

Brennstoffzellen: Grundlagen und Systemtechnik

Fuel Cells: Basics and System Technology

Dr. Ludwig Jörissen, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Helmholtzstr. 8, 89081 Ulm, ludwig.joerissen@zsw-bw.de

Kurzfassung

Eine nachhaltige technische Nutzung von Energie geht einher mit der Notwendigkeit, die vorhandenen fossilen Energieträger effizienter als bisher zu nutzen sowie erneuerbare Energien in großem Umfang zu erschließen. Brennstoffzellen bieten aufgrund ihres Arbeitsprinzips das Potenzial einer effizienten und schadstoffarmen Erzeugung von elektrischem Strom für eine Vielzahl von Anwendungen. Als Beispiele seien der Antrieb von Kraftfahrzeugen, die Kraft-Wärme-Kopplung oder auch die Notstromversorgung genannt. In diesem Beitrag werden Brennstoffzellensysteme hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Grundlagen sowie der erforderlichen Systemtechnik dargestellt. Den Schwerpunkt bildet hierbei die Polymer Elektrolytmembran Brennstoffzelle (PEFC).

Abstract

Sustainable use of energy requires the efficient use of existing fossil fuels as well as the development of renewable energies on an extended scale. Due to their physical principles, fuel cells offer the potential for efficient and low polluting electricity generation that can be brought to a multitude of applications such as vehicle propulsion, combined heat and power generation or backup power generation. In this contribution, fuel cells are presented with respect to their physical and chemical fundamentals as well as the implication to systems integration. The discussion is focussed on aspects of Polymer Electrolyte membrane Fuel Cells (PEFC).

1 Grundlagen

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler. Durch sie ist es möglich, den Energieinhalt eines Brennstoffs ohne den Umweg über eine Wärme-Kraftmaschine direkt in elektrische Energie umzusetzen.

1.1 Arbeitsprinzip

Das Arbeitsprinzip einer Brennstoffzelle kann am einfachsten am Beispiel der elektrochemischen Umsetzung von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle mit saurem Polymerelektrolyten erklärt werden (Bild 1).

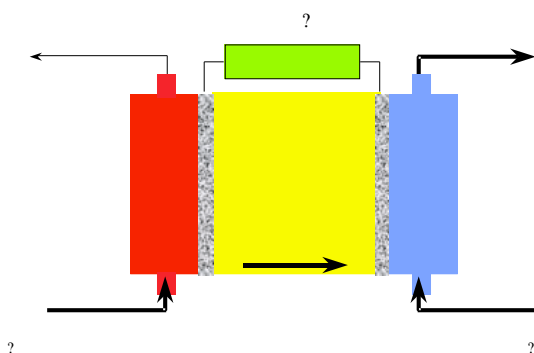


Bild 1: Funktionsprinzip einer Polymer-elektrolytmembran-Brennstoffzelle (PEFC)

Wasserstoff (H_2) wird einer Elektrode zugeführt, die einen Katalysator (z.B. fein verteiltes Platin) belegt ist. Am Katalysator wird das Wasserstoffmolekül in Atome dissoziiert

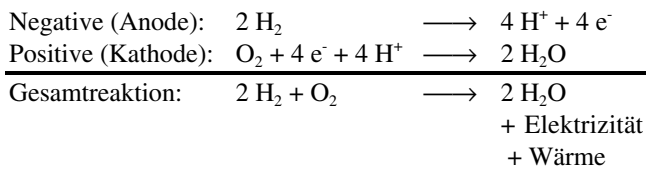
und nach Abgabe je eines Elektrons ionisiert. Es entstehen Wasserstoff-Ionen (H^+ bzw. Protonen). Die Elektrode ist ebenfalls im Kontakt mit einem Elektrolyten, in dem gelöste, elektrisch geladene Teilchen (Ionen) vorhanden sind, die den elektrischen Strom leiten können. Die an der Wasserstoffelektrode erzeugten Protonen können in den Elektrolyten übertreten und hinterlassen Elektronen in der Elektrode, die dadurch ein negatives Potential annimmt.

An der Sauerstoffelektrode werden Sauerstoffmoleküle (O_2) dissoziiert und können Elektronen aus der Elektrode aufnehmen. Die an der Sauerstoffelektrode gebildeten negativen Ionen können mit den Protonen des Elektrolyten zu Wasser (H_2O) reagieren. Demzufolge bildet die Sauerstoffelektrode ein positives Potential aus.

Werden die beiden Elektroden über eine externe Last miteinander verbunden, so kann ein elektrischer Strom fließen. Gleichzeitig mit dem elektrischen Strom durch den äußeren Stromkreis muss ein Protonenstrom durch den Elektrolyten fließen. Beide Ströme können nur aufrecht erhalten werden, solange die Versorgung der Elektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff gewährleistet ist.

Der Stromfluss wird direkt durch die Wandlung eines signifikanten Teils der chemischen Energie von Wasserstoff und Sauerstoff in elektrische Energie gespeist. Als Produkt entsteht reines Wasser. Die Entstehung weiterer Schadstoffe ist durch die Vermeidung von Flammverbrennungsvorgängen ausgeschlossen.

In einer Brennstoffzelle mit saurem Elektrolyten finden also die folgenden elektrochemischen Reaktionen an der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt statt:



Abhängig von der Zusammensetzung des Elektrolyten können an der Grenzfläche zu den Elektroden bei der Oxidation von Wasserstoff bzw. der Reduktion von Sauerstoff auch andere Ionen gebildet werden.

1.2 Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen können nach dem verwendeten Elektrolyten sowie nach der Arbeitstemperatur klassifiziert werden. Im folgenden Kapitel wird kurz auf die verschiedenen Technologien eingegangen und deren Entwicklungsstand beschrieben. Bild 2 zeigt eine Übersicht über die verschiedenen Brennstoffzellentechnologien und deren Arbeitstemperaturen.

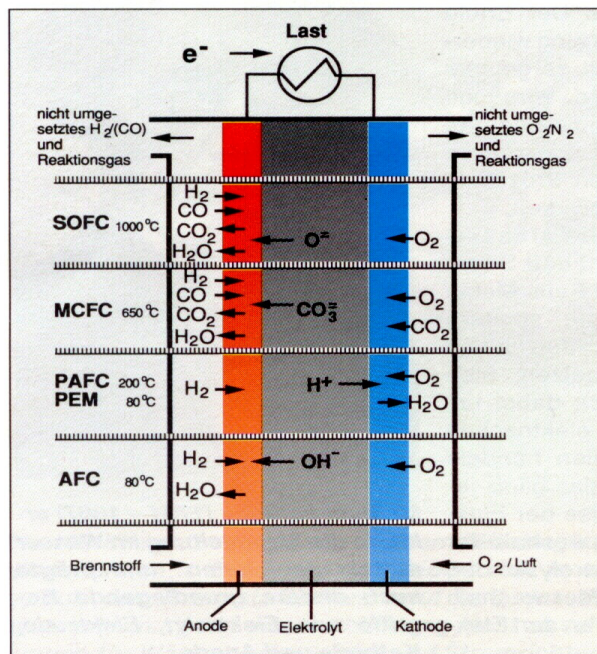


Bild 2: Funktionsprinzipien von Brennstoffzellen

1.2.1 Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

In der alkalischen Brennstoffzelle wird wässrige Kalilauge (30-50 gew.%) als Elektrolyt verwendet. Die Betriebstemperatur beträgt 60-90°C. Alkalische Brennstoffzellen für Raumfahrtanwendungen arbeiten zum Teil bei einer Temperatur von 250°C mit einem Elektrolyten aus 85Prozent KOH. Bei der AFC können preiswerte Nichtedelmetallkatalysatoren verwendet werden. Außerdem ist die Kinetik der Sauerstoffreduktion im alkalischen Medium schneller als im Sauren. Allerdings ist die Zelle anfällig gegen CO₂. Daher ist ihre Anwendung auf Fälle beschränkt, in denen reiner Wasserstoff und Sauerstoff bzw. CO₂-abgereicherte Luft zur Verfügung stehen. Neuere Elektroden-technologien erlauben auch den Betrieb in Umgebungsluft. Das Musterbeispiel der AFC-Anwendung ist die Raumfahrt.

1.2.2 Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)

Dieser Brennstoffzellentyp verwendet konzentrierte Phosphorsäure als Elektrolyt. Die Betriebstemperatur beträgt 160-180°C. In der PAFC werden auf Ruß geträgerte Platinkatalysatoren verwendet, als Brennstoff dient Wasserstoff, der üblicherweise aus Kohlenwasserstoffen durch Dampfreformierung vor Ort hergestellt wird. Die hohe Arbeitstemperatur erlaubt den Betrieb auch mit moderaten CO-Gehalten. Die PAFC kann unter dynamischen Betriebsbedingungen betrieben werden, der Betrieb bei hohen Temperaturen und unter Teillast schädigt jedoch die Luftpolelektrode und verringert somit die Lebensdauer.

Phosphorsaure Brennstoffzellen sind als präkommerzielle Produkte mit einer Leistung von 250kW verfügbar, sie werden üblicherweise zur kombinierten Wärme- und Stromerzeugung eingesetzt. Vereinzelt wurden sie auch zum Antrieb von Bussen erprobt.

1.2.3 Schmelzkarbonat Brennstoffzelle (MCFC)

Der Elektrolyt ist üblicherweise eine Schmelze aus Alkali-karbonaten, die in einer keramischen Matrix aufgesogen sind. Die Betriebstemperatur beträgt ca. 650°C. Die Elektroden bestehen üblicherweise aus Nickel bzw. Nickeloxid. Der Stand der MCFC-Entwicklung erlaubt einen graduellen Übergang von Laborexperimenten hin zu Demonstrationsvorhaben. Ein typisches Einsatzfeld ist die stationäre Kraft-Wärme-Kopplung. Hierzu wurden Demonstrationsprojekte in der 2MW-Klasse und der 300kW-Klasse durchgeführt. Die MCFC erlaubt infolge der hohen Arbeitstemperatur die zellinterne Aufbereitung von Kohlenwasserstoffen.

1.2.4 Oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)

Der Elektrolyt dieses Brennstoffzellentyps besteht aus einer Sauerstoffionen leitenden Keramik (Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid, YSZ). Die Zelle arbeitet üblicherweise bei 900-1000°C. Die Elektroden bestehen üblicherweise aus Sr-dotiertem LaMnO₃ auf der Luftseite und einem Nickel-YSZ-Cermet. Ein typisches Anwendungsfeld ist die stationäre Kraft-Wärme-Kopplung. Demonstrationsprojekte mit einer Leistung von 100kW wurden verwirklicht. Infolge der hohen Arbeitstemperatur könnten Kohlenwasserstoffe direkt umgesetzt werden. Aus wärmetechnischen Gründen wird der Zelle jedoch eine Brennstoffaufbereitung vorgeschaltet.

1.2.5 Polymerelektrolytmembran Brennstoffzelle (PAEFC)

Der Elektrolyt in dieser Brennstoffzelle besteht aus einer dünnen, sauren Ionenaustauschermembran, die als Protonenleiter wirkt. Üblicherweise werden fluorierte Basispolymere verwendet, die durch den Einbau von Sulfonsäuregruppen ionenleitend gemacht wurden. Es wurden jedoch auch nicht fluorierte Ionenaustauschermembranen hergestellt und erprobt. Die funktionellen Gruppen der Elektrolytmembran sind chemisch gebunden an das Polymer gebunden. Daher befindet sich in der Regel keine freie Säure in der Brennstoffzelle.

Die Arbeitstemperatur der PEFC beträgt ca. 50–60°C, da die Ionenleitfähigkeit dieser Polymere entscheidend vom Wassergehalt abhängig ist. Wassermanagement ist daher eines der Schlüsselprobleme der PEFC. Das Austrocknen der Membran kann zu irreversiblen Schäden, bis hin zur Zerstörung der Zelle führen.

Als Katalysatoren wird in der Regel kohlegeträgertes Platin verwendet. In den letzten Jahren ist es gelungen die notwendigen Edelmetallgehalte auf deutlich unter 1mg/cm² zu senken. Infolge des sauren Elektrolyten ist die PEFC CO₂-abweisend. Sie kann infolge der geringen Arbeitstemperatur nur geringe Mengen an CO tolerieren (<10ppm). Durch Zumischung geringer Mengen an Luft-sauerstoff bzw. H₂O₂ zum Brennstoff kann die CO-Toleranz jedoch gesteigert werden.

Die PEFC ist in der Lage dynamisch auf schnelle Lastwechsel zu reagieren. Ferner können hohe Leistungsdichten erzielt werden. Daher eignet sich dieser Brennstoffzellentyp besonders für den Fahrzeugantrieb. Ferner sind Anwendungen in der Kraft-Wärme-Kopplung bzw. zum Antrieb von Elektrogeräten möglich. PEFC-Systeme mit einer Leistung von bis zu 250kW wurden realisiert.

2 Systemaspekte

Die PEFC erzeugt Elektrizität durch die „kalte, elektrochemische Verbrennung“ von Wasserstoff in der Form von Gleichstrom. Ein komplettes System beinhaltet demzufolge neben der eigentlichen Brennstoffzelle noch Komponenten, die der Bereitstellung von Wasserstoff und der Konditionierung der elektrischen Energie dienen. Eine Schemazeichnung eines Komplettsystems ist in Bild 3 gezeigt. PEFC-System kann demzufolge in folgende Module untergliedert werden:

- } Steuerungs- und Sicherheitsmodul
- } Brennstoffversorgung
- } Luftversorgung
- } Brennstoffzellenstapel
- } Wassermanagement
- } Elektrische Leistungsaufbereitung
- } Wärmemanagement

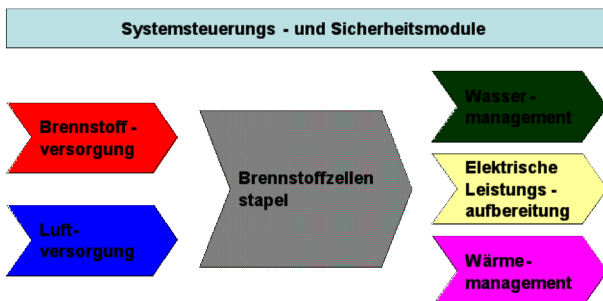


Bild 3: Komponenten eines Brennstoffzellensystems

Der Betrieb eines Brennstoffzellensystems erfordert die dem entnommenen elektrischen Strom entsprechende Menge an Reaktanden, das heißt Wasserstoff und Sauerstoff (Luft). Gleichzeitig muss für die Abfuhr der Reakt-

ansprodukte Wasser, elektrischer Strom und Wärme gesorgt werden.

Elektrische Energie entsteht in der Brennstoffzelle in Form von Gleichstrom, wobei zwischen Leerlauf und Arbeitspunkt der Zelle ein beträchtlicher Spannungshub auftritt. Im Falle der PEFC bilden ein angemessenes Wasser- und Wärmemanagement zusätzliche Herausforderungen auf Systemebene.

2.1 Reaktandenversorgung

Die Erzeugung von elektrischem Strom in einer Brennstoffzelle erfordert gemäß dem Faraday'schen Gesetz eine proportionale Versorgung mit den Reaktionsmedien Wasserstoff und Sauerstoff.

Im Falle einer Unterversorgung mit Brennstoff oder Sauerstoff erfolgen Nebenreaktionen, die zur Verpolung der Zelle bis hin zur Zerstörung der Elektrode führen können. Besonders gravierende Auswirkungen hat hierbei eine Unterversorgung mit Brennstoff.

2.1.1 Wasserstoffversorgung

Im einfachsten Fall wird die Brennstoffzelle direkt mit reinem Wasserstoff versorgt. Dies kann aus einer Druckgasflasche, aus einem Flüssigwasserstofftank, aus Rohrleitungen oder Metallhydridspeichern erfolgen.

In Bild 4 ist ein einfaches System bestehend aus einer Druckgasflasche, einem Druckminderer und einem Ventil am Ausgang des Brennstoffzellenstapels dargestellt.

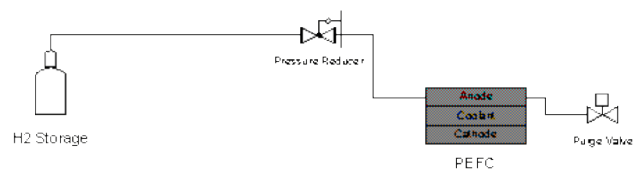


Bild 4: Wasserstoffversorgung aus einer Druckgasflasche

Das Ventil dient zur Entfernung von Inertgasen sowie Wassertropfen, die zu einer Unterversorgung der Anode mit Wasserstoff führen können.

Die in Bild 4 dargestellte sehr einfache Systemkonfiguration muss in der Regel aus Sicherheitsgründen mit zusätzlichen Absperr- und Sicherheitsventilen sowie Sicherungen gegen Überhitzung des Druckbehälters und Durchflussbegrenzer ausgestattet werden. Aspekte der Betriebssicherheit können den Einsatz von Flammensperren und Filterelementen erfordern.

Bei verschlossenem Anodenausgang können sich infolge des Verzehrs von Wasserstoff aus dem zugeführten Brennstoff Inertgasansammlungen vor allem am Zellausgang bilden.

In Bild 5 ist die Abhängigkeit der Zellspannung vom Gasumsatz auf der Anoden- und Kathodenseite dargestellt. Man erkennt, dass bei Anodenumsätzen (Brennstoffseite) oberhalb 70 % bereits beträchtliche Einbußen in der Zellspannung zu verzeichnen sind. Im Falle der Kathode (Luftseite) treten unter den gewählten Betriebsbedingungen Spannungseinbußen bereits bei Umsätzen oberhalb von 25 % auf.

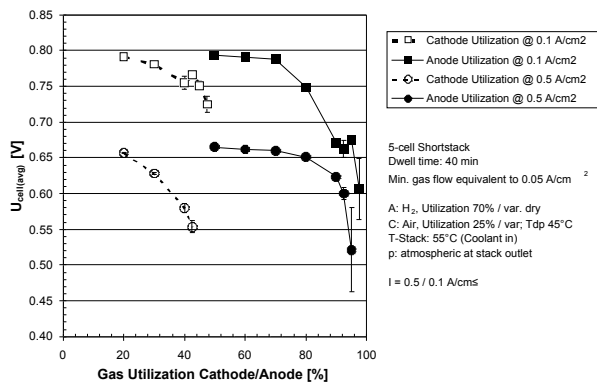


Bild 5: Abhängigkeit der Zellspannung vom Gasumsatz auf der kathoden- und der Anodenseite

Man betreibt daher Brennstoffzellen häufig unter nicht vollständigem Brennstoffumsatz, wobei der überströmende Wasserstoff mittels einer Pumpe zum Eingang des Stapels zurückgeführt wird. Bild 6 zeigt ein entsprechendes Verfahrensfließbild.

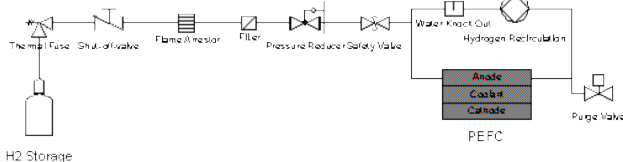


Bild 6: Brennstoffversorgung mit Wasserstoffrezirkulierung

2.1.2 Luftversorgung

Um einen optimalen betrieb der Brennstoffzelle zu gewährleisten muss die Kathode mit einer ausreichenden menge an Sauerstoff versorgt werden. In der Regel wird Luftsauerstoff verwendet.

Die Betriebsbedingungen auf der Kathode haben einen signifikanten Einfluss auf den Wärme- und Wasserhaushalt. Ferner hat die Luftversorgung einen erheblichen Einfluss auf den Verbrauch an Hilfsenergie im Gesamtsystem. In Bild 7 ist ein Systemfließbild mit einfacher Luftversorgung dargestellt. Die Luft wird gefoltert, verdichtet vor dem Eintritt in den Stapel angemessen befeuchtet.

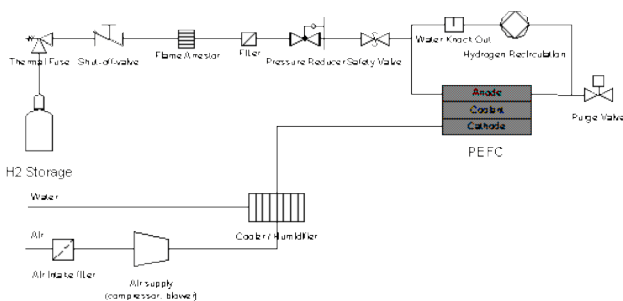


Bild 7: Systemfließbild mit einfacher Luftversorgung.

Brennstoffzellensysteme mit kleiner Leistung werden häufig nahe Umgebungsdruck betrieben. Die Erhöhung des Betriebsdrucks führt zu einer Leistungssteigerung infolge

einer erhöhten Verfügbarkeit von Sauerstoff sowie Verbesserungen im Wassermanagement. Diese Verbesserungen wirken sich jedoch in der Regel folge der schlechten Wirkungsgrade kleiner Luftverdichter erst bei Systemen höherer Leistung auch positiv in der Gesamteffizienz des Systems aus.

Das in Bild 7 dargestellte System erfordert eine externe Wasserzufuhr, um die Zuluft zu befeuchten. Da Brennstoffzellen jedoch Wasser als Reaktionsprodukt erzeugen, ist anzustreben, dieses Wasser zur Befeuchtung der Frischluft einzusetzen. Hierzu kann die feuchte, Abluft Feuchtigkeit über eine poröse Membran an die trockene Zuluft abgeben. Ferner kann dieser „Feuchteüberträger“ auch eine Temperierung der Zuluft bewirken. Bild 8 zeigt ein entsprechendes Verfahrensfließbild.

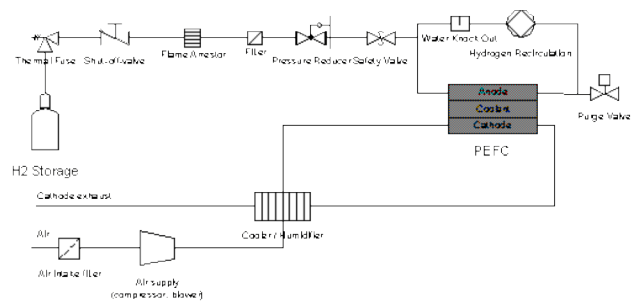


Bild 8: Verfahrensfließbild mit Feuchte-Wärmetauscher

2.2 Wärmemanagement

Der Wirkungsgrad eines Brennstoffzellensystems ist abhängig von der Zellspannung, im Betrieb. Je niedriger die mittlere Zellspannung, desto höher ist der Anteil an Wärme, die aus der chemischen Energie des Brennstoffs freigesetzt wird.

Wird die Brennstoffzelle bei hoher leistungsdichte betrieben, ist eine aktive Kühlung des Stapels unumgänglich. In der Regel erfolgt dies als Flüssigkühlung.

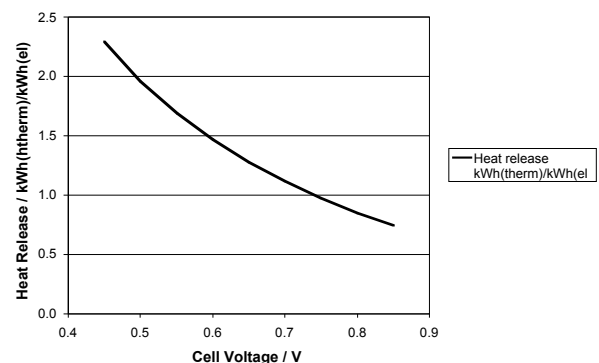


Bild 9: Wärmeerzeugung in einem Brennstoffzellenstapel als Funktion der mittleren Einzelzellspannung

Die Kühlflüssigkeit sollte zur Vermeidung von Nebenschlussströmen eine möglichst geringe Leitfähigkeit aufweisen. Aus diesem Grund wird in der Regel demineralisiertes Wasser bzw. eine Mischung aus demineralisiertem Wasser und Glykol eingesetzt. Weitere Kühlmitteladditive

dürfen nicht zu einer erhöhten Leitfähigkeit des Kühlmittels führen.

Bild 10 zeigt ein vereinfachtes verfahrenstechnisches Fließbild eines PEFC-Systems mit Flüssigkühlung. Zur Aufrechterhaltung einer möglichst geringen Leitfähigkeit wird eine Mischbettonenauswechselpatrone im Haupt- oder Nebenstrom des Kühlmittels eingesetzt, in der z.B. ionische Korrosionsprodukte ausgefiltert werden.

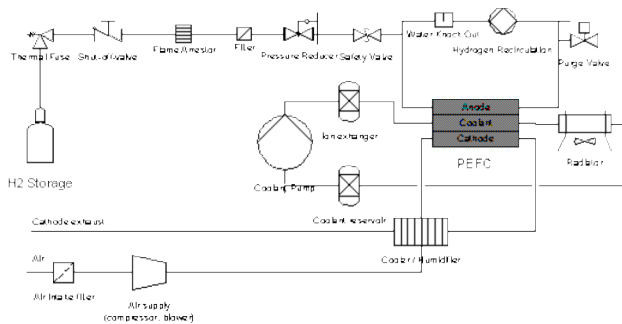


Bild 10: Systemfließbild mit Kühlkreislauf

2.3 Elektrische Leistungsaufbereitung

In Brennstoffzellen treten große Spannungsdifferenzen zwischen Leerlauf und Nennbetriebspunkt auf. Aus diesem Grund sind Spannungswandler bzw. Wechselrichter zur Kopplung der Brennstoffzelle an elektrische Verbraucher bzw. zur Versorgung der Nebenaggregate erforderlich.

Der Wirkungsgrad der Leistungselektronik, auch der zur Versorgung von Nebenaggregaten, hat einen beträchtlichen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad.

2.4 Steuerung und Sicherheitstechnik

Die Aufgabe der Steuerungstechnik ist es, die Einstellung optimaler Betriebsbedingungen zu gewährleisten. Unterversorgung mit Reaktanden, Überhitzung oder ungünstige Befeuchtungsverhältnisse haben einen erheblichen Einfluss auf den Systemwirkungsgrad und die Lebensdauer. Die Systemsteuerung muss daher Messsignale aus dem System aufnehmen und verarbeiten und über geeignete Aktoren optimale Betriebsbedingungen einstellen.

Neben der Steuerung müssen in einem Brennstoffzellensystem auch Aspekte der Sicherheit betrachtet werden. Dies insbesondere, da Wasserstoff ein leicht flüchtiger und hochentzündlicher Brennstoff ist. Die Sicherheitstechnik muss unabhängig von der Ablaufsteuerung sein und im Fehlerfall eine zuverlässige und schnelle Überführung des Systems in einen sicheren Betriebszustand gewährleisten.

3 Zusammenfassung

Der sichere und zuverlässige Betrieb von Brennstoffzellen ist eine „Systemaufgabe“. Die Komponenten und Betriebsbedingungen müssen in Abhängigkeit von den Erfordernissen der Anwendung gewählt werden. So können sich die Auslegungsdaten von Hochleistungs- und Hocheffizienz-Systemen beträchtlich unterscheiden.

Der Leistungselektronik und der Steuerungstechnik kommt bei der Optimierung des Gesamtwirkungsgrades und der Lebensdauer eine entscheidende Bedeutung zu.