



Brennstoffzelle

Tim Kösterke
Bernd Hasken
15. 06. 2005



Verschiedene Brennstoffzellen

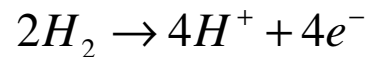
- Niedertemperaturbereich
 - PEM Brennstoffzelle (PEMFC)
 - Direkt-Methanol Brennstoffzelle (DMFC)
 - Alkalische Brennstoffzelle (AFC)
- Mitteltemperaturbereich
 - Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)
- Hochtemperaturbereich
 - Schmelzcarbonat Brennstoffzelle (MCFC)
 - Festoxid Brennstoffzelle (SOFC)

Proton Exchange Membrane Brennstoffzelle (PEMFC)

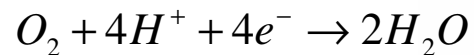
Anodengas:



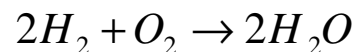
Anode:



Kathode:



Gesammtreaktion:

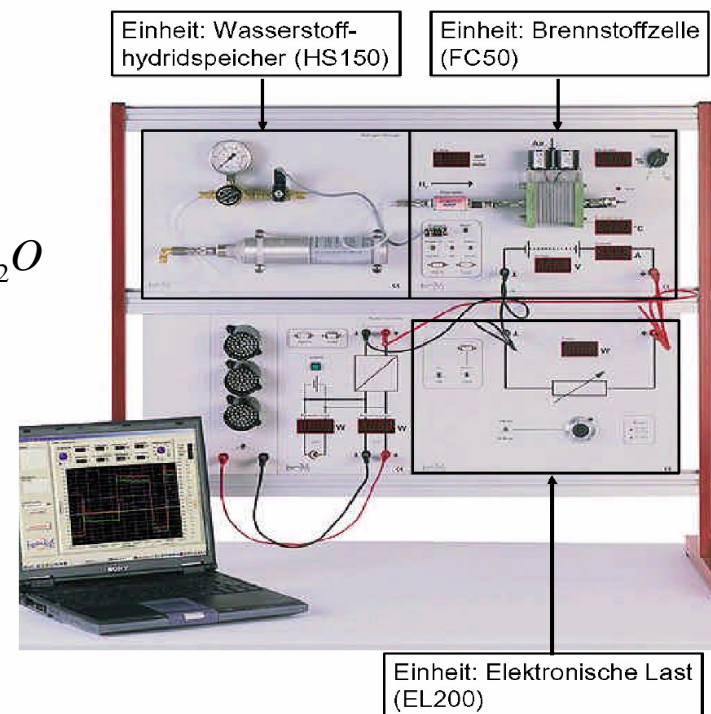


Temperatur:

50 °C bis 90 °C

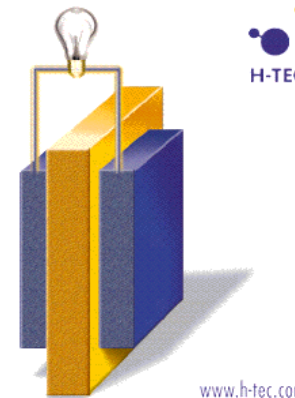
Leistung:

250 kW



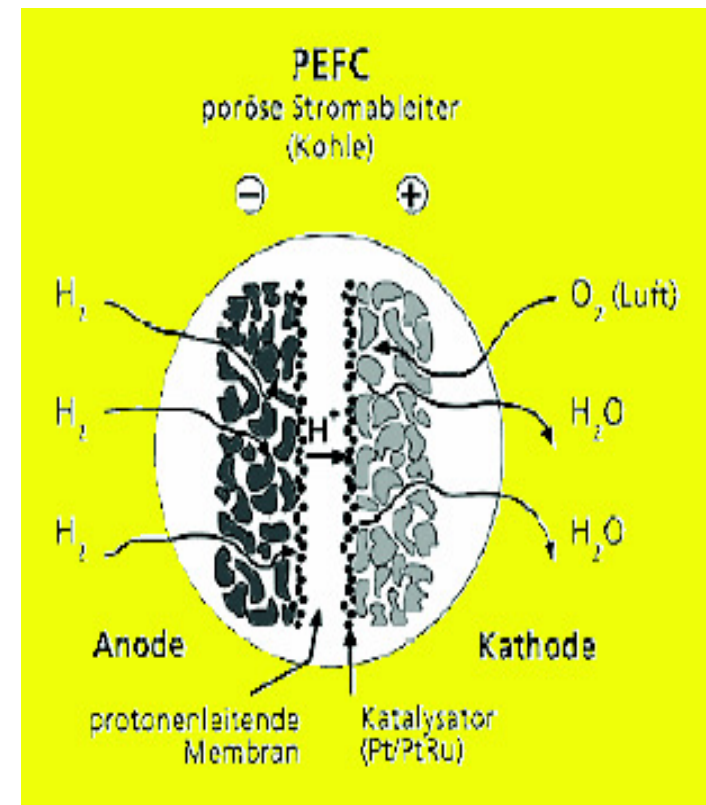
➔ Als Elektrolyt dient eine protonendurchlässige Polymermembran

- Wasserstoff wird zur Anode der Zelle geleitet. Diese ist mit einem Pt-Katalysator beschichtet, der die Reaktion initiiert.
- Die Protonen diffundieren durch den Elektrolyten zur Kathode. Die Elektronen wandern durch den Stromkreis.
- An der Kathode reagieren die Protonen und Elektronen mit dem zugeleiteten Sauerstoff zu Wasser.

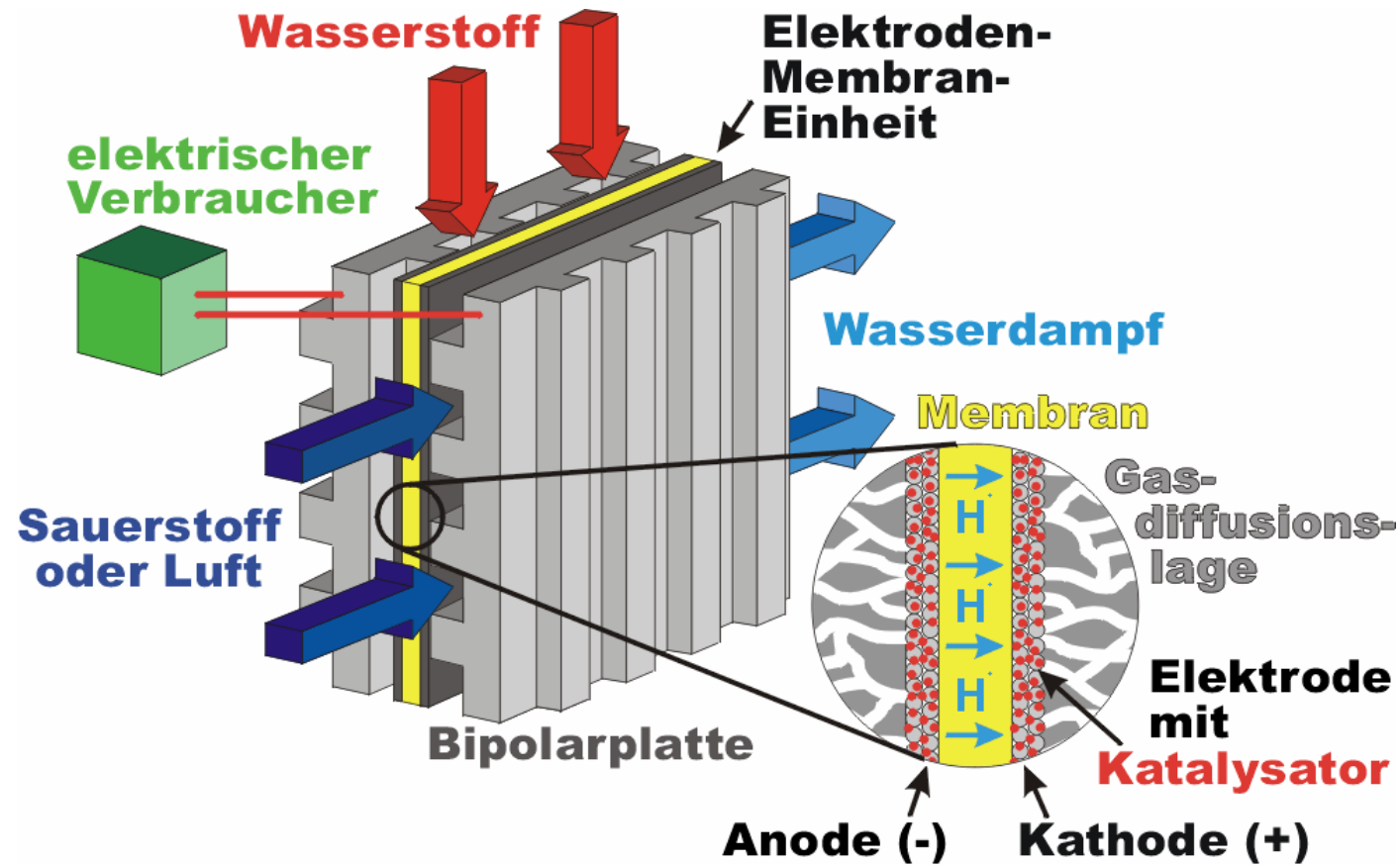


Aufbau der Membran-Elektroden Einheit

- Auf der dünnen Membranfolie ist auf beiden Seiten ein Katalysator aufgetragen.
- Katalysator:
 - Meist Pt auf der Kathodenseite und
 - Pt/Ru auf der Anodenseite
- Gasdiffusionsschicht bestehend aus Graphitfasergewebe
 - Sorgt dafür, dass das Gas gut verteilt an die Katalysatoren gelangt
 - Leitet die Elektronen ab
 - Transportiert das gebildete Wasser ab

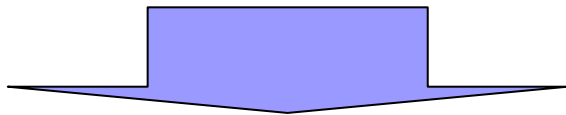


Aufbau: MEA (membrane electrode assembly)



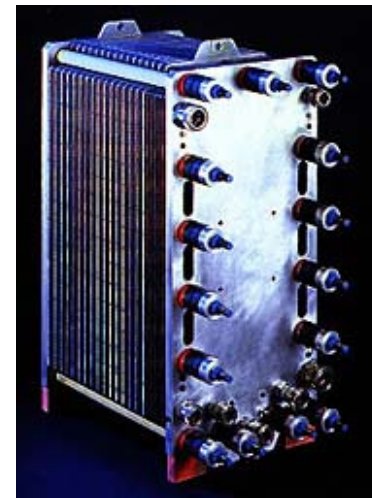
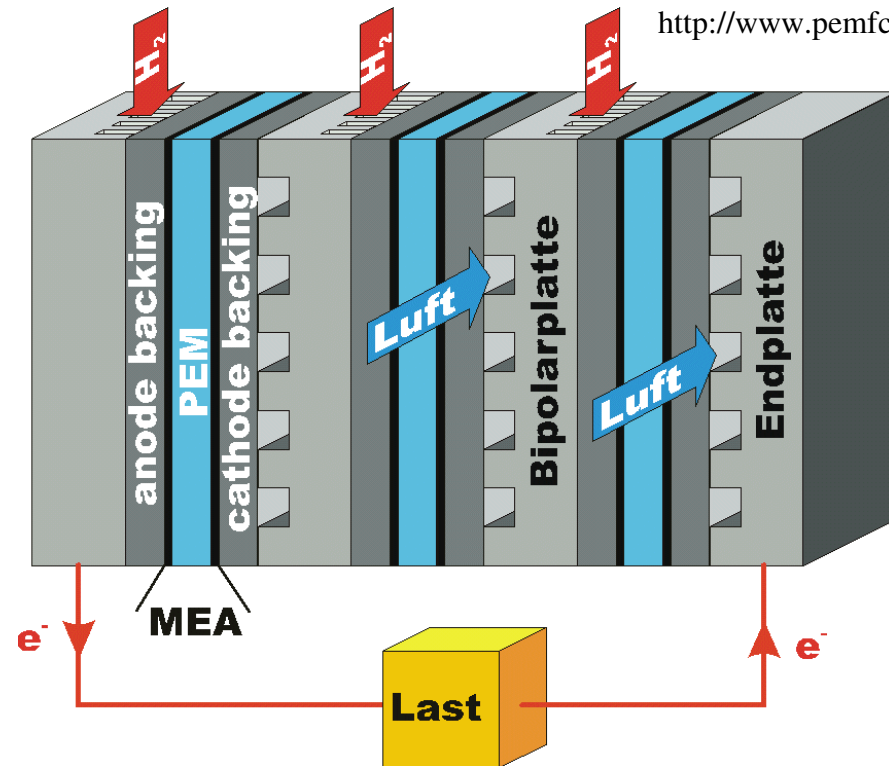
Der „Stack“

- Spannung einer Zelle ist viel zu klein:
0,5V bis 1V



Deshalb
Zusammenschaltung zu
einem Stack („Stapel“):

Mehrere hintereinander
geschaltete Einheiten



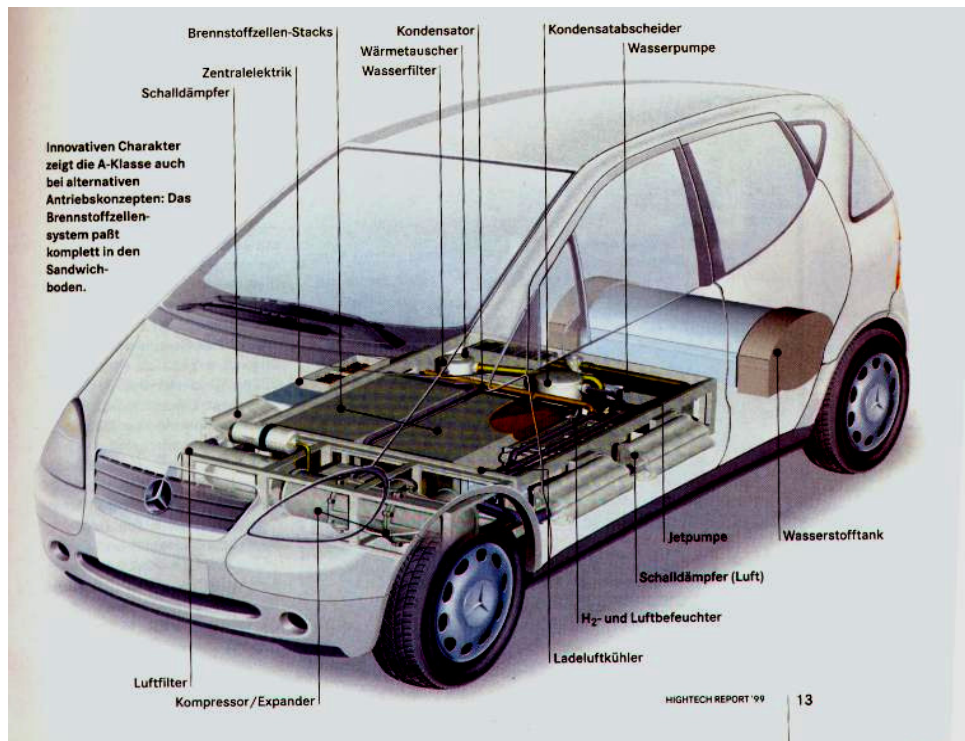
Anwendungsgebiete

- PKWs, Busse, Schienenfahrzeuge
- Hilfsstromversorgung
- Tragbare Geräte im Campingbereich
- Handys und Laptops
- Akkubohrer, Rasenmäher



<http://www.innovation-brennstoffzelle.de/>

Mobile Anwendungen



DaimlerChrysler:

Necar 4

Leistung:

55 kW

Geschwindigkeit:

145 km/h

Reichweite:

450 km

PEM-Brennstoffzelle

Flüssigwasserstoff (LH_2)



Vorteile:

- Hohe Leistungsdichte
- Einfacher Aufbau
- Kurze Startphasen
- Lange Lebensdauer
- Hohe Markteintrittspotentiale für mobile Systeme
- Geringe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen

Nachteile:

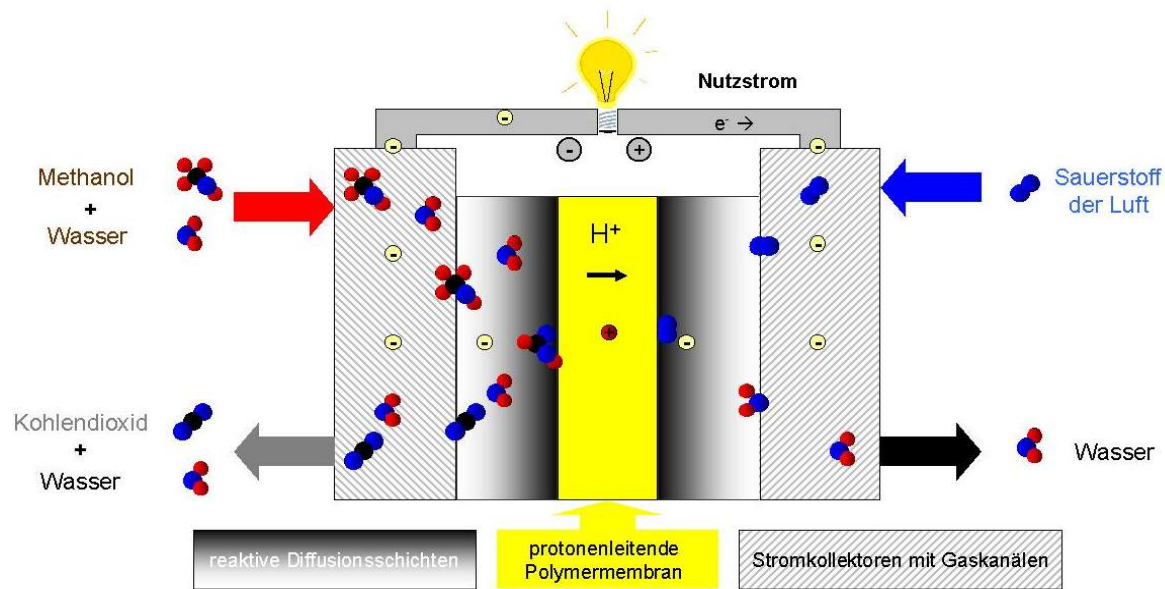
- Wärme und Wassermanagement notwendig
- Hohe Systemkosten
- Früher Entwicklungsstand
- Kompressoren notwendig
- CO empfindlich



Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

- Weiterentwicklung der PEMFC
- Elektrolyt: Polymermembran
- Anodengas: Methanol
 - Anode: $CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$
 - Kathode: $1,5O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$
- Wirkungsgrad: 40%
- Betriebstemperatur: 80 °C bis 150 °C

Sehr vielversprechend, da H₂-Reforming entfällt



<http://people.freenet.de/Dyck/DMFC.html>

DMFC-System des deutschen Herstellers
Smart Fuel Cell SFC. Foto: SFC →



<http://www.initiative-brennstoffzelle.de/de/live/start/31.html>



Vergleich mit PEM-FC

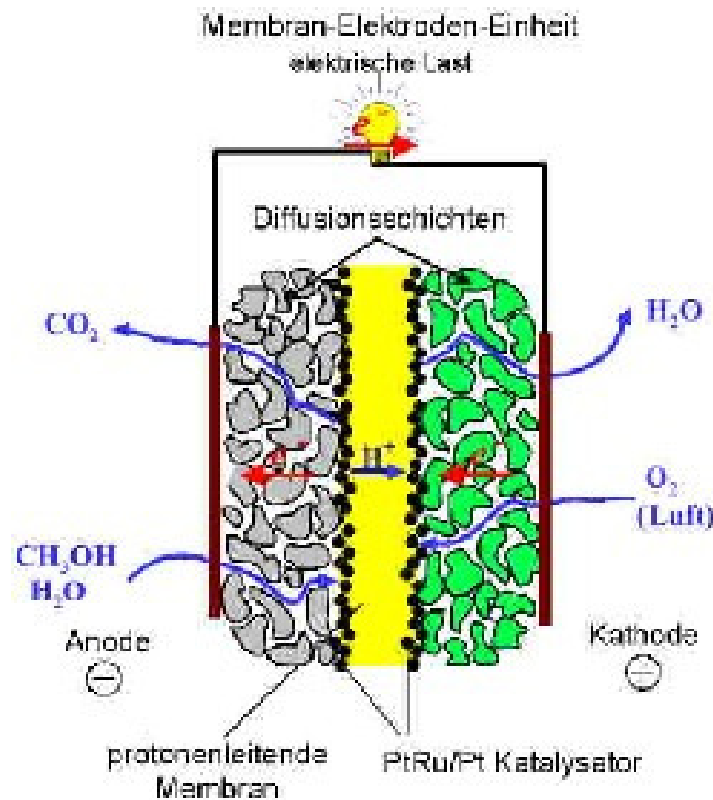
- Kein Reforming zu Wasserstoff
- Methanol ist leichter zu handhaben und besser zu speichern
- Tankanlagen sind weiter nutzbar
- Kleinere und leichtere Systeme

Was ist Verbesserungsbedürftig?

- Ausschleusung von CO_2 aus dem Anodenkreislauf
- Methanoldurchlässigkeit der Membran
- Inhibierung der Kathode durch permeiertes Methanol

Nachteile von Methanol als Brennstoff

- Giftig und gleichzeitig gute Resorption über die Haut
- Kann ungehindert ins Grundwasser gelangen
- Gesamtenergiebilanz



Membran-Elektroden Einheit:

- Protonenleitende Membran
- PtRu/Pt Katalysator
- Diffusionsschichten

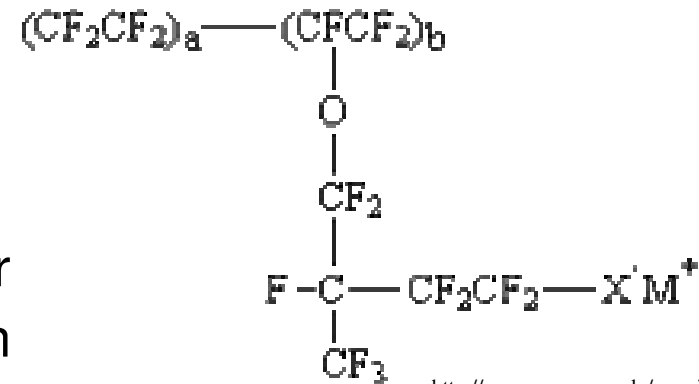
Membran der DMFC

Aufgaben der Membran:

- ☐ Protonenleitfähigkeit
- ☐ Undurchlässigkeit für Wasser und Methanol
- ☐ Mechanische Stabilität

Häufig wird Nafion verwendet

➡ Teflonartiges Polymer mit Seitenketten, die Sulfon- oder Carboxylionengruppen tragen



<http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafiction.html>

Die Membranen müssen wasserhaltig sein, um eine gute Protonenleitfähigkeit zu gewährleisten. Folge: Methanolpermeation.

➡ Da Methanol und Wasser sehr ähnlich sind, wird auch immer Methanol durchgelassen



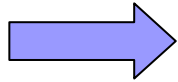
Methanolpermeation

Das durch die Membran permeierende Methanol führt an der Kathode zu einer Mischpotentialbildung:



Spannung der Brennstoffzelle wird verringert

Blockiert den kathodischen Katalysator:



Maximale Stromstärke wird verringert

Brennstoffverlust

Aufwendige Abgasbehandlung: Rückgewinnung von Methanol oder katalytische Verbrennung

Oberste Priorität: Membran mit geringer Methanolpermeation

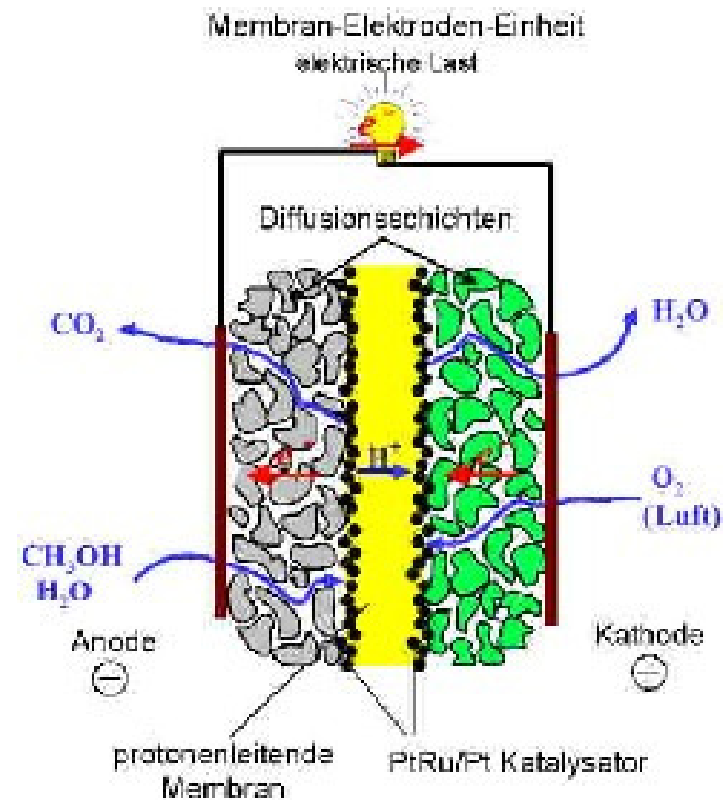


Ziele zur Optimierung der Membran

- Reduktion der Methanolpermeation
- Kostensenkung
- Steigerung der Protonenleitfähigkeit
- Verbesserung der Stabilität
- Fluorfreie Polymere, die den Recyclingprozess und insbesondere die Zurückgewinnung des Katalysators erleichtern.

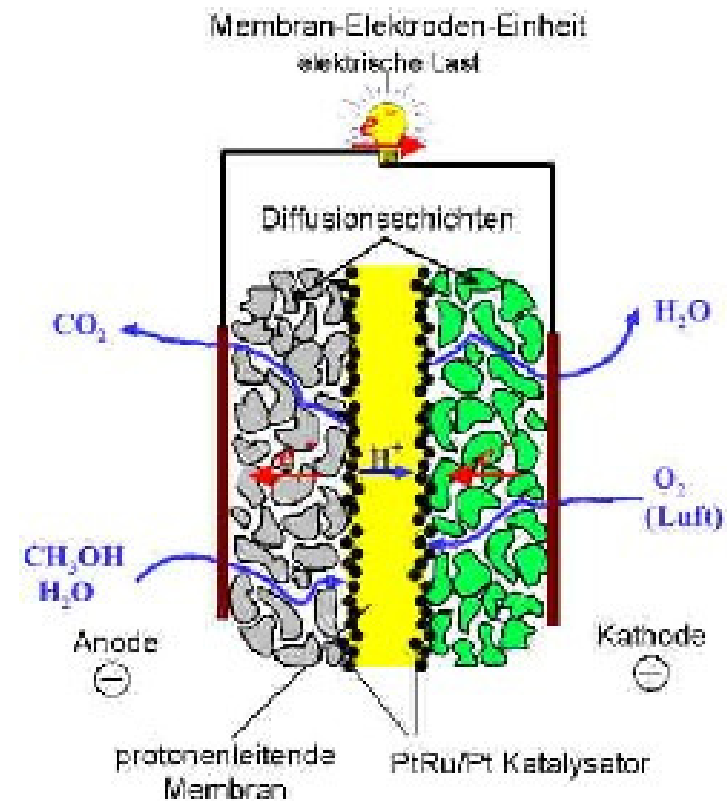
Katalysator

- *Anode:*
 - Platin und Ruthenium
- *Kathode:*
 - Platin
- *Wichtig für den Katalysator*
 - Große aktive Oberfläche
 - CO-Resistenz
 - Möglichst keine Nebenreaktionen oder -produkte



Diffusionsschicht

- Transport des Methanols zur anodischen Katalysatorschicht und des Sauerstoffs zur kathodischen Katalysatorschicht
- Transport des CO_2 von der anodischen Katalysatorschicht und des Wassers von der kathodischen Katalysatorschicht
- Elektronenleitung



Anwendungsgebiete der DMFC

- Vor allem im mobilen Bereich:
 - Handys, Labtops, Taschenlampen oder als mobiles Ladegerät.



<http://www.tecchannel.de/hardware/1191/18.html>



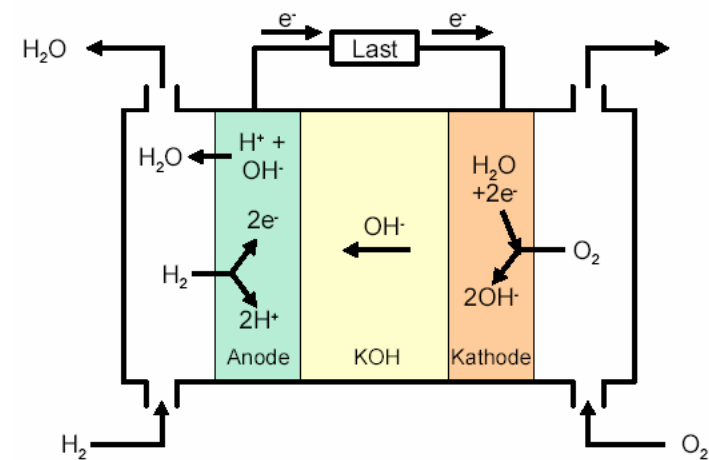
<http://www.zsw-bw.de/de/docs/research/ECW/dmfc.html>



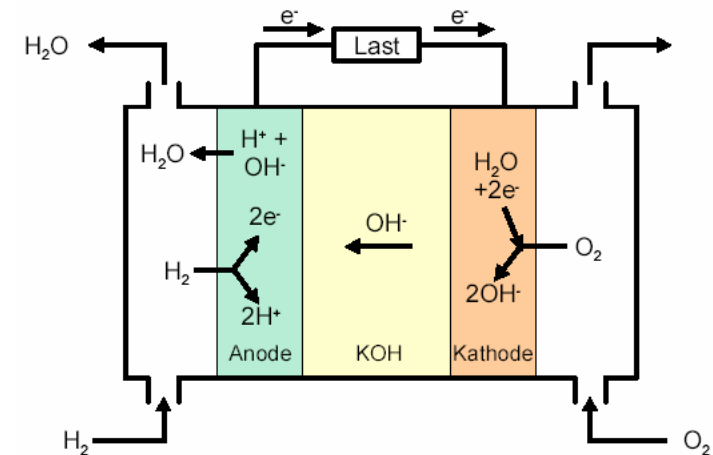
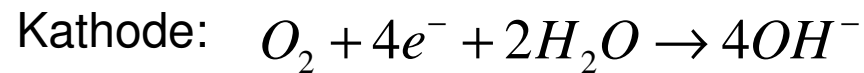
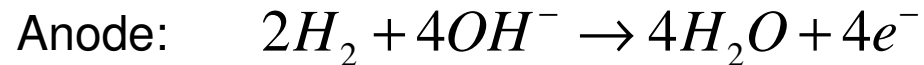
www.solardorf.de/jufopage/arbeiten/brennstoffzelle_powerpoint.ppt

Alkalische Brennstoffzelle

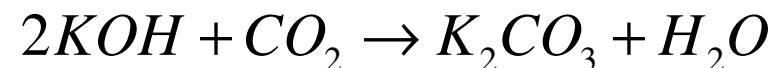
- Elektrolyt: KOH-Lösung
- Anodengas: Reinsten Wasserstoff
- Temperatur: 60 °C bis 90 °C
- Leistung: 20 kW
- Wirkungsgrad: 60%
- Zusatz: CO₂-Empfindlichkeit



Funktion

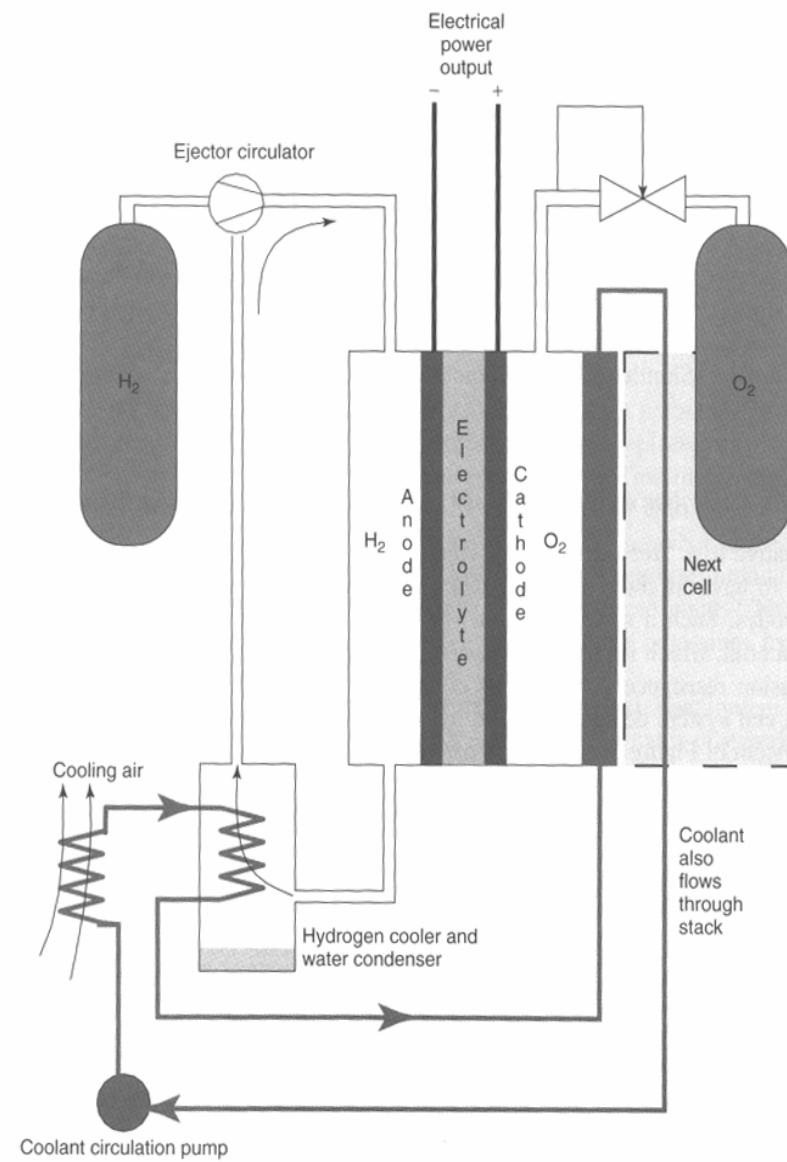
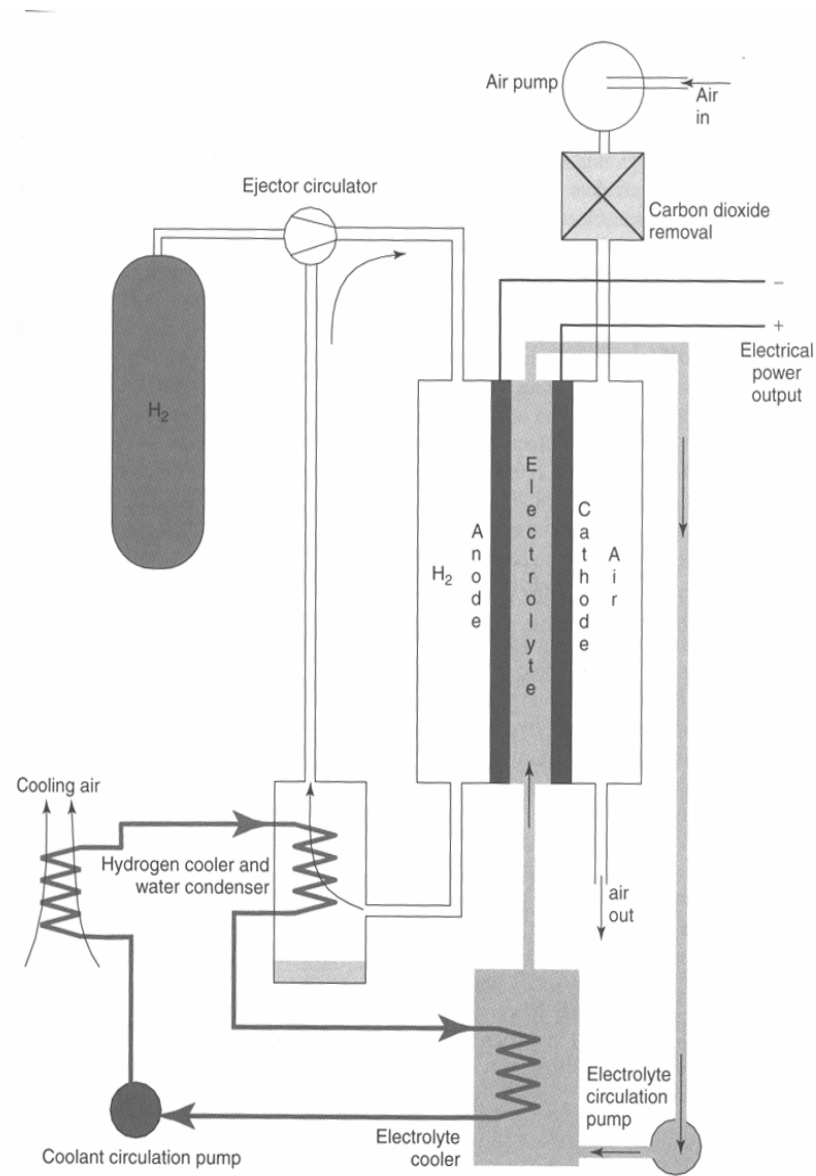


Es müssen reinste Stoffe verwendet werden, da der Elektrolyt leicht von CO_2 zersetzt wird:



Es gibt zwei verschiedene Möglichkeiten einer AFC:

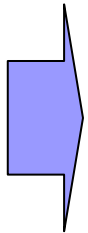
- Mit mobilem Elektrolyten
- Mit stationärem Elektrolyten



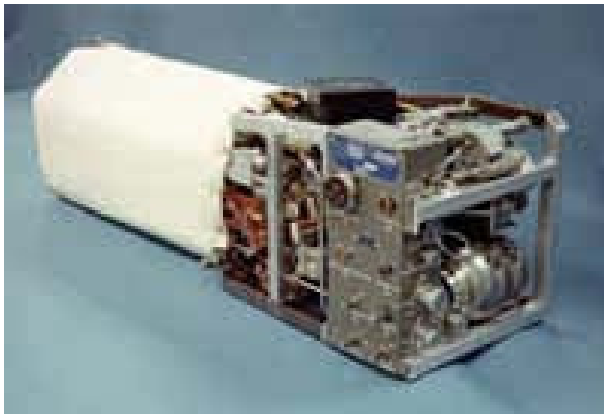
Quelle: Fuel Cell System Explained

Anwendungsgebiete

- Raumfahrt
- U-Boote (Militärtechnik)
- Brennstoffzellenboot Hydra



Spezialanwendungen



<http://www.innovation-brennstoffzelle.de/>



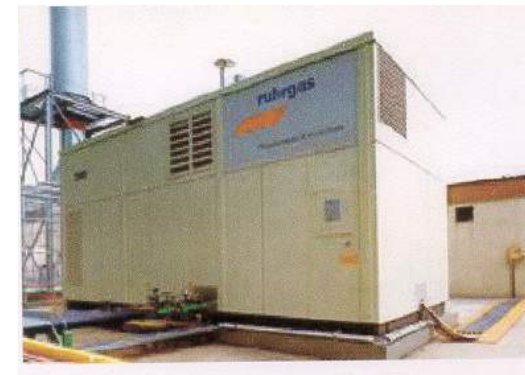
www.solardorf.de/jufopage/arbeiten/brennstoffzelle_powerpoint.ppt



<http://www.planet-wissen.de/>

Die Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)

- Elektrolyt: konz. H_3PO_4
- Anodengase: Wasserstoff
(Methan)
- Temperatur: 160 °C bis 220 °C
- Leistung: 11 MW
- Wirkungsgrad: 40%
- Anwendungen: Blockheizkraftwerke; Kleinkraftwerke

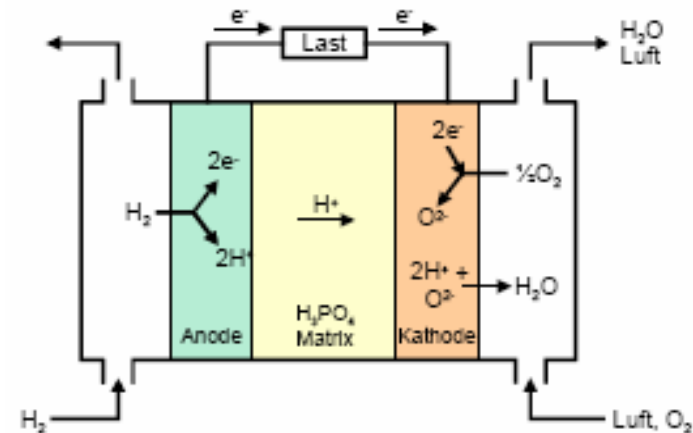


Funktionsweise und Aufbau

Anode: $\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Kathode: $2\text{H}^+ + 0,5\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Gesamt: $\text{H}_2 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



- hochporöse Gasdiffusionselektroden
- Kunststoffgebundene Kohleelektroden mit katalytisch wirkenden Edelmetallpartikeln (Pt, Pt-Legierungen, Au) belegt
- Elektrolyt zwischen den Elektroden in faserartiger Matrix aus Siliciumcarbit



Vorteile

- Niedrige Temperatur
- Verkürzte Aufwärmphasen im Vergleich zu SOFC und PAFC
- Temperatur hoch genug, um Nutzwärme zu erzeugen
- Abfallprodukt Wasser verdampft => verlässt Zelle mit verbrauchter Luft
- CO_2 / CO Unempfindlichkeit => erleichtert Einsatz von Erdgas



Nachteile

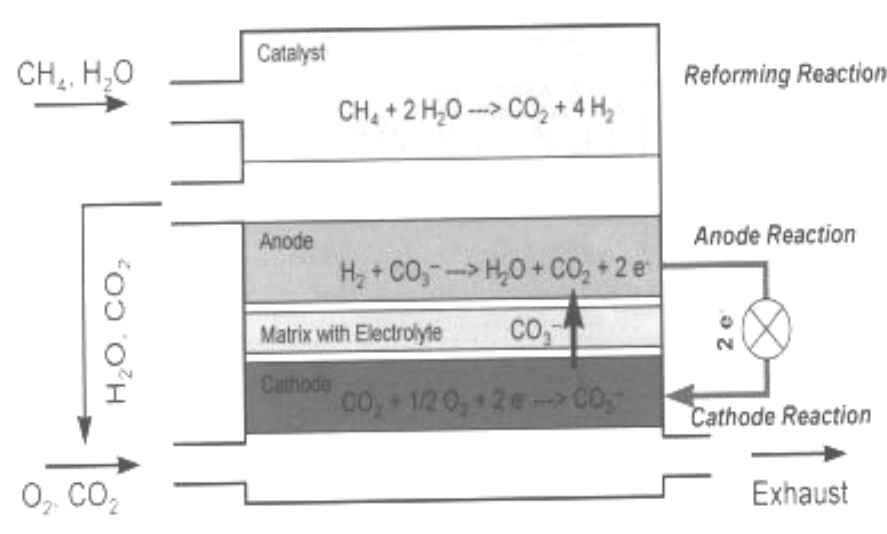
- Kontinuierlicher Betrieb (mindestens 50 °C, aufheizen von 50 °C auf 180 °C dauert 3 Stunden)
- höhere Temperatur für Reformierung von Kohlenwasserstoffen nötig, als PAFC liefern kann
- relativ kurzlebig im Vergleich zu z.B. SOFC

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)

- Elektrolyt: Alkalikarbonatschmelzen
(z.B. Li_2CO_3 ; K_2CO_3 in LiAlO_2 -Matrix)
- Anodengase: Wasserstoff, Methan, Erdgas
- Temperatur: 580 °C bis 660 °C
- Leistung: 2,2 MW
- Wirkungsgrad: 48% bis 60 %
- Anwendungen: Blockheizkraftwerke, Kleinkraftwerke



Funktionsweise und Aufbau



Anode: $\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$

Kathode: $\text{CO}_2 + 0,5\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$

Gesamtreaktion: $\text{O}^{2-} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$



Vorteile

- Verwendung der Abwärme für die Reformierung des Brenngases
- unempfindlich gegenüber CO und CO₂
- Brenngase können direkt eingesetzt werden
- es müssen keine teuren Katalysatoren verwendet werden

Nachteile

- ständige Zufuhr von CO₂ nötig;
benötigt zusätzliche Energie
- Zelle hat lange Aufheizzeit

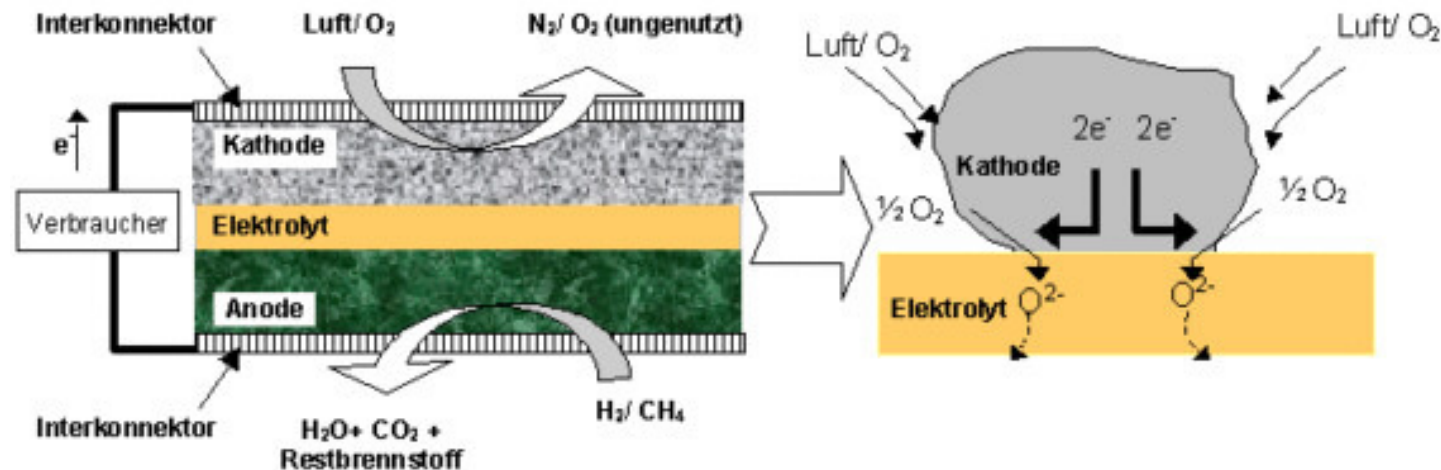


Festoxid Brennstoffzelle (SOFC)

- SOFC: Solid Oxid Fuel Cell
- Elektrolyt: Zr(Y)O_2 (YSZ)
- Wirkungsgrad: 50% bis 65%
- Anodengase: Wasserstoff, Methan, Kohlegase
- Temperatur: 800 °C bis 1000 °C
- Leistung: 10 kW bis 45 kW
- Anwendung: Hausversorgung, Kleinkraftwerke
- Zusatz: Kein Reforming von Wasserstoff nötig.

Die Elektroden

- Die Anode (der Jülicher SOFC) besteht aus Nickeloxid (NiO) und mit Yttrium vollstabilisiertem Zirkonoxid
- als Kathodenwerkstoff wird größtenteils $\text{La}_x\text{Sr}_y\text{MnO}_{3-\delta}$ verwendet



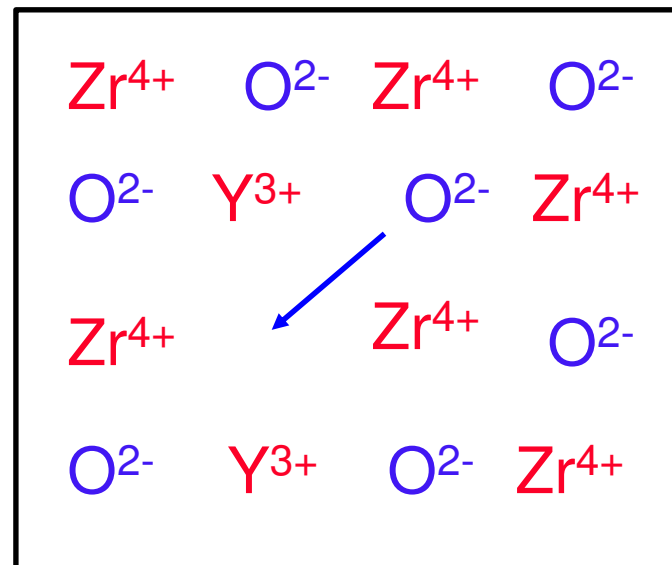
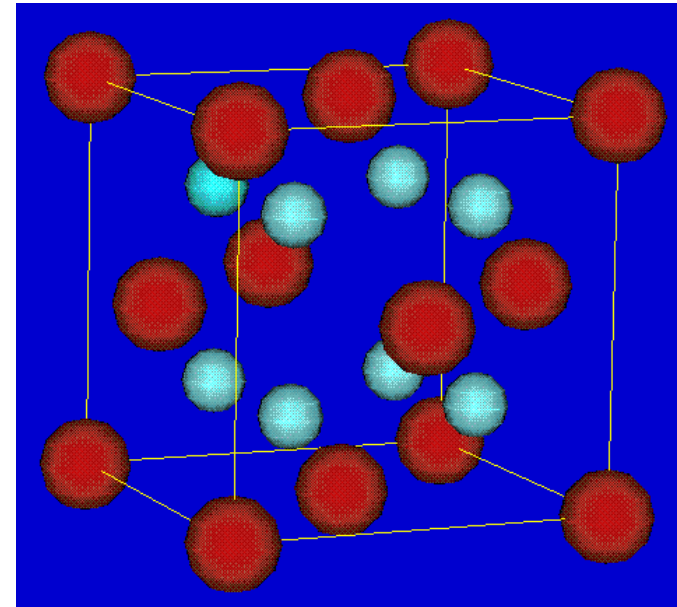


Der Elektrolyt:

- Yttriumstabilisiertes Zirkoniumoxid $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$
- Die an der Kathode gebildeten O^{2-} -Ionen wandern durch den Keramikelektrolyten zur Anode, wo sie mit Wasserstoff zu Wasser reagieren.
- Zirkonoxid ist in seiner Raumtemperatur-Modifikation allerdings ein sehr schlechter Sauerstoff-Ionenleiter
 - ➡ Zusatz von Yttrium: schon bei 750 °C bis 1000 °C gute Ionenleitung

Der Elektrolyt:

- ZrO_2 besitzt oberhalb von 2000°C Fluoritstruktur
- Diese lässt sich mit Yttriumoxid stabilisieren. (Y_2O_3)
- Die jetzt vorhandenen Leerstellen ermöglichen den Sauerstoffionentransport





Kontaktschichten:

Kontakt zwischen den Bipolaren Platten und der Zelle sind wegen Unebenheiten und Krümmungen nicht immer gut.

Wegen hoher Temperaturen werden Stähle aus Eisen (Fe) und anderen Legierungselementen sowie einem hohen Anteil an Chrom (Cr) verwendet

→ Problem, da das Chrom aus dem Stahl in die Zelle diffundieren kann, was zu einer Vergiftung der Kathode und damit zu erheblichen Leistungseinbußen führt.

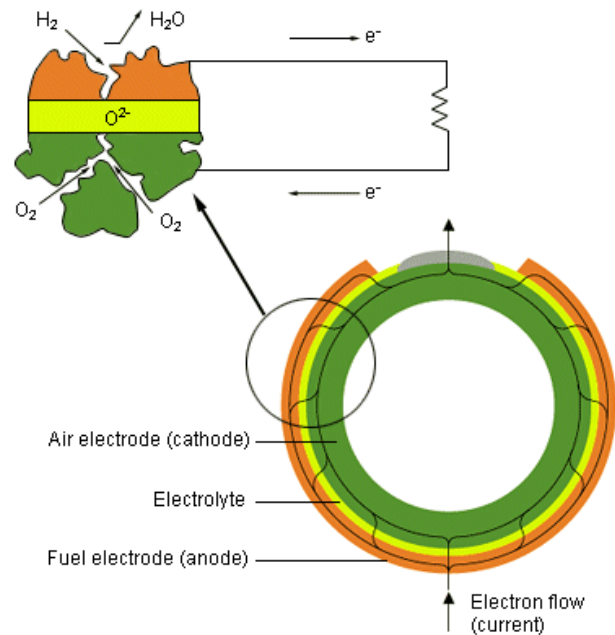
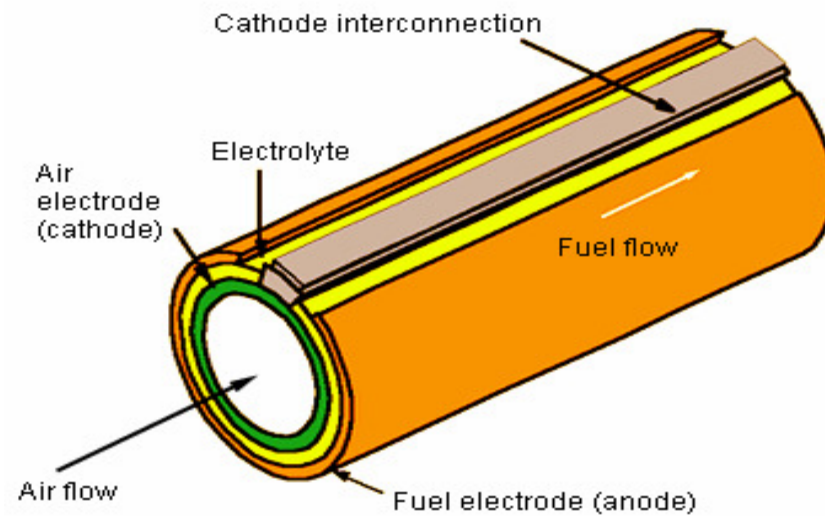


Es werden Kontaktschichten und Chromverdampfungsschutzschichten eingesetzt: Oxidische Keramikpulver.

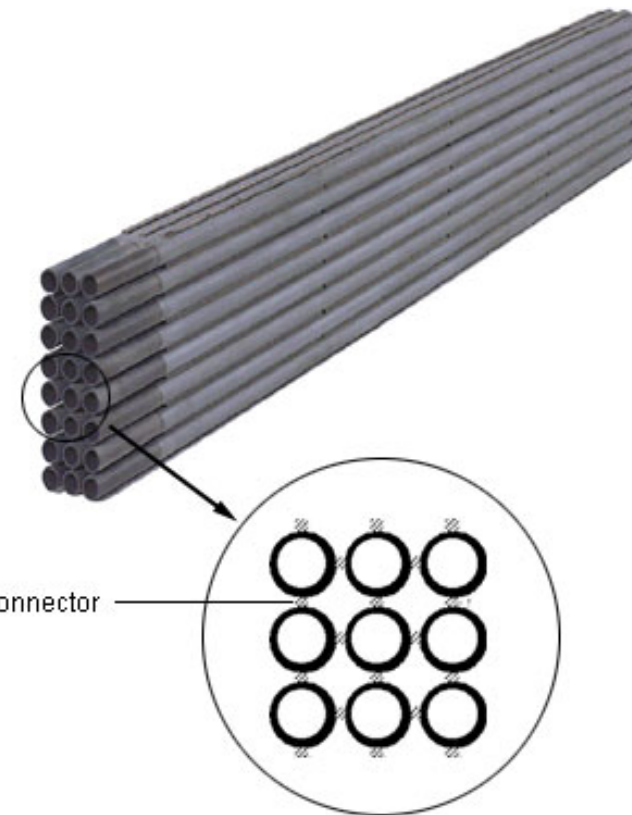
- 13,3 kW
- 60 planare Einzelzellen
- Betriebstemperatur 760 °C
- Genügt um ein Mehrfamilienhaus zu speisen



<http://www.fz-juelich.de/>



Eine Alternative zu den planaren Einzelzellen sind röhrenförmige SOFCs.



Anwendungsgebiete im Stationären Bereich



Sulzer Hexis SOFC Modul
für Einfamilienhäuser

<http://www.dlr.de/>

SOFC von Siemens-
Westinghouse: Mit
nachgeschalteter Gasturbine,
Leistungsbereiche bis zu
einem Megawatt



<http://www.initiative-brennstoffzelle.de/>

Auxiliary Power Unit (APU):

Soll den ständig steigenden Strombedarf im Fahrzeug decken, sowie elektrische Leistung für das Fahrzeug bereitstellen, wenn der Motor abgeschaltet ist. Zur Zeit bei BMW zusammen mit dem Entwicklungspartner Delphi in Arbeit.



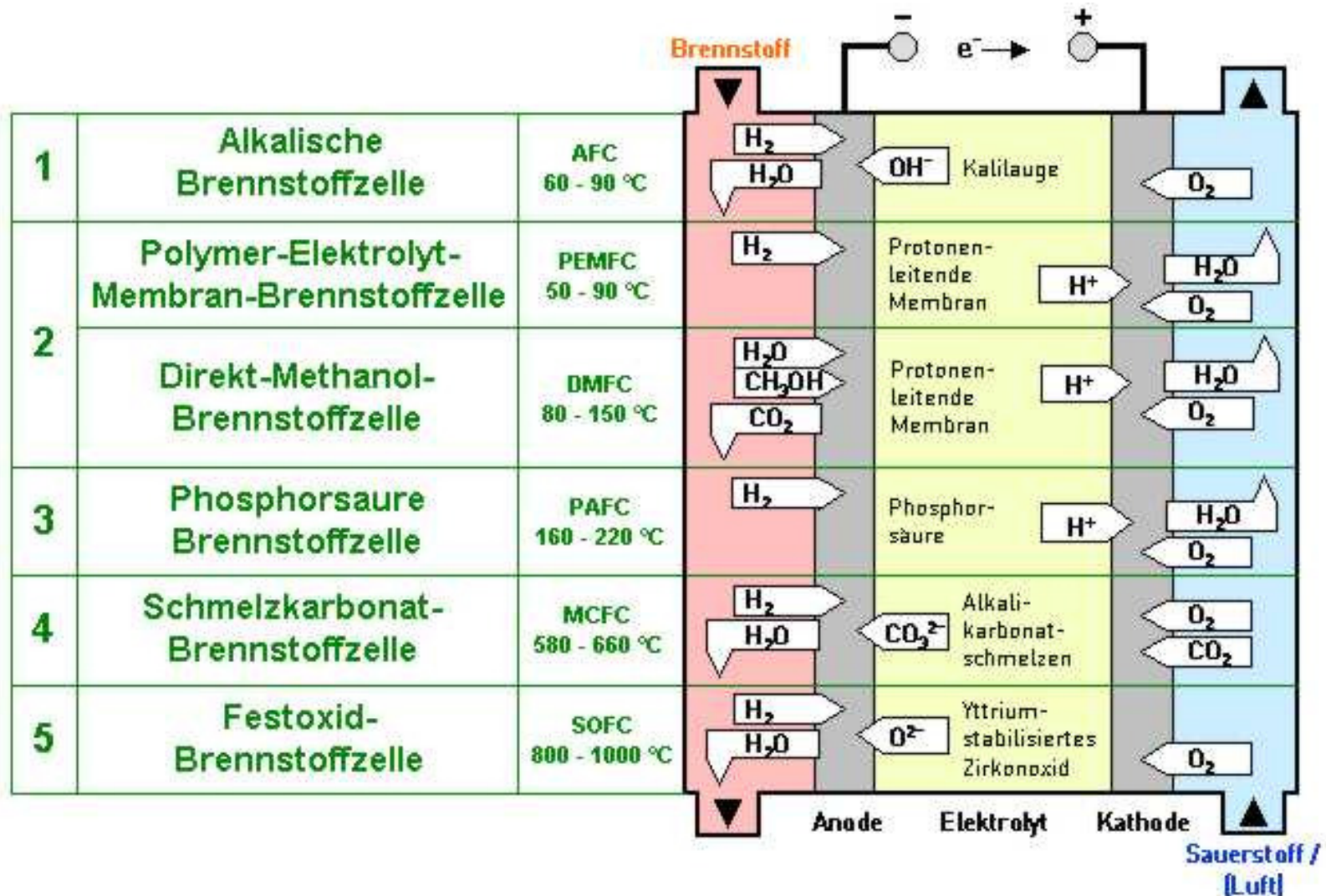
<http://www.dlr.de/>



Probleme bei der Realisierung

- Langzeitverhalten
 - Strukturänderung
 - Wechselwirkungen an Grenzflächen
 - Mechanische Stabilität
- Kosten
 - Konzepte
 - Hochtemperaturkomponenten für die Peripherie
 - Fertigungstechnologie
 - Bipolare Platten
 - Elektroden

Übersicht über die 5 Arten





Wasserstoffwirtschaftsprojekt in Island

- Umstellung des gesamten Verkehrssektors einer Volkswirtschaft auf Wasserstoff
- Umsetzung erfolgt in drei Schritten:
 1. Busse in Reykjavik
 2. Individualverkehr
 3. isländische Fischfangflotte

Vorraussetzungen:

- Große Menge an regenerativen Ressourcen (Geothermie, Wasserkraft)
- Schaffung einer Wasserstoffinfrastruktur
- Serienproduktion von Brennstoffzellen-PKW's



Literatur

- Larminie / Dicks – Fuel Cell Systems Explained
- Internet:
 - www.diebrennstoffzelle.de
 - www.innovation-brennstoffzelle.de
 - www.initiative-brennstoffzelle.de
 - <http://people.freenet.de/Dyck/brennstoffzelle.html>
 - www.fz-juelich.de
 - www.siemenswestinghouse.com



Ende!

Auf zur Mensa!