhere Zellspannung $U = U_0 + IR_{el}$ an.

³⁷ An einer Elektrode elektrochemisch umgesetzter Stoff.

4. Mit der **Cyclovoltammetrie** sind innere und äußere Elektrodenoberfläche unterscheidbar [16]. ▷ Abb. 2.62

- **Peakstrom-Methode.** Ein zunehmend schneller Spannungsvorschub v lädt oder entlädt die Elektrodenoberfläche (Doppelschicht) mit immer größeren Peakströmen I . Die Kapazität C ist die Steigung der Geraden $I = Cv$ (für gegebene Spannung).

$$I = \frac{dQ}{dt} = C \frac{dU}{dt} = Cv \quad (2.29)$$

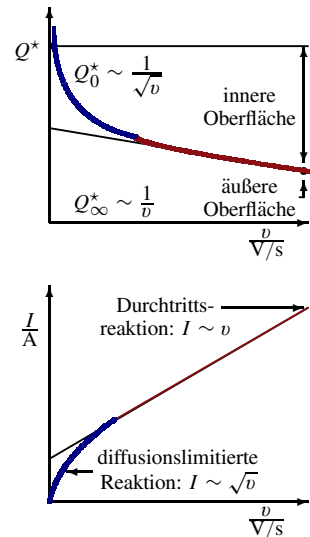
- **Integrations-Methode.** Integration der cyclovoltammetrischen Stromspitzen in einem vorgegebenen Spannungsbereich führt zur voltammetrischen Ladung Q^* , die reziprok mit dem Spannungsvorschub v korreliert: schneller Scan, kleine Ladung.

$$Q^* = \int I dt = \frac{1}{v} \underbrace{\int I(U) dU}_{\text{Fläche}} = \int C(U) dU \quad (2.30)$$

- den Spannungsvorschub (Scanrate) gilt: $v = \frac{I}{C} = \frac{\text{Fläche}}{Q^*}$.

Bei kleiner Spannungsänderung wird auch die *innere* Oberfläche erfasst. Die schnelle Durchtrittsreaktion dringt durch langsame *Diffusionsprozesse* in die Porentiefe vor, so dass die Konzentration der elektroaktiven Spezies ins Elektrodeninnere hinein abnimmt. Bei sehr kleinen Scanraten v wächst daher der Strom proportional zu \sqrt{v} , und Q^* sinkt proportional zu $v^{-1/2}$.

▷ 2.62 Voltammetrische Ladung Q (in C/cm^2) und Strom I in Abhängigkeit des Spannungsvorschubs.

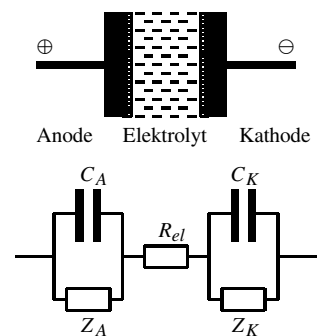


2.20.2 Modell der porösen Redoxelektrode

Die poröse Elektrode bildet einen verpressten Verbund von Katalysatorkörnern. Der Elektrolyt dringt in die Mikroporen und zwischen die Korngrenzen benachbarter Kristallite ein. Die Makroporen dienen der Gasversorgung. Die Ortskurve der Impedanz und der Frequenzgang der Kapazität $C(\omega)$ spiegeln Aktivität und Porosität der Elektrodenoberfläche wider. Mit zunehmender Dicke der porösen Elektrode bildet sich ein hochfrequenter Ortskurvenbogen im Impedanzspektrum aus. ▷ Abb. 2.63 bis 2.66.

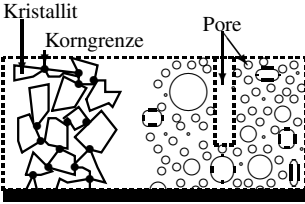
1. Modell der eindimensionalen Pore. Läuft an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt eine Redoxreaktion $Ox_{ad} + z e^- \rightleftharpoons Red_{ad}$ ab, so addieren sich der Ladestrom der Doppelschichtkapazität C_D und der faraday'sche Strom I_f zum Gesamtstrom I . Der faraday'sche Strom folgt der zeitlichen Änderung der Oberflächenkonzentration Γ der redoxaktiven Spezies an der Grenzfläche. Die endliche Leitfähigkeit des Elektrolyten bewirkt im Porensystem einen Potentialgradienten [6]. Der effektive Elektrolytwiderstand R_{el} wächst mit zunehmender Länge l der Pore und abnehmender Oberflächenrauigkeit S/A und begrenzt den Strom durch die Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt.

▷ 2.63 Einfaches Ersatzschaltbild einer elektrochemischen Zelle



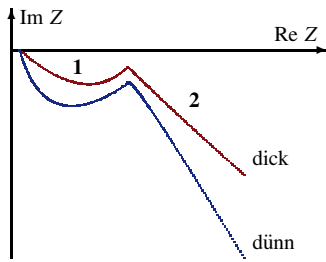
▷2.64

Struktur der porösen Elektrode

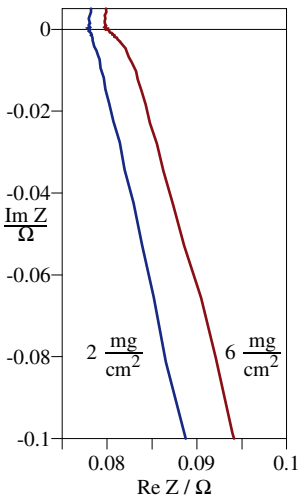


▷2.65 Impedanzspektrum einer dünnen und dicken porösen Elektrode (qualitativ).

- 1 Durchtrittsvorgang an der Grenzfläche fest/flüssig.
- 2 Ionendiffusion in den elektrolytgefüllten Poren.



▷2.66 Impedanzspektren von Nickelblech, unterschiedlich dick mit RuO₂ belegt.



$$I = \underbrace{C_D \frac{dU}{dt}}_{\text{Doppelschicht}} + \underbrace{I_f}_{\text{faradisch}} - \underbrace{\frac{l^2 A^2}{R_{el} S^2} \frac{\partial^2 \overline{\Delta U}}{\partial x^2}}_{\text{Pore}} = 0 \quad (2.31)$$

Bei der Impedanzmessung erzwingt das Anregungssignal ΔU kleine Oszillationen des Faradaystromes ΔI_f um den Gleichgewichtswert, die durch LAPLACE-Transformation in den Frequenzraum übertragen und als Impedanz $Z = \overline{\Delta U} / \overline{\Delta I}$ dargestellt werden.

$$j \omega C_D \overline{\Delta U} + \frac{\partial \overline{\Delta U}}{\partial R_D + (j \omega C_{ad})^{-1}} - \frac{l^2 A^2}{R_{el} S^2} \frac{\partial^2 \overline{\Delta U}}{\partial x^2} = 0 \quad (2.32)$$

Mit Grenzbedingungen für die Elektrodenoberfläche $d\Delta U/dx = -\Delta I R_{el} S/(A l)$ ($x = 0$) und den Porengrund $d\Delta U/dx = 0$ ($x = l$) ergibt sich die längenbezogene

Impedanz der eindimensionalen Pore. ▷ Abb. 2.66

$$Z_l(j\omega) = \frac{\overline{\Delta U}}{l \overline{\Delta I}} = \frac{R_e S}{l A} \left(\frac{\coth \sqrt{l^2 m}}{\sqrt{m}} \right) \quad \text{mit} \quad (2.33)$$

$$m = \frac{R_{el} S^2}{l^2 A} \left(j \omega C_D + \frac{j \omega C_{ad}}{j \omega C_{ad} R_D + 1} \right) = \frac{R_{el} S^2}{l^2 A} Y(\omega)$$

A Elektrodenquerschnitt, l Porenlänge, S reale Oberfläche, x Ort.

Die Elektrodenoberfläche ist durch **dimensionslose Kennzahlen** auf Basis der Elektrolytleitfähigkeit $\kappa = l/R_{el} S$ charakterisiert.

$$\frac{l}{R_{el} A \kappa} = \frac{S}{A} \quad \text{und} \quad \frac{R_{el} S^2}{l^2 A} = \frac{S}{\kappa A l} \quad (2.34)$$

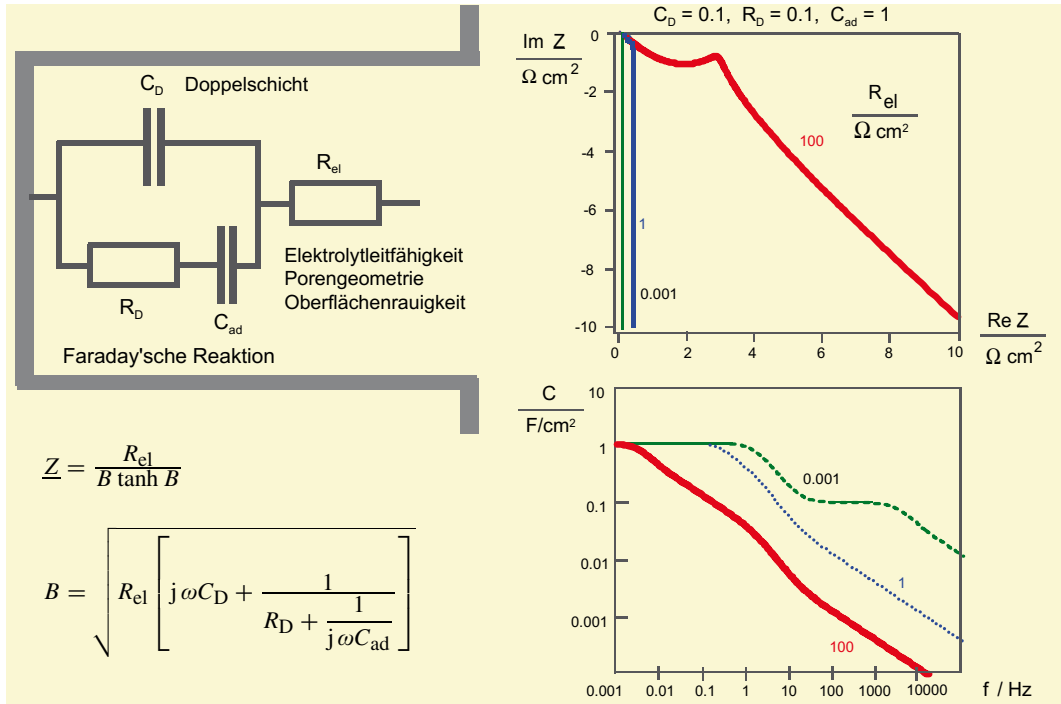
Je rauher die Oberfläche, d. h. je größer S/A ist, umso eher bildet sich der hochfrequente Viertelkreis aus und der niederfrequente Abschnitt weicht mit deutlicher Steigung von der Vertikalen ab.

- Der hochfrequente Viertelkreis ist umso ausgeprägter, je größer die mittlere Porenlänge, der Porenwiderstand oder allgemein der Quotient $\frac{R_{el} S}{l A}$ ist. Auch eine große Adsorptionskapazität C_{ad} verbreitert den Bogen.
- Die niederfrequente Ortskurve weicht mit steigender Porenlänge l von der Vertikalen ab. Die Anfangssteigung beträgt 45° .

$$Z(\omega \rightarrow \infty) = \frac{1-j}{\sqrt{2} \omega C_D S} \quad \text{und} \quad Z(\omega \rightarrow 0) = \frac{R_{el}}{Y(\omega)}$$

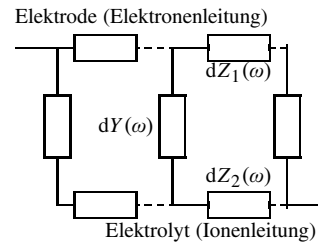
Brennstoffzellen können nur in wenigen praktischen Fällen analytisch modelliert werden. Die numerische Anpassung der Elektroden- und Zellimpedanz an empirische Ersatzschaltbilder gestaltet sich in der Praxis als aufwändiger Ausweg.

▷2.67 Impedanz der porösen Elektrode: 1-dimensionale Pore.



2. Kettenleitermodell. Die fraktale Grenzfläche zwischen poröser Elektrode und umgebendem Elektrolyt folgt dem Modell eines Kettenleiters³⁸ [6], ▷Abb. 2.67. Mit zunehmender Dicke x der porösen Elektrode begrenzt der Widerstand $Z(x)$ des elektrolytgefüllten Elektronenleiters den fließenden Strom immer mehr. Fest- und Flüssigphase sind durch die frequenz- und ortsabhängige Admittanz $Y(x)$ quervernetzt, die die Vorgänge in der Doppelschicht, den Ladungsdurchtritt und die Adsorptionskapazität abbildet.

▷2.68 Kettenleitermodell.



2.20.3 Stromdichteverteilung

Weil Brenngas und Oxidans beim Passieren der Elektrode chemisch umgesetzt werden, nimmt die Stromdichte über den Elektrodenquerschnitt vom Brenngaseintritt zum Austritt ab. Zur inhomogenen Potentialverteilung tragen zudem die lokal unterschiedlichen Widerstände von Elektrodenmaterial und Elektrolyt bei. Ein örtlich höherer Strom verursacht eine Temperaturerhöhung, die wiederum die Zellreaktion an dieser Stelle schneller ablaufen lässt.

In der Praxis führt man daher Brenngas und Oxidans im Gegen- oder Kreuzstrom zu. Das Strömungsfeld der Bipolarplatte muss entsprechend optimiert werden.

³⁸ Kettenleiter, engl. *transmission line*

Literatur zu Kapitel 2

Elektrochemie

- [1] P. W. ATKINS, J. DE PAULA, *Physikalische Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, ⁵2013.
- [2] A. J. BARD, L. R. FAULKNER, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* New York: J. Wiley, ²2001.
- [3] E. BARENDRECHT, *Electrochemistry of Fuel Cells*, in [3], 73–120.
- [4] L. J. BLOMEN, M. N. MUGERWA, *Fuel Cell Systems*. New York: Plenum Press, Reprint 2013.
- [5] S. SRINIVASAN, B. B. DAVÉ, K. A. MURUGESAMOORTHY, A. PARTHASARATHY, A. J. APPLEBY, *Overview of Fuel Cell Technology*, in [3], 37–72.
- [6] Modell der porösen Elektrode: (a) R. DE LEVIE, in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, P. Delahay, C. T. Tobias (Hrsg.), Band 6, S. 329. New York: Interscience, 1967.
(b) R. DE LEVIE, *Electrochim. Acta* **8** (1993) 751; **9** (1964) 1231.
(c) Kettenleitermodell: S. FLETCHER, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993) 311.
(d) G. PAASCH, K. MICKA, P. GERSDORF, *Electrochim. Acta* **38** (1993) 2653.
- [7] C. H. HAMANN, W. VIELSTICH, *Elektrochemie*, Weinheim: Wiley-VCH, ⁴2005.
- [8] E. HEITZ, G. KREYSA, *Principles of electrochemical engineering*. Weinheim: VCH, 1986.
- [9] G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*. Weinheim: Verlag Chemie, ⁴1970. Antiquarisch.
- [10] K. KORDESCH, G. SIMADER, *Fuel Cells and Their Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, ⁴2001. Antiquarisch.
- [11] P. KURZWEIL, *Chemie*, Kap. 9: Elektrochemie. Wiesbaden: Springer Vieweg, ¹⁰2015.
- [12] P. KURZWEIL, H.-J. FISCHLE, A new monitoring method for electrochemical aggregates by impedance spectroscopy, *J. Power Sources* **127** (2004) 331–340.
- [13] K. LEDJEFF-HEY, F. MAHLENDORF, J. ROES (Ed.), *Brennstoffzellen*. Heidelberg: Müller, ²2001.
- [14] Cyclovoltammetrie: (a) J. HEINZE, *Angew. Chem.* **96** (1984) 823–840.
(b) R. S. NICHOLSON, I. SHAIN, *Anal. Chem.* **36** (1964) 706.
(c) R. NICHOLSON, *Anal. Chem.* **37** (1965) 1351.
(d) F. G. WILL, C. A. KNORR, *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **64** (1960) 258.
- [15] S. TRASATTI, *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*, Part A. Amsterdam: Elsevier, 1980.
- [16] S. TRASATTI, P. KURZWEIL, *Electrochemical Supercapacitors as versatile energy stores, Potential use for platinum metals*, *Platin. Metal. Rev.*, **38** (1994) 46–56.
- [17] G. WEDLER, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Weinheim: Wiley-VCH, ⁶2012.

Datensammlungen

- [18] G. H. AYLWARD, T. J. V. FINDLAY, *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten*. Weinheim: Wiley-VCH, ⁴2014.
- [19] J. D'ANS, E. LAX, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3 Bände. Berlin: Springer, ⁴2012.
- [20] DIN Taschenbuch 22, *Einheiten und Begriffe für physikalische Größen*. Berlin: Beuth, ⁷1990.
DIN 1323 (Quellenspannung); DIN 5499 (Brennwert und Heizwert).
- [21] DUBBEL, *Taschenbuch für den Maschinenbau*. Berlin: Springer, ²⁴2014.
- [22] G. ERTL, H. KNÖZINGER, J. WEITKAMP, F. SCHÜTH (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 8 Bände, Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- [23] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, W. M. Haynes (Hrsg.), Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis, ⁹⁷2016.
- [24] P. KURZWEIL, B. FRENZEL, F. GEBHARD, *Physik-Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Wiesbaden: Springer Vieweg, ³2014.
- [25] P. KURZWEIL, *Das Vieweg Formel-Lexikon. Basiswissen für Naturwissenschaftler, Ingenieure und Mediziner*. Wiesbaden: Vieweg, 2002; S. 376 (Brennwert), S. 396 (Heizwert), Kap. 11 (Elektrochemie).
- [26] M. POURBAIX, *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*. Brüssel: Cebalcor, 1965. Antiquarisch.
- [27] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A 9: *Electrochemistry*, S. 183–254. Weinheim: VCH, ⁵1987.
- [28] *Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie*, 4. Auflage. Weinheim: VCH.
- [29] *VDI-Lexikon Energietechnik*. Düsseldorf: VDI-Verlag, 1994.

Brennstoffzellentechnik

Grundlagen, Materialien, Anwendungen, Gaserzeugung

Kurzweil, P.

2016, XII, 260 S. 438 Abb., Hardcover

ISBN: 978-3-658-14934-5