

Peter Kurzweil

Brennstoff- zellentechnik

Grundlagen · Komponenten ·
Systeme · Anwendungen

2. Auflage

 Springer Vieweg

Brennstoffzellentechnik

Peter Kurzweil

Brennstoffzellentechnik

Grundlagen, Komponenten, Systeme,
Anwendungen

2., überarbeitete und aktualisierte Auflage

Mit 174 Abbildungen und 199 Tabellen

 Springer Vieweg

Prof. Dr. Peter Kurzweil
Hochschule Amberg-Weiden
Amberg, Deutschland

ISBN 978-3-658-00084-4
DOI 10.1007/978-3-658-00085-1

ISBN 978-3-658-00085-1 (eBook)

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden 2003, 2013

Dieses Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Lektorat: Thomas Zipsner | Imke Zander

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer Vieweg ist eine Marke von Springer DE. Springer DE ist Teil der Fachverlagsgruppe Springer Science+Business Media
www.springer-vieweg.de

Vorwort zur 2. Auflage

Dieses Fachbuch und Nachschlagewerk in deutscher Sprache hat sich an Universitäten und Fachhochschulen, aber auch in der beruflichen Praxis, erfreulich gut positioniert.

Die überarbeitete und aktualisierte zweite Auflage berücksichtigt zahlreiche Erweiterungsvorschläge aus Leserzuschriften. Die Grundlagen werden ausführlicher als bisher behandelt und durch Rechenbeispiele ergänzt. Der verbesserte Satzspiegel erlaubt Einsteigern und Fortgeschrittenen den raschen Wechsel zwischen erläuterndem Text und praxisnaher Zusatzinformation an den Rändern. Informativere Tabellen schlagen die Brücke vom Lehrtext in die aktuelle Forschung.

Dem Verlag Springer Vieweg danke ich für die vierfarbige Gestaltung zu einem akzeptablen Preis.

Amberg, im Oktober 2012

Prof. Dr. PETER KURZWEIL

p.kurzweil@haw-aw.de

Aus dem Vorwort zur 1. Auflage

Brennstoffzellen — welche Faszination geht von dieser Technik aus! Leidenschaft und Ideenreichtum trieb Generationen von Forschern an, die Urgewalt chemischer Energie für die Menschheit nutzbar zu machen. Die greifbare Anwendung, Strom aus fossilen und anorganischen Brennstoffen ohne Umweg über mechanische Energie zu gewinnen, scheint so nah. Doch fordernd stehen die technischen und ökonomischen Ziele für den flächendeckenden Einsatz.

Die Geschichte der Brennstoffzelle zeichnet den Weg vom ausgehenden 19. Jahrhundert über die technischen Anstrengungen während der Weltkriege bis in unsere Zeit der bemannten Raumfahrt. Brennstoffzellen treiben U-Boote und Elektrofahrzeuge, heizen Wohnräume, versorgen Raumkapseln und das Space-Shuttle mit Strom. Was ab den späten 1950er Jahren für die zeitlich begrenzte Anwendung in Orbit und Meerestiefe gedieh, konkurriert in der irdischen Alltagswelt mit robust-langlebiger Verbrennungstechnik. Die Ölkrise 1973, die Umweltgesetze der 1980er Jahre und die Golfkrise 1990 gaben kraftvolle Impulse zur Fortentwicklung. Brennstoffzellen weisen in die Zukunft der alternativen Energie- und Fahrzeugtechnik. Sie verknüpfen die überkommene Nutzung fossiler Rohstoffe mit der dringend gebotenen Erschließung nachwachsender und regenerativer Quellen, bis hin zur Stromerzeugung aus Biomasse, Altstoffen und Wohlstandsmüll.

Wie kann diese Maschine funktionieren ohne Kolben, ohne bewegliche Teile, ohne Verbrennungsflamme, ohne CARNOT-Grenze des Wirkungsgrades? Fragen, die einer interdisziplinären Antwort harren. Dieses Buch wendet sich an Studenten und Praktiker aller Fachrichtungen. Es führt durch die spannende Welt zwischen Chemie, Physik, Verfahrenstechnik, Maschinenbau und Elektrotechnik. Denn die Brennstoffzellentechnik erfordert und vereinigt breites Wissen und fachübergreifende Fähigkeiten, damit nach 150 Jahren die frühen Erfahrungen von GROVE und OSTWALD in allgemein verfügbare Anwendungen münden.

Für die freundliche Überlassung von Bildmaterial danke ich den als Bildquellen genannten Firmen.

Amberg, im August 2003

Prof. Dr. rer. nat. PETER KURZWEIL

Inhaltsverzeichnis

I Grundlagen	1
1 Das Prinzip der Brennstoffzelle	2
1.1 Wasserstoff-Sauerstoff-Elemente	3
1.2 Brennstoffzellentypen	5
1.3 Zellkomponenten	7
1.4 Verstromung von Flüssigbrennstoffen	9
1.5 Kohleverstromung	10
1.6 Biologische Brennstoffzellen	11
1.7 Redoxprozesse in Lösungen	12
1.8 Brennstoffzellensysteme	13
1.9 Anwendungen	14
1.10 Stromerzeugung mit Elektrosynthese	15
2 Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzelle	17
2.1 Stille Verbrennung	17
2.2 Energiewandler	18
2.3 Zellspannung und Elektrodenpotential	19
2.4 Entropie und Abwärme	23
2.5 Wirkungsgrad	24
2.6 Reale Zellspannung	26
2.7 Leistung	26
2.8 Überspannung	27
2.9 Strom-Spannungs-Kennlinie	28
2.10 Impedanzspektrum	30
2.11 Ersatzschaltbilder	32
2.12 Die Elektrodenoberfläche	33
2.13 Kinetik der Elektrodenvorgänge	35
2.14 Wasserstoffelektrode	39
2.15 Wasserstoffoxidation	40
2.16 Sauerstoffelektrode	41
2.17 Sauerstoffreduktion	42
2.18 Cyclovoltammetrie	43
2.19 Elektrokatalysatoren	45
2.20 Gasdiffusionselektroden	47
II Technik und Anwendungen	53

3	Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	54
3.1	Kenndaten des AFC-Systems	55
3.2	Thermodynamik der AFC	56
3.3	Alkalische Elektrolyte	57
3.4	Elektrodenmaterialien	59
3.5	Betriebsverhalten der AFC	62
3.6	Zelldesign	64
3.7	Brennstoffzellen für die Raumfahrt	65
3.8	FAE-Brennstoffzelle	67
3.9	AFC mit mobilen Elektrolyten	68
3.10	Alkalische Fallfilmzelle	72
3.11	Anwendungstechnik	72
3.12	Alternative alkalische Zellen	74
4	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle	77
4.1	Kenndaten des PEM-Systems	78
4.2	Polymerelektrolyte	79
4.3	Elektrodenmaterialien	86
4.4	Betriebsverhalten	95
4.5	Anwendungstechnik	104
4.6	Brennstoffzellenboote und -flugkörper	107
4.7	Brennstoffzellenkraftfahrzeuge	110
4.8	Wasserstoff aus Sekundärbrennstoffen	116
4.9	Stationäre PEM-Brennstoffzellen	120
4.10	Tragbare PEM-Brennstoffzellen	121
5	Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC)	125
5.1	Kenndaten des DMFC-Systems	126
5.2	Thermodynamik der Direktzelle	127
5.3	Elektrodenreaktionen und -materialien	128
5.4	Betriebsverhalten der DMFC	133
5.5	Anwendungstechnik	138
5.6	Direktverstromung von Ethern	139
6	Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)	143
6.1	Kenndaten des PAFC-Systems	144
6.2	Saure Elektrolyte	145
6.3	Elektrodenmaterialien	146
6.4	Betriebsverhalten	149
6.5	Stationäre Anlagen	150
6.6	Systemvergleich von Brennstoffzellen	156

7	Schmelzelektrolyt-Brennstoffzelle (MCFC)	159
7.1	Kenndaten des MCFC-Systems	160
7.2	Schmelzflüssige Elektrolyte	161
7.3	Elektrodenmaterialien	163
7.4	Betriebsverhalten	166
7.5	Anwendungstechnik	168
7.6	Verstromung von Biogas	173
8	Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)	175
8.1	Kenndaten des SOFC-Systems	176
8.2	Festelektrolyte	177
8.3	Elektrodenmaterialien	179
8.4	Betriebsverhalten	183
8.5	Zelldesign	186
8.6	SOFC-Kraftwerke	189
8.7	Brennstoffzellen im Kfz-Bordnetz	193
9	Hybridsysteme und Redoxbrennstoffzellen	195
9.1	Metall-Luft-Elemente	195
9.2	Metalloxid-Wasserstoff-Batterien	197
9.3	Redoxbrennstoffzellen	198
9.4	Brennstoffzellen in Chemieprozessen	199
9.5	Hybridfahrzeuge	200
9.6	Lithiumbatterien und -akkumulatoren	202
9.7	Regenerative Energiewandler	203
10	Gaserzeugung und Brennstoffaufbereitung	205
10.1	Wasserstoffgewinnung	205
10.2	Wasserstoff aus Erdgas	206
10.3	Treibstoffe aus Erdöl	216
10.4	Treibstoffe aus Kohle	220
10.5	Wasserstoff aus Methanol	223
10.6	Synthetische Kraftstoffe	224
10.7	Wasserstoff aus Biomasse	227
10.8	Wasserstoff aus regenerativen Quellen	227
10.9	Wasserstoff aus unedlen Metallen	228
10.10	Wasserstoffspeicherung	230
10.11	Wasserstoffmotor	235
	Index	237

Konstanten

Vakuumllichtgeschwindigkeit	c	= 299 792 458	m/s (exakt)
Elementarladung	e	= 1,602 176 565(35)·10 ⁻¹⁹	C
FARADAY-Konstante	$F = N_A e$	= 96 485,336 5(21)	C/mol
Normalfallbeschleunigung	g	= 9,806 65	m s ⁻² (exakt)
PLANCKSches Wirkungsquantum	h	= 6,626 069 57(29)·10 ⁻³⁴	J s
BOLTZMANN-Konstante	$k = R/N_A$	= 1,380 648 8(13)·10 ⁻²³	J/K
AVOGADRO-Konstante	N_A	= 6,022 141 29(27)·10 ²³	mol ⁻¹
Normdruck	p^0	= 101 325	Pa (exakt)
Molare Gaskonstante	$R = k F/e$	= 8,314 462 1(75)	J mol ⁻¹ K ⁻¹
NERNST-Spannung (25 °C)	$U_N = RT/F$	= 0,025 693	V
	$U_N = \ln 10 \cdot RT/F$	= 0,059 159	V
Molares Normvolumen, ideales Gas			
– 273,15 K, 101 325 Pa	$V_m = RT/p$	= 22,413 968(20)·10 ⁻³	m ³ /mol
– 273,15 K, 100 kPa		= 22,710 953(21)·10 ⁻³	m ³ /mol
– 298,15 K, 101 325 Pa		= 24,465 40	l/mol
LOSCHMIDT-Konstante	$N_L = N_A/V_m$	= 2,686 780 5(24)·10 ²⁵	m ⁻³
Atomare Masseneinheit	$u = \frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$	= 1,660 538 921(73)·10 ⁻²⁷	kg
Vakuuimpedanz	$Z_0 = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} = \mu_0 c$	= 376,730 313 461...	Ω (exakt)
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$	= 8,854 187 817...·10 ⁻¹²	F/m (exakt)
Vakuupermeabilität	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$	= 12,566 370 614...·10 ⁻⁷	NA ⁻² (exakt)
STEFAN-BOLTZMANN-Konstante	$\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k^4}{\hbar^3 c^2}$	= 5,670 373(21)·10 ⁻⁸	W m ⁻² K ⁻⁴

Quelle: CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants 2010: physics.nist.gov/constants

Beispiel: $R = 8,314 462 1(75) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ist zu lesen als: $R = (8,314 4721 \pm 0,000 0075) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Umrechnung von Teilchendichte N/V und Stoffmengenkonzentration: $N/V = N_A c$

Formelzeichen

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Definition
Fläche, Querschnitt	A	m ²	
Beschleunigung	a	m/s ²	$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \dot{\vec{v}}$
Aktivität (Ion i in Phase α)	$a_i^{(\alpha)}$	mol/l	$a_i = \gamma_i c_i$
Temperaturleitfähigkeit	a	m ² /s	$a = \lambda / (\rho c_p)$
magnetische Flussdichte	\vec{B}	T = V s m ⁻²	$\vec{F} = Q \vec{v} \times \vec{B}$
Molalität	b	mol/kg	$b_i = n_i / m_{\text{LM}}$
Elektrische Kapazität	C	F = C/V	$C = Q/U$
molare Wärmekapazität	C_m	J mol ⁻¹ K ⁻¹	
spezifische Wärmekapazität	c_p	J kg ⁻¹ K ⁻¹	$c_p = C_p/m$
Stoffmengenkonzentration	c	mol/l	$c_i = n_i/V$
elektrische Flussdichte	\vec{D}	C/m ²	$\text{div } \vec{D} = Q/V$
Diffusionskoeffizient	D	m ² /s	$\dot{n} = -DA dc/dx$
Abstand, Durchmesser, Dicke	d	m	
Aktivierungsenergie	E_A	J/mol	$E_A = RT^2 d \ln k/dT$
elektrische Feldstärke	\vec{E}	V/m	$\vec{E} = -\text{grad } \phi$
Zellspannung	E	V	$E = E^0 - (RT/zF) \ln K$
Normalpotential	E^0	V	$E^0 = -\Delta_r G^0 / (zF)$
reversible Zellspannung	E_0	V	$E_0 = \Delta E^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0$

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Definition
Kraft	\vec{F}	N	$\vec{F} = d\vec{p}/dt = m\vec{a}$
HELMHOLTZsche Freie Energie	F	J	$F = U - TS$
Frequenz	f, ν	Hz	$f = T^{-1} = c/\lambda$
GIBBSsche Freie Enthalpie	G	J	$G = H - TS$
Elektrischer Leitwert	G	$S = \Omega^{-1} = A/V = m^{-2}kg^{-1}s^3A^2$	$G = 1/R$
Enthalpie	H	J	$dH = dU + pdV = TdS$
spezifischer Heizwert	H_u	J/kg	
spezifischer Brennwert	H_o	J/kg	$H_o = -\Delta_r H$
Stromstärke	I	A	
elektrische Stromdichte	i	A/m ²	$i = I/A$
Austauschstromdichte	i_0	A/m ²	
Gleichgewichtskonstante	K	versch. (mol/l) ^{$\Delta\nu$}	$K = c_1^{v_1} c_2^{v_2} \dots$
Geschwindigkeitskonstante	k	(mol ⁻¹ m ³) ⁿ⁻¹ s ⁻¹	$k_{ox} = I/(zFAK)$
Elektrochemisches Äquivalent	k	kg/C	$k = M/zF$
Zellkonstante	k	m ⁻¹	$k = d/A$
Wärmedurchgangszahl (charakteristische) Länge	k	W m ⁻² K ⁻¹	$\dot{Q} = kA \Delta T$
Drehmoment	M	N m	$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$
molare Masse	M	kg/mol	$M_i = m_i/n_i$
Masse	m	kg	
Massenstrom	\dot{m}	kg/s	$\dot{m} = dm/dt$
Teilchenzahl	N	–	$= 1$
Stoffmenge	n	mol	$n_i = N_i/N_A$
Stoffmengenstrom	\dot{n}	mol/s	$\dot{n} = dn/dt$
Reaktionsordnung	n	–	$= 1$
Leistung	P	W	$P = dW/dt$
Impuls	\vec{p}	N s	$\vec{p} = m\vec{v}$
Druck, Partialdruck	p	Pa = N m ⁻²	$p = F/A = \Sigma p_i$
Wärmemenge, Wärmeenergie	Q	J	
Wärmestrom	\dot{Q}	W = J/s	$\dot{Q} = dQ/dt$
Elektrische Ladung	Q	C	$Q = It$
elektrischer (Wirk-)Widerstand	R	Ω	$R = U/I = Z \cos \varphi$
Ionenradius	r_i	m	
Reaktionsgeschwindigkeit	r	mol m ⁻³ s ⁻¹	$r = \dot{\xi}/V = \dot{c}/v_i$
Oberfläche	S	m ²	
Entropie	S	J/K	$dS \geq dQ/T$
Scheinleistung	\underline{S}	W	$\underline{S} = \underline{U} \underline{I}^*$
Temperatur	T	K	Basiseinheit
Zeit	t	s	Basiseinheit
Überführungszahl	t	–	$t_i = Q_i/Q$
Innere Energie	U	J	
elektrische Spannung	U	V = J/As	$U = \Delta\varphi$
Beweglichkeit (eines Ladungsträgers)	u	m ² V ⁻¹ s ⁻¹	$u_i = v_i/E$
Volumen	V	m ³	
Volumenstrom, Durchfluss	\dot{V}	m ³ /s	$\dot{V} = dV/dt$
Molares Volumen	V_m	m ³ /mol	$V_m = V/n_i$
Geschwindigkeit	\vec{v}	m/s	$\vec{v} = d\vec{r}/dt = \dot{\vec{r}}$
Arbeit, Energie	W	J	$W = \int \vec{F} d\vec{s}$
Massenanteil, Gew.-%	w	–	$w_i = m_i/\Sigma m_i$
Blindwiderstand	X	Ω	$X = Z \sin \varphi$
Molenbruch, Stoffmengenanteil	x	–	$x_i = n_i/n_{ges}$
Impedanz	\underline{Z}	Ω	$\underline{Z} = R + iX$
Ionenladung, elektrochemische Wertigkeit	$z, z_{\oplus}, z_{\ominus}$	–	$z_i = Q_i/e$

Griechische Formelzeichen

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Definition
Stromausbeute	α	–	= 1
Elektrochemischer Symmetriekoeffizient	α	–	= 1
Dissoziationsgrad	α	–	= 1
Wärmeübergangszahl	α	$\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$	$= \text{kg s}^{-3}\text{K}^{-1}$
thermischer Längenausdehnungskoeffizient	α	K^{-1}	$\alpha = (dl/dT)/l$
Massenkonzentration	β	kg/m^3	$\beta_i = m_i/V$
Stoffübergangskoeffizient	β	m/s	$= \text{m s}^{-1}$
Chi-, Oberflächenpotential	χ	V	$\chi = \psi - \phi$
Magnetische Suszeptibilität	χ	–	= 1 $\chi = \mu_r - 1$
Schicht-, Film-, Grenzschichtdicke	δ	m	
Verlustwinkel	δ	rad	$\delta = (\pi/2) + \phi_I - \phi_U$
Permittivität	ε	F/m	$= \text{m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2$ $\vec{D} = \varepsilon_{ij} \vec{E}$
dynamische Viskosität	η	Pa s	$= \text{m}^{-1}\text{kg s}^{-2}$ $\tau_{x,z} = \eta dv_x/dz$
Wirkungsgrad	η	–	= 1
Überspannung	η	V	$= \text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$ $\eta = E - E_0 - IR_{el}$
Oberflächenkonzentration	Γ	mol/m^2	$\Gamma = n/A$
Aktivitätskoeffizient	γ	–	= 1 $a_i = \gamma_i c_i/c^*$
therm. Volumenausdehnungskoeffizient	γ	K^{-1}	$\Delta V = \gamma V_1 \Delta t$
elektrische Leitfähigkeit	κ	$\text{S/m} = \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	$= \text{m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^3\text{A}^2$ $\vec{j} = \kappa \vec{E}$
Isentropenexponent	κ	–	= 1
Molare Leitfähigkeit	Λ_m	$\text{S m}^2/\text{mol}$	$= \text{kg}^{-1}\text{s}^3\text{A}^2\text{mol}^{-1}$ $\Lambda_i = \kappa/c_i$
Ionenleitfähigkeit	λ	$\text{S m}^2/\text{mol}$	$= \text{kg}^{-1}\text{s}^3\text{A}^2\text{mol}^{-1}$ $\lambda_i = z_i Fu_i$
Wellenlänge	λ	m	$\lambda = c/v$
Wärmeleitfähigkeit	λ	$\text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$	$= \text{m kg s}^{-3}\text{K}^{-1}$ $d\Phi = -\lambda (\delta T/\delta l) dA$
Permeabilität	μ	$\text{H/m} = \text{N/A}^2 = \text{V s}/(\text{A m}) = \text{m kg s}^{-2}\text{A}^{-2}$	$\vec{B} = \mu \vec{H}$
Elektrisches Dipolmoment	$\vec{\mu}, \vec{p}$	C m	$= \text{m s A}$ $\vec{p} = \int \vec{P} dV$
Magnetisches Dipolmoment	$\vec{\mu}, \vec{m}$	$\text{A m}^2 = \text{J/T}$	$= \text{m}^2\text{A}$
Chemisches Potential (in Phase α)	$\mu_i^{(\alpha)}$	J/mol	$= \text{m}^2\text{kg s}^{-2}\text{mol}^{-1}$ $\mu_i = (\partial G/\partial n_i)_{T,p,n_j}$
Elektrochemisches Potential	$\tilde{\mu}_i$	J/mol	$= \text{m}^2\text{kg s}^{-2}\text{mol}^{-1}$
Wellenzahl, Repetenz	$\tilde{\nu}$	m^{-1}	$\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$
kinematische Viskosität	ν	m^2/s	$= \text{m}^2\text{s}^{-1}$ $\nu = \eta/\rho$
Stöchiometriefaktor	ν_i	–	= 1
Raumwinkel	Ω	sr	= 1 $\Omega = A/r^2$
Kreisfrequenz, Winkelgeschwindigkeit	ω	rad/s	$= \text{s}^{-1}$ $\omega = \dot{\phi} = 2\pi f$
elektrisches \sim , GALVANI-Potential	φ	$\text{V} = \text{J/C}$	$= \text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$
Phasenverschiebung(swinkel)	φ	rad	= 1
Volumenanteil	φ	–	= 1
Fugazitätskoeffizient	φ	–	= 1
VOLTA-Potential	ψ	V	$= \text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$
Dichte	ρ	kg m^{-3}	$\rho = m/V$
Spezifischer Widerstand	ρ	Ωm	$= \text{m}^3\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-2}$ $\rho = R A/d$
Mechanische Spannung	σ	Pa	$= \text{m}^{-1}\text{kg s}^{-2}$ $\sigma = dF_n/dA$
Oberflächenspannung	σ, γ	$\text{N/m} = \text{kg/s}^2$	$= \text{m kg}^{-2}$
Flächenladungsdichte	σ	C/m^2	$= \text{A s m}^{-2}$ $\sigma = Q/A$
Zeitkonstante	τ	s	$\tau = RC$
Schubspannung	τ	$\text{Pa} = \text{N/m}^2$	$= \text{m}^{-1}\text{kg s}^{-2}$ $\tau = dF_t/dA$
Oberflächenbelegungsgrad	θ	–	= 1
Reaktionslaufzahl, Umsatz	ξ	mol	$\Delta \xi = \Delta n/v$
Umsatzrate	$\dot{\xi}$	mol s^{-1}	$\dot{\xi} = d\xi/dt$
Zeta-Potential	ζ	V	$= \text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$

Abkürzungen und Indices

Å	Ångström, 10^{-10} m (veraltet!)	PEFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>
ac	Wechselstrom	PEM	Protonenaustauschermembran
AFC	Alkalische Brennstoffzelle, <i>Alkaline Fuel Cell</i>	ppb	parts per billion = 10^{-9}
Ag/AgCl	Silber-Silberchlorid-Elektrode, 197 mV NHE	ppm	parts per million = 10^{-6} = mg/kg
amb	Umgebung, Atmosphäre	ppmV	Volumenanteil 10^{-6} = ml/m ³
aq	in wässriger Lösung, <i>aqueous</i>	PTFE	Polytetrafluorethylen
b	Phaseninneres, <i>bulk</i> , <i>c</i> ^b	q	Quelle; Blindanteil
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung	®	Warenzeichen, Marke
CHP	Gemeinsame Erzeugung von Wärme und Strom, <i>Combined heat and power</i>	r	relativ; Wirk..., <i>reactive</i>
ct	Durchtritt, <i>charge transfer</i>	rds	geschwindigkeitsbestimmender Schritt, <i>rate determining step</i>
CV	Cyclovoltammetrie	Re	Realteil einer komplexen Zahl
d	Diffusion; differentiell; Tag	Red	reduzierter Zustand
D, dl	Doppelschicht, <i>double layer</i>	RHE	Reversible Wasserstoffelektrode
dc	Gleichstrom	RHFC	Brennstoffzelle mit reformiertem Wasserstoff, <i>Reformed Hydrogen Fuel Cell</i>
DE	Deutsches Patent	Rt.	Raumtemperatur (20 °C)
DFC	Direktbrennstoffzelle, <i>Direct Fuel Cell</i>	s	Oberfläche, <i>surface</i> , <i>c</i> ^s ; Schein...
DMFC	Direktmethanolbrennstoffzelle	(s)	fest, <i>solid</i>
DRP	Deutsches Reichspatent	sc	Raumladung, <i>space charge</i>
el	Elektrolyt	SCE	gesättigte Kalomelektrode (0,2412 V NHE)
et al.	<i>et alii</i> = und andere	Sdp.	Siedetemperatur, <i>boiling point</i> (°C)
FR	Französisches Patent	Smp.	Schmelztemperatur, <i>melting point</i> (°C)
(g)	gasförmig, <i>gaseous</i>	SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle, <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>
GB	britisches Patent	SPE	Polymerelektrolyt, <i>Solid Polymer Electrolyte</i>
GuD	kombinierte Gas- und Dampfturbine	th	theoretisch
h	Stunde	US	US-Patent
j	imaginäre Einheit, $\sqrt{-1}$	vs	gegen, <i>versus</i>
Im	Imaginärteil einer komplexen Zahl	W	WARBURG-Diffusion
Jh.	Jahrhundert	z	Nullladungs..., <i>zero charge</i>
K	Klemme, Kurzschluss	ZEV	Emissionsfreies Fahrzeug, <i>zero emission vehicle</i>
(l)	flüssig, <i>liquid</i>	E^0	Standardbedingungen (25 °C, 101325 Pa)
L	Liter (<i>l</i>)	E_0	ohne Stromfluss, offene Klemmen.
lim	Grenz..., <i>limiting</i>	\underline{x}	komplexer Drehzeiger der Größe <i>x</i>
Lsg.	Lösung	\hat{x}	Amplitude der Größe <i>x</i>
m	molar, stoffmengenbezogen	⊕	Pluspol, Kation
MCFC	Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>	⊖	Minuspol, Anion
Mio.	Million, 10^6	~	proportional
Mrd.	Milliarde, 10^9	≈	ungefähr gleich; angenähert
n	Normzustand, Normwert, Nennwert	≐	entspricht
NHE	Normalwasserstoffelektrode, SHE	⇒	daraus folgt, folglich ist
∅	Durchmesser	∞	unendlich
OCV	Ruhepotential, <i>open-circuit potential</i>	⇌	reversible chemische Reaktion
Ox	oxidiertes Zustand	△	Erhitzen, Wärme; LAPLACE-Operator.
p	Spitzen..., <i>peak</i>		
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>		

Teil I

Grundlagen

1 Das Prinzip der Brennstoffzelle

▷1.1

Stromerzeugung in Deutschland (2010)

$5,88 \cdot 10^{14}$ Wh = 588 TWh

Kernkraft	23 %
Braunkohle	23 %
Steinkohle	18 %
Erdgas	14 %
Wasserkraft	3 %
Windkraft	6 %
Biomasse	5 %
Fotovoltaik	2 %
Abfälle	1 %
Heizöl u.a.	5 %

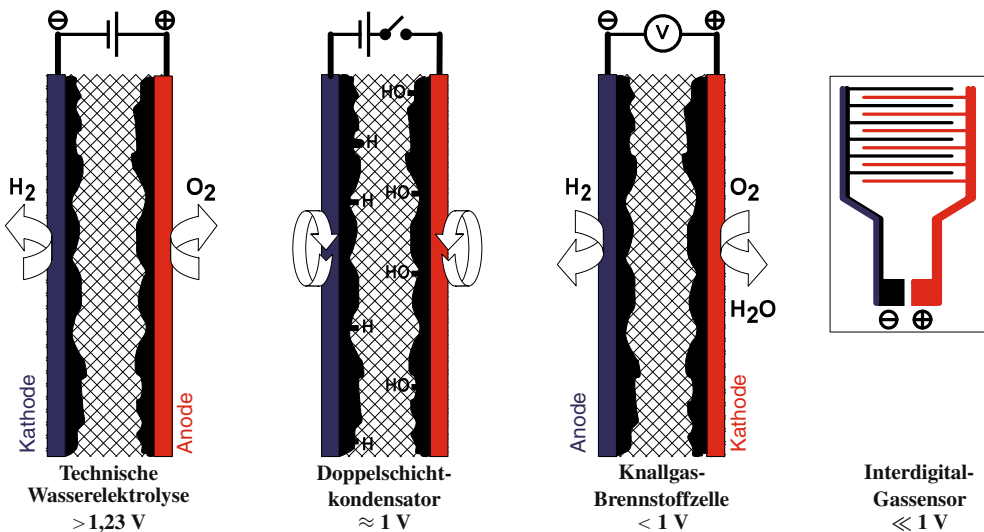
Quelle: BDEW

Brennstoffzellen „verbrennen“ einen Brennstoff nicht mit einer Feuererscheinung unter Freisetzung von Wärme. Anders als ihr Name vermuten lässt, wird üblicherweise Wasserstoff wie in einer Batterie durch elektrochemische Vorgänge verstromt statt verbrannt. Brennstoffzellen wandeln die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie *direkt* in Elektrizität — ohne Umweg über Wärme!

Zugleich mit Elektromotor, Dynamo, Gasturbine, Verbrennungsmotor und der Schmelzflusselektrolyse von Aluminium brachte die industrielle Revolution des 19. Jahrhunderts die Brennstoffzelle hervor: die *stille* oder *kalte Verbrennung* fossiler Energieträger durch elektrochemische Oxidation mit Luftsauerstoff zu Wasser und CO_2 . W. OSTWALD lobte 1894 den hohen Wirkungsgrad und die Umweltfreundlichkeit der Direktverstromung gegenüber der Kopplung von Dampfmaschine und Dynamo (damals $\eta = 10\%$). Direkt-Kohle-Brennstoffelemente zum Antrieb von Schiffen wurden jedoch bis heute nicht Realität. Verbrennungsmotoren bestimmten stattdessen das 19. und 20. Jahrhundert. Vor dem Hintergrund einer dezentralen und regenerativen Energieversorgung (▷Tab. 1.1), der langfristigen Verknappung von Erdöl, Gas und Kohle und den globalen Umweltbelastungen zog die Brennstoffzellentechnik in den 1960er Jahren in Raumkapseln und U-Boote und seit den 1990er Jahren in Elektrofahrzeuge ein.

Brennstoffzellen, Elektrolyseure, Batterien, elektrochemische Kondensatoren und Chemosensoren sind *elektrochemische Energiewandler* mit ähnlichem Aufbau (▷Abb. 1.2).

▷1.2 Elektrochemische Energiewandler und Sensoren



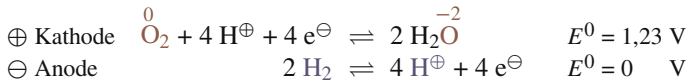
1.1 Wasserstoff-Sauerstoff-Elemente

Eine Brennstoffzelle besteht aus einer Brenngas- und einer Sauerstoffelektrode. Zwischen den Elektronenleitern, den *Elektroden*, befindet sich ein fester oder flüssiger Ionenleiter, der *Elektrolyt*, zum Beispiel eine Säure oder Lauge. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt laufen stromerzeugende Reaktionen ab.

Die befreundeten Forscher SCHÖNBEIN und GROVE entdeckten um 1840 das Prinzip der Brennstoffzelle. Bei der *Elektrolyse wässriger Lösungen* entstehen Sauerstoff und Wasserstoff, wenn die Zersetzungsspannung von 1,23 Volt überschritten wird.¹ Unterbricht man den Strom, klingt die Spannung nicht etwa augenblicklich ab, sondern die elektrochemische Zelle wirkt wie ein *Doppelschichtkondensator*, der sich zögerlich entlädt. Umspülen Wasserstoff und Sauerstoff längere Zeit die Elektroden, laufen die Elektrolysevorgänge rückwärts und die *Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle* („Knallgaszelle“) produziert wie eine Batterie etwa 1 V Spannung.

Die *Elektroden* bestehen im einfachsten Fall aus Platinblech, dessen Oberfläche durch poröses *Platinmohr* erhöht werden kann. Die Wichtigkeit der *Dreiphasengrenze* Elektrode/Elektrolyt/Gasraum erkannte bereits GROVE bei Platinmohrelektroden, deren Leistungsfähigkeit deutlich abnimmt, wenn sie nass werden. Hydrophobierung² der Elektrodenstruktur mit Kunststoffen wie PTFE verhindert im modernen Zellen das Fluten der Poren mit Elektrolyt.

Die *Redoxgleichungen* der elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden der Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle lauten:



Die Wasserstoffelektrode bildet den Minuspol, die Sauerstoffelektrode den Pluspol (▷ Abb. 1.2). In elektrochemischen Zellen gilt:

- An der *Kathode* findet Reduktion (Elektronenaufnahme) statt.
- An der *Anode* findet Oxidation (Elektronenabgabe) statt.

Das Sauerstoffmolekül O_2 wird gespalten; die *Oxidationsstufe* wechselt von 0 auf -2 . Das bedeutet: Jedes Sauerstoffatom hat zwei Elektronen aufgenommen: $\langle \text{O} \rangle + 2 \text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{O}^{2\ominus}$. Die Elektronenaufnahme und das Bilden negativ geladener Teilchen (*Anionen*) ist typisch für Nichtmetalle. Mit den in wässriger Lösung in geringer Menge vorhandenen Protonen H^{\oplus} (auch als Hydroniumionen $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$ geschrieben) bildet das Oxidion so schnell Wasser, dass $\text{O}^{2\ominus}$ in Lösung frei nicht beobachtet wird. Nur in wasserfreien Salzschmelzen, sogenannten Festelektrolyten, gibt es Oxidionen.

¹ In der Praxis wegen Überspannungen ca. 1,5 V.

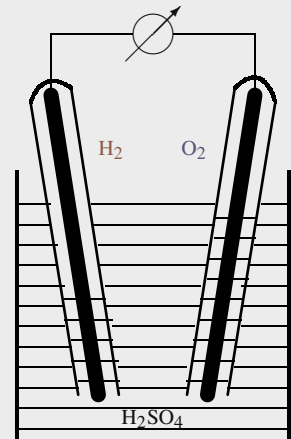
² *hydrophob* = wasserabweisend.

▷ 1.3

Geschichte der Brennstoffzelle

1839/40 C. F. SCHÖNBEIN (1799–1868, Basel): Entdeckung von Ozon und Brennstoffzelle bei der Elektrolyse von Schwefelsäure.

1839/42 WILLIAM R. GROVE [8] (1811–1896, Rechtsanwalt, Professor, Lordrichter in Swansea und London): H_2/O_2 -Brennstoffzelle mit Platinstreifenelektroden in Schwefelsäure, Elektrolyse-Wasserstoff und Sauerstoff. H_2 auch durch Säureeinwirkung auf Zink. Außerdem: Zellen mit Chlorknallgas, Kampfer, Ölen, Ether, Alkohol.



1860 M. VERGNES: Schwefelsaures Element mit platinieren Kokselektroden (US 28317).

1880 C. WESTPHAL: Stromerzeugung durch Direktumwandlung fossiler Brennstoffe (DRP).

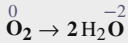
1889 L. MOND, C. LANGER: Schwefelsaure Brennstoffzelle mit Diaphragma (aus Gips, Ton, Pappe, Asbest), platinieren Platinfolien. Entdeckung der Überspannung der Sauerstoffelektrode und von CO als Elektrodengift.

1902 J. H. REID: Alkalische Brennstoffzelle mit Kalilauge.

1920 E. W. JUNGNER (DRP 348393): mit Paraffin hydrophobisierte Elektroden.

1923/4 A. SCHMID: Erfindung der Gasdiffusionselektrode [21].

▷1.4 Aufstellen der Redoxgleichung für die Sauerstoffreduktion.



Ausgleich der Oxidationszahlen:

$$2 \cdot 0 + x = 2 \cdot (-2) \Rightarrow x = -4$$

d. h. vier Elektronen.



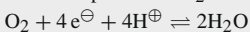
Ausgleich der Ladungen:

$$0 + (-4) + x = 2 \cdot 0 \Rightarrow x = +4$$

d. h. vier H^\oplus .



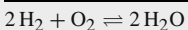
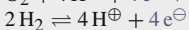
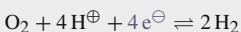
4 H^\oplus entsprechen 2 H_2O .



Stimmt!

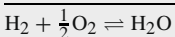
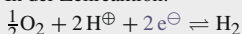
▷1.5 Zellreaktion und Reaktionswertigkeit

In der Zellreaktion:



tauschen zwei H_2 vier Elektronen aus, d. h. $z = 4/2 = 2$ je mol H_2 .

In der Zellreaktion:



tauscht ein H_2 zwei Elektronen aus, d. h. $z = 2$ je mol H_2 .

Metalle und Wasserstoff bilden bei chemischen Reaktionen vorzugsweise positiv geladene Teilchen (*Kationen*). Das H_2 -Molekül zerfällt in unbeständige H-Atome, die sogleich je ein Elektron abgeben: $(\text{H}) \rightarrow \text{H}^\oplus + \text{e}^\ominus$. Die Oxidationsstufe des H-Atoms bei dieser Oxidation (Elektronenabgabe) wechselt von 0 auf +1.

Die stöchiometrisch richtige Beschreibung von Redoxreaktionen gelingt nach folgendem Rezept.

1. Edukt und Produkt mit *Oxidationszahlen* anschreiben. Links und rechts der Gleichung müssen gleich viele redoxaktive Atome stehen. Die Oxidationszahl aller Elemente ist null und bei Ionen gleich der Ionenladung. In Verbindungen ist F -1, O -2 (in Peroxiden -1), H +1 (in Hydriden -1). Die Oxidationszahlen aller Atome addieren sich zur Gesamtladung des Teilchens.
2. Ausgleich der Differenz der Oxidationszahlen mit *Elektronen*.
3. Ausgleich der Differenz der *Ladungen* mit: H^\oplus (oder $\text{H}_3\text{O}^\oplus$) in sauren Brennstoffzellen, OH^\ominus in alkalischen Brennstoffzellen, $\text{O}^{2\ominus}$ in Elektrolytschmelzen.
4. Ausgleich der H^\oplus , OH^\ominus bzw. $\text{O}^{2\ominus}$ mit H_2O , sofern die Gleichung nicht schon stimmt.

Redoxgleichungen dürfen wie mathematische Gleichungen mit Zahlenfaktoren multipliziert werden. $\text{O}_2 + 4\text{e}^\ominus + 4\text{H}^\oplus \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ und $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^\ominus + 2\text{H}^\oplus \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ sind völlig gleichbedeutend.

Das *Normalpotential* E^0 gibt die Tendenz der Elemente, in wässriger Lösung Ionen zu bilden, als Zahlenwert für Standardbedingungen (25 °C, 101325 Pa) an. Die Differenz der Normalpotentiale der Elektrodenreaktionen wird als *reversible Zellspannung* oder *Leerlaufspannung* der unbelasteten Batterie gemessen.

$$\Delta E^0 = E_{\text{Kathode}}^0 - E_{\text{Anode}}^0 = 1,23 \text{ V} - 0,00 \text{ V} > 0$$

Ist ΔE^0 positiv, laufen die Elektrodenreaktionen spontan ab und die Batterie erzeugt Strom. Bei der Zellreaktion $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ werden in den Redoxgleichungen vier Elektronen von zwei Wassermolekülen ausgetauscht, d. h. $z = 2$. Die GIBBSsche Freie Reaktionsenthalpie beschreibt die *Nutzenergie* je Mol Brenngas:

$$\Delta G^0 = -zF \Delta E^0$$

$$= -\frac{4}{2} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1,23 \text{ V} \approx \frac{-475 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2} = -237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

F FARADAY-Konstante; z Elektrodenreaktionswertigkeit

Die theoretische *Kapazität*, d. h. nutzbare elektrische Ladung, einer Zellreaktion ist zF . Eine Redoxreaktion, bei der ein Elektron ausgetauscht wird, liefert $96485 \text{ As/mol} = 26.8 \text{ Ah/mol}$.

Durch Reihenschaltung einzelner Brennstoffzellen werden höhere Spannungen realisiert. Die Betriebsspannung ist dann die Zahl der Zellen multipliziert mit der Einzelzellspannung.

1.2 Brennstoffzellentypen

Aus den historischen Wurzeln des 19. Jahrhunderts (▷Abb. 1.7) sprossen vielfältige Anwendungen (▷Tab. 1.6). Nach der Arbeitstemperatur werden Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterschieden. Der verwendete Elektrolyt prägt das Namenskürzel der eingeführten Brennstoffzellentypen.

AFC	Alkalische Brennstoffzelle, <i>Alkaline Fuel Cell</i>
PAFC	Phosphorsaure Brennstoffzelle, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
PEFC	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i> Brennstoffzelle mit Protonenaustauschermembran, <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell, (PEM-FC)</i>
DMFC	Direktmethanol-Brennstoffzelle, <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
MCFC	Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle, oxidkeramische Brennstoffzelle, <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

Neuere Entwicklungen sind in Teil II beschrieben.

▷1.6

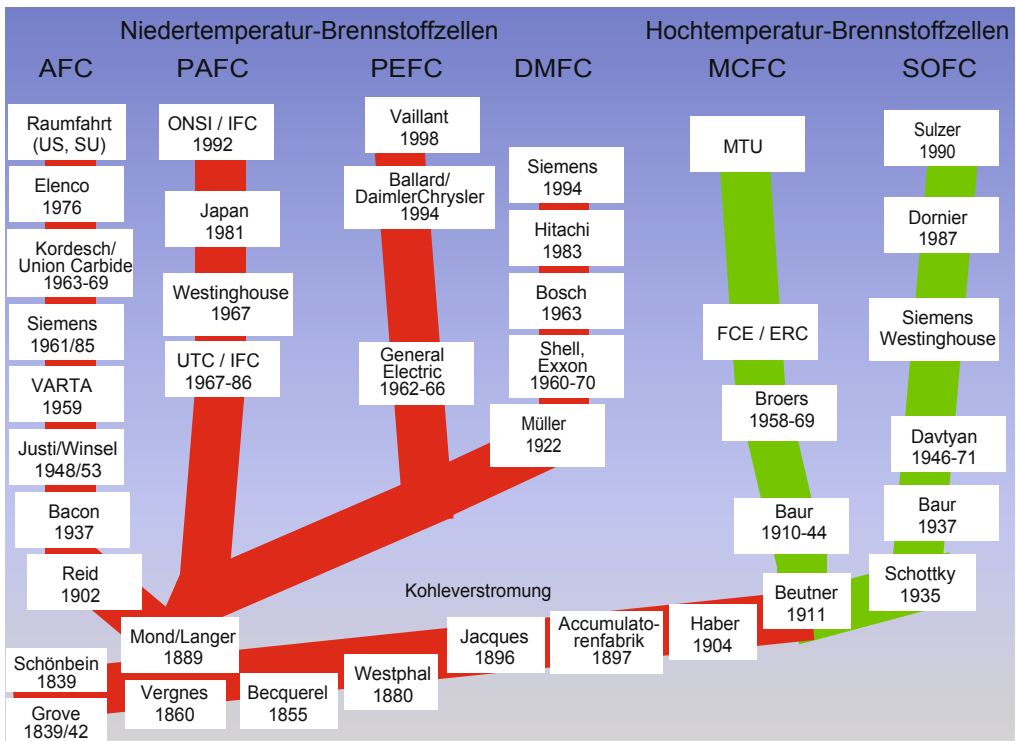
Anwendungen der Brennstoffzellentechnik

Stationäre Systeme
Erdgasverstromung
Blockheizkraftwerke
Kraft-Wärme-Kopplung

Mobile Systeme
Elektrofahrzeuge

Portable Stromversorgung
Computer
Mobiltelefone
Notstromaggregate

▷1.7 Entwicklungslinien der Brennstoffzellentechnik



▷1.8

Heizwert H_U verschiedener Brennstoffe (in MJ/kg)

Wasserstoff	120,0
Methanol	19,5
Propan	46,3
Erdgas	44
Benzin	42,5

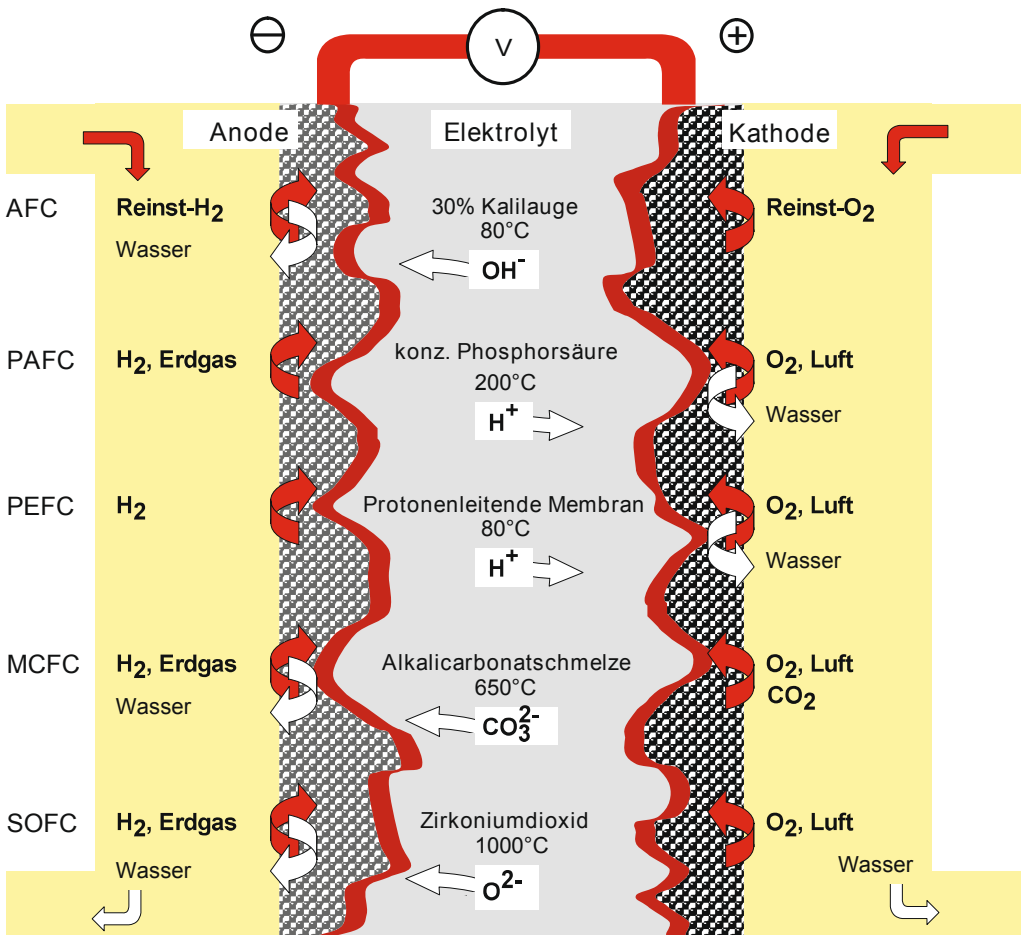
1 MJ = 277,8 Wh
(▷Kap. 2.3)

In einer Brennstoffzelle strömen Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte ständig zu und ab. Jede Zellreaktion mit ausreichend negativer freier Enthalpie (freiwillige Reaktion) eignet sich. Der Brennstoff, ein Reduktionsmittel wie Wasserstoff, gibt Elektronen an das Anodenmaterial ab; Elektronen fließen unter Arbeitsleistung durch den äußeren Stromkreis zur Kathode und treffen dort auf das Oxidationsmittel, üblicherweise Luftsauerstoff. ▷Abb. 1.9

Das *Brenngas* ist Wasserstoff oder eine fossile Vorstufe davon. Die elektrochemische Oxidation von Methan, Ethan, CO und Erdgas verläuft jedoch unterhalb 200 °C zu träge. Allenfalls Ammoniak ließe sich in Niedertemperatur-Brennstoffzellen verstromen, wirft aber Korrosionsprobleme auf. Das *Oxidationsmittel* ist Sauerstoff oder Luft, könnte prinzipiell aber Chlor in einer „Chlorknallgas-Brennstoffzelle“ sein.

Als Reaktionsprodukt wird *Wasser* je nach Brennstoffzellentyp anodisch oder kathodisch gebildet. Die Ausschleusung im realen Betrieb ist keineswegs einfach.

▷1.9 Zellreaktionen aktueller Brennstoffzellentypen



1.3 Zellkomponenten

Kernstück der Brennstoffzelle sind die **Gasdiffusionselektroden**, die eine möglichst große Dreiphasengrenze zwischen Elektrokatalysator, Elektrolyt und Gasraum herstellen sollen. ▷ Abb. 1.10

Die poröse Gaselektrode³ — *Doppelporenelektrode* oder *Doppelskelett-Katalysator-Elektrode* — trägt zur Elektrolytseite hin kleinere Poren als zum Gasraum. *Kapillarkräfte* fixieren den flüssigen Elektrolyt in den kleinen Poren; denn es bedarf eines höheren Druckes, um das Gas durch die engen statt weiten Poren zu drücken. Ein dünner *Elektrolytfilm* kriecht auf die Wände der gaseitig großen Poren; dort herrscht die größte Stromdichte. Denn je dünner der Elektrolytfilm im Abstand x vom Meniskus wird, umso kleiner ist der Diffusionsweg des Gases zur Elektrodenoberfläche; aber umso größer ist der Elektrolytwiderstand wegen des längeren Stromweges durch die Pore.

Bereits F. BACON setzte zweilagiges Sinternickel mit ca. $30\ \mu\text{m}$ großen Poren zur Gasseite und $16\ \mu\text{m}$ -Poren zum alkalischen Elektrolyten ein. Poren mit konstantem Querschnitt würde der Elektrolyt fluten; Gasblasen könnten ins Elektrodeninnere dringen und Elektrolyt austragen. ▷ Abb. 1.11

Die frühere *Januselektrode*⁴ besteht aus drei Schichten: an die grobporige Gasleitschicht fügt sich eine grobporige Arbeitsschicht und elektrolytseitig die feinporige Deckschicht. Bei flüssigen Elektrolyten wird die Arbeitsschicht hydrophobisiert.

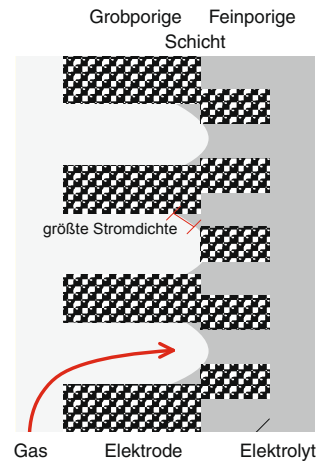
Die *Fixed-Zone-Elektrode* (UNION CARBIDE 1965) besteht aus einer benetzbaren Kohleschicht (Elektrolytseite), die mit dem Elektrokatalysator imprägniert ist; es folgen mehrere zunehmend hydrophobisierte Kohleschichten und eine wasserabweisende Sinternickelschicht.

Gestützte Elektroden geben dünnen Elektroden und Membranen großflächigen Halt durch Metall- oder Kunststoffnetze. Aktivkohle und Metalloxide können mit PTFE als Binder pastös auf ein Nickelnetz aufgestrichen werden.

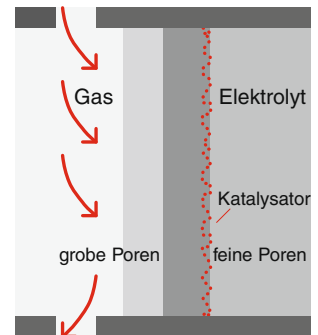
Membran-Elektroden-Einheiten (MEA, ▷ Abb. 1.12) tragen zwei poröse Elektroden mit Katalysatorschicht direkt auf einer $100\ \mu\text{m}$ dünnen Festelektrolytschicht. Sie sind Stand der Technik in PEM-Brennstoffzellen. Der Katalysator wird im Siebdruck aufgebracht.

Brennstoffzellenaggregate („Stacks“) aus mehreren Einzelzellen erfordern zusätzlich korrosionsstabile **Bipolarplatten** zwischen den angrenzenden Gasräumen. In PEM-Brennstoffzellen werden Grafitplatten eingesetzt, die zudem eingeprägte Strömungskanäle für eine gleichmäßige Gasversorgung des Elektrodenquerschnitts tragen.

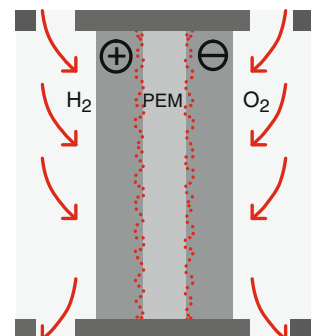
▷ 1.10 Prinzip der Gasdiffusions-elektrode



▷ 1.11 Doppelporenelektrode nach F. BACON



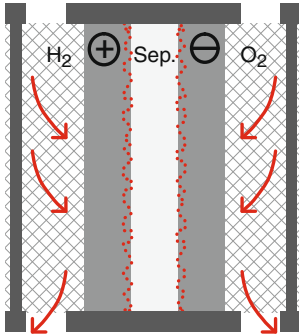
▷ 1.12 Membran-Elektroden-Einheit



³ Poröse Elektroden bieten kleine Diffusionswege und dichte Dreiphasenlinien Gas–Elektrolyt–Elektrode. Der Elektrolyt dringt nur teilweise in die Poren ein.

⁴ Nach dem doppelgesichtigen römischen Gott des Tordurchgangs, Schützer des Ein- und Ausganges, des Anfangs und Endes.

▷1.13 Brennstoffzelle mit Separator (Elektrolytraum) und Abstandshaltern (Gasräume). Bipolarplatten trennen die Einzelzellen im Stack.



Ein **Separator** — als dünne, semipermeable = halbdurchlässige Trennwand – verhindert den elektrischen Kurzschluss der Elektroden und dient zur Speicherung des Elektrolyten. ▷Abb. 1.13

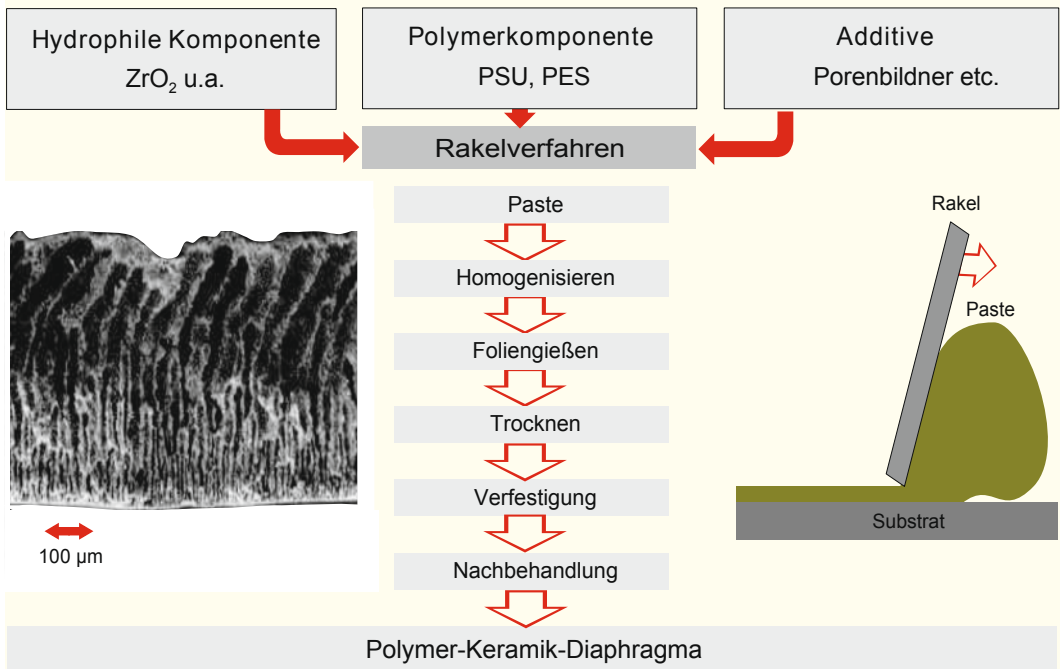
- Isolierende *Matrixmaterialien* aus porösen keramischen oder polymeren Werkstoffen fixieren flüssige Elektrolyte durch Kapillarkräfte. Das frühere Asbestpapier wurde durch keramische Fasergewebe (z. B. aus Zirkoniumdioxid) und Polymere ersetzt, die zum Beispiel durch ein Foliengießverfahren hergestellt werden. ▷Abb. 1.14

- *Ionenaustauschermembranen* wie Nafion® separieren nach der Ionengröße: kleine Ionen passieren, große werden zurückgehalten. Eine Protonenaustauschermembran (PEM) transportiert praktisch nur Protonen und sperrt alle anderen Ionen.

- *Gelartige Elektrolyte* enthalten ein poröses Absorptionsmittel (Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Polyethylenoxid usw.), das die ionenleitende Lösung aufsaugt. Je nach Elektrolytgehalt dickflüssig bis pastös, wird das Gel auf die Elektroden aufgestrichen.

Als Abstandhalter (*Spacer*) in den oft nur Millimeter dünnen Gasräumen zwischen Elektroden und Bipolarplatte dienen Lochnetze aus PTFE. Moderne Brennstoffzellen verfügen über ausgeklügelte **Strömungsplatten**.

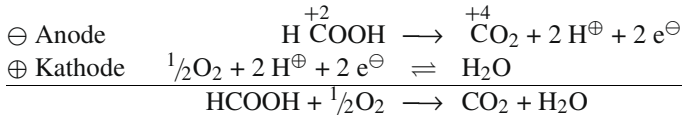
▷1.14 Keramikfolien für Brennstoffzellen mit flüssigen Elektrolyten.



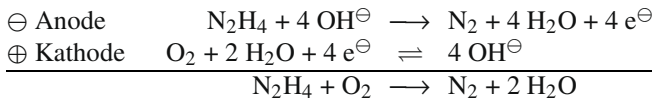
1.4 Verstromung von Flüssigbrennstoffen

Luftatmende Brennstoffzellen und *regenerative Zellen* verstromen flüssige Brennstoffe direkt. In einem *Füllelement*⁵ wird der anorganische oder organische Brennstoff von der porösen Elektrodenrückseite zugeführt oder ist im Elektrolyten gelöst (▷ Abb. 1.15). Einfach und preiswert ist das Füllelement nachfüllbar, doch die Leistungsdichte ist gering wegen des großen Brennstoffvolumens gegenüber der Elektrodenfläche. Das *Oxidationsmittel* ist Luft, Salpetersäure (saure Zellen) oder Wasserstoffperoxid (alkalische Zellen). Für alkalische Elektrolyte eignen sich platinerte Nickelanoden und Kathoden mit Silberkatalysator. Die reversible Zellspannung liegt bei allen Brennstoffen um 1–1,2 V.

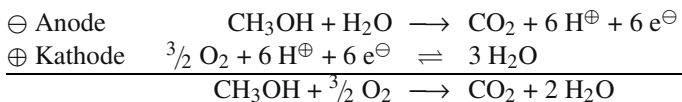
Die **Ameisensäure-Brennstoffzelle** ist nicht CO₂-empfindlich⁶; im Gegensatz zur alkalischen *Formiat-Brennstoffzelle*, deren Zellreaktion außerdem Lauge (OH[⊖]) verbraucht. An Platinelektroden läuft die Oxidation der Ameisensäure über adsorbierte Zwischenstufen, an Palladium hingegen direkt und schnell. Theoretische Energiedichte: 2086 Wh/ℓ. Zellspannung (1,23 – 0,19) V = 1,04 V.



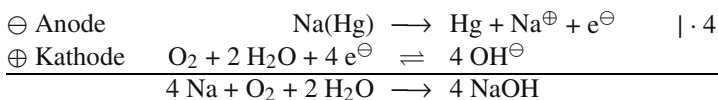
Die **Hydrazin-Brennstoffzelle** besteht mit einer Energiedichte von 3850 Wh/kg, doch ist der Brennstoff giftig und krebserregend.



Die **Direkt-Methanol-Brennstoffzelle** (DMFC) (▷ Kap. 5) nutzt im Prinzip die Verbrennungsenthalpie des Methanols von 726 kJ/mol = 6300 Wh/kg = 4690 Wh/ℓ.



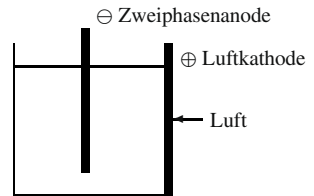
Die **Amalgam-Luft-Brennstoffzelle** birgt die Toxizität des Quecksilbers. Als Ersatz des Zersetzers in der früheren Chlor-Alkali-Elektrolyse (Amalgamverfahren) sollte die Natronlaugeproduktion Strom statt Wasserstoff als Beiprodukt erzeugen; doch Investitions- und Betriebskosten zehrten den Vorteil auf [12]. Flüssiger Brennstoff ist hier Natriumamalgam.



⁵ Nasszelle, im Gegensatz zum Trockenelement.

⁶ Alkalische Lösungen absorbieren CO₂ unter Bildung von Carbonat.

▷ 1.15 Prinzip eines Füllelements



▷ 1.16

Flüssigbrennstoffe

Methanol	CH ₃ OH
Ethylenglycol	HO-CH ₂ CH ₂ -OH
Formaldehyd	HCHO
Ameisensäure	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Kaliumformiat	HCOO [⊖] K [⊕]
Hydrazin	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}-\text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Ammoniak	NH ₃
Pflanzenöle und -ether	

Chloralkali-Elektrolyse

Beim früheren *Amalgamverfahren* entsteht durch Elektrolyse von Kochsalzlösung an einer Quecksilber-Bodenkathode ein Natriumamalgam, das mit Wasser anschließend exotherm zu Natronlauge und Wasserstoff zersetzt wird. Diese Reaktionswärme wollte man elektrisch nutzen. An der dimensionsstabilen Titananode (DSA) entsteht Chlor. Beim heutigen *SPE-Membranverfahren* werden Sauerstoffverzehrkathoden zur Energieeinsparung eingesetzt.

▷1.17

Katalysatoren*Anode*

Nickel

Kupfer

Platin

Palladium

Nickelborid Ni₂B*Kathode*

Silber/Nickel

Platin/Kohle

Mangandioxid MnO₂*Hydrolyse*

Platin/Kohle

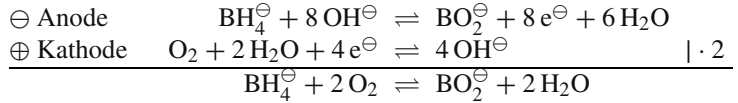
Platin/LiCoO₂

Ruthenium-Nanocluster

CoCl₂·6H₂O, Co₂B

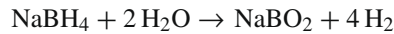
RANEY-Nickel und Cobalt

Die **direkte Verstromung von Metallhydriden**, z. B. Natriumborhydrid in 30-%iger, wässriger Lösung, vermeidet den Umgang mit Wasserstoffgas. Reversible Spannung: [(0,4−(−1,24)] V = 1,64 V; spezifische Energie: 9300 Wh/kg.



Praktisch werden Leerlaufspannungen von 0,8 bis 1,26 V und Leistungen bis 0,2 W/cm² erreicht. Die anodische 8-Elektronen-Oxidation erfordert Goldelektroden; an anderen Materialien (▷Tab. 1.17) laufen partielle Oxidation und Wasserstofffreisetzung ab.

Die Lösung ist bei pH 14 unter Stickstoffatmosphäre etwa ein Jahr lang haltbar. In neutraler Lösung und in Gegenwart eines Katalysators findet Hydrolyse in Metaborat und Wasserstoff statt:



1.5 Kohleverstromung

▷1.18

Geschichte der Kohleverstromung

1855 A.C. und A.E. BECQUEREL: ein Kohlestab in Natriumnitrat-Schmelze; ein Platin- oder Eisentiegel als Gegenelektrode.

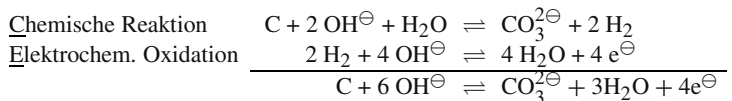
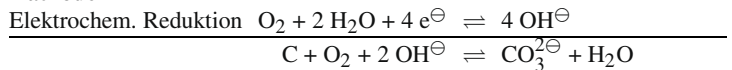
1896 W. W. JACQUES: Brennstoffzellen für Schiffsantriebe (bis 100 V und 1,5 kW): KOH-Schmelze mit Reinkohleanode und Einblasen von Luft am Gefäßboden (Eisenkathode).

1897 C. LIEBENOW, L. STRASSER (Accumulatorenfabrik AG, später VARTA AG): Potentialmessungen an Kohle und Eisen in KOH-Schmelze.

1904/6 F. HABER *et. al.* [10]: Mechanismus der Kohleverstromung; Temperatur- und Druckabhängigkeit der Zellspannung an beidseitig mit Platin oder Gold beschichteten Glasfritten.

1918-20 K. A. HOFMANN: Direktverstromung von CO am Kupferblech in Alkalilauge mit Platin-Luft-Elektrode.

Die *Direktverstromung von Kohle*, dem wichtigsten Primärrohstoff des 19. Jahrhunderts, gelingt bis heute nicht befriedigend. Die *Direkt-Kohle-Brennstoffzelle* stellt sich dazu als Knallgaszelle heraus. Kohlenstoff wird nicht durch den Anodenstrom zu Carbonat oxidiert, sondern in einer vorgelagerten chemischen Reaktion mit dem schmelzflüssigen Elektrolyten, wobei Wasserstoff entsteht [10]. Ein ähnlicher *CE-Mechanismus* erklärt die Direktverstromung von CO und Generatargas.

Anode**Kathode**

Kohlenstoff löst sich mit der Zeit in Alkalischmelzen auf. Der Ascheanteil der Kohle und Carbonat verunreinigen den Elektrolyten. Die beständige Zufuhr möglichst reiner Kohle in die Zelle ist technisch nicht trivial.

Passives Eisen und Platin bilden wohldefinierte Sauerstoffelektroden, besonders in Gegenwart kleiner Mengen *Manganat*, die früher als Verunreinigung im Kaliumhydroxid enthalten waren.

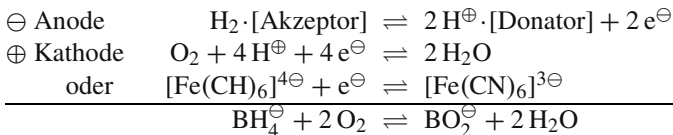
Moderne *Hochtemperaturbrennstoffzellen* zur Verstromung fossiler Energieträger werden in späteren Kapiteln ausgeführt.

1.6 Biologische Brennstoffzellen

Biologische Brennstoffzellen nutzen Mikroorganismen oder Enzyme als Biokatalysatoren für stromliefernde Redoxprozesse.

Die Natur lässt den wertvollen Brennstoff H_2 nicht explosionsartig verpuffen. Die *Atmungskette* im Organismus liefert über verschiedene Redoxsysteme mit 1,135 V nahezu perfekt das Potential einer Knallgaszelle [13]. Wasserstoff ist im Körper an reduzierte Coenzyme⁷ gebunden. Die Redoxsysteme NAD/NADH, FMN/FMNH₂, Ubichinon, Cytochrome (b, c, und a) übertragen H_2 kaskadenartig auf Luftsauerstoff. Die Nutzenergie von 219 kJ/mol dient zum Aufbau von drei Mol ATP, der Energiewährung der Säugetierzelle.

Mikrobielle Brennstoffzellen ernten Elektronen aus dem Bakterien-Stoffwechsel. H-Akzeptor kann NAD sein. ▷ Abb. 1.19/20



- Zugesezte *Redoxmediatoren* übertragen Elektronen von der nichtleitenden Bakterienzellwand auf die anodische Membran (▷ Tab. 1.21). Bakterien wie *Pseudomonas aeruginosa* erzeugen selbst Phenazine und *Shewanella oenidensis* Chinone.
- Der *direkte Elektronentransfer* funktioniert bei Bakterien (*Geobacter*, *Shewanella*, *Rhodospirillum rubrum*) mit Transportproteinen. Cytochrom P₄₅₀ ist eine Enzymfamilie, die C–H-Bindungen oxidiert. Die proteingebundenen Eisenzentren übertragen Elektronen eher durch den Tunneleffekt⁸ als durch Ligandenaustausch.

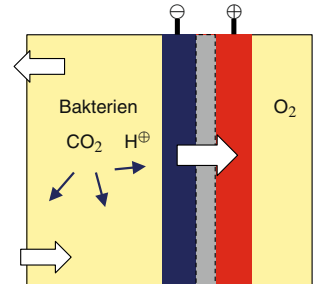
Desulfuromonas-Bakterien dienen zur *Stromerzeugung im Meer* [4]. An einer Grafitanode im sauerstoffarmen Meeresboden oxidieren sie organische Nährstoffe; daneben reagiert mikrobiell erzeugter Schwefelwasserstoff abiotisch zu Schwefel. An der Kathode im freien Meerwasser wird Gelöstsauerstoff reduziert. Die Leistung beträgt nur 3 bis 5 Milliwatt. *Desulfovibrio desulfuricans* reduziert Sulfat $SO_4^{2\ominus} + 8 H^\oplus + 8 e^\ominus \rightleftharpoons S^{2\ominus} + 4 H_2O$ ($E^0 = -0,22$ V). Als Anodenmaterial eignet sich Wolframcarbid (WC). *Lepothrix discophora* vollbringt die mikrobielle Sauerstoffreduktion; das aus Mn(II) entstehende MnO₂ kann elektrochemisch wieder reduziert werden.

Enzymatische Brennstoffzellen nutzen Enzymelektroden. Auf leitfähigen Polymeren, Hydrogelen oder Kohlenstoffnanoröhrchen immobilisierte Enzyme erlauben den Bau von Brennstoffzellen ohne Membran. Das Enzym kann durch einen redoxaktiven, heterozyklischen Osmium(II/III)-Komplex direkt an die Elektrode gebunden werden (engl. *tethering* = Anbinden). ▷ Tab. 1.22

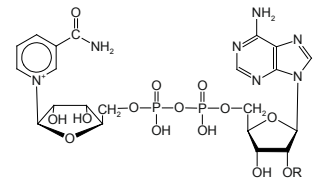
⁷ *Coenzym*: an ein Enzymprotein gebundene niedermolekulare Substanz, die den Transport von Elektronen, Protonen oder Molekülgruppen bewerkstelligt.

⁸ *Tunneleffekt*: Elektronentransport durch eine Energiebarriere, ähnlich wie beim Ladungsdurchtritt durch die elektrochemische Doppelschicht.

▷ 1.19 Biologische Brennstoffzelle mit Festelektrolytmembran



▷ 1.20 Coenzyme wasserstoffübertragender Enzyme



NAD (R = H), NADP (R = PO(OH)₂)

▷ 1.21

Redoxmediatoren

Phenazine (Neutralrot, Safranin)
Phenothiazine (Methylenblau u.a.)
Phenoxazine
Chinone
Ferrocen
[Fe(CN)₆]⁴⁻

▷ 1.22

Enzymelektroden

Anode
Dehydrogenasen
(für Lactat, Alkohol, Glucose)
Oxidasen (für Glucose)

Kathode
Oxidasen (für Cytochrom, Bilirubin)
Peroxidasen
Oxidoreduktasen (Laccase)

1.7 Redoxprozesse in Lösungen

▷1.23

Historische Redoxzellen

1912 W. NERNST (DRP 264026, DRP 264424): mehrwertige Ionen (Ti, Tl, Ce) in saurer Lösung werden mit Sauerstoff und Wasserstoff oxidiert bzw. reduziert.

1955/8 E. K. RIDEAL und Mitarbeiter erforschen Redoxzellen, finden aber kein schnelles Redoxsystem für eine Brennstoffzelle.

▷1.24 Redoxvorgänge von Rutheniumdioxid in wässriger Lösung

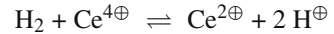
Redoxzellen nutzen Metallionen, die in mehreren Oxidationsstufen vorkommen und in wässriger Lösung Redoxreaktionen eingehen. Der elektrochemischen Stromerzeugung folgt eine chemische Rückoxidation bzw. -reduktion außerhalb der Zelle mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Anode

Elektrochem. Oxidation

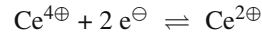


Chemische Reduktion

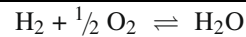


Kathode

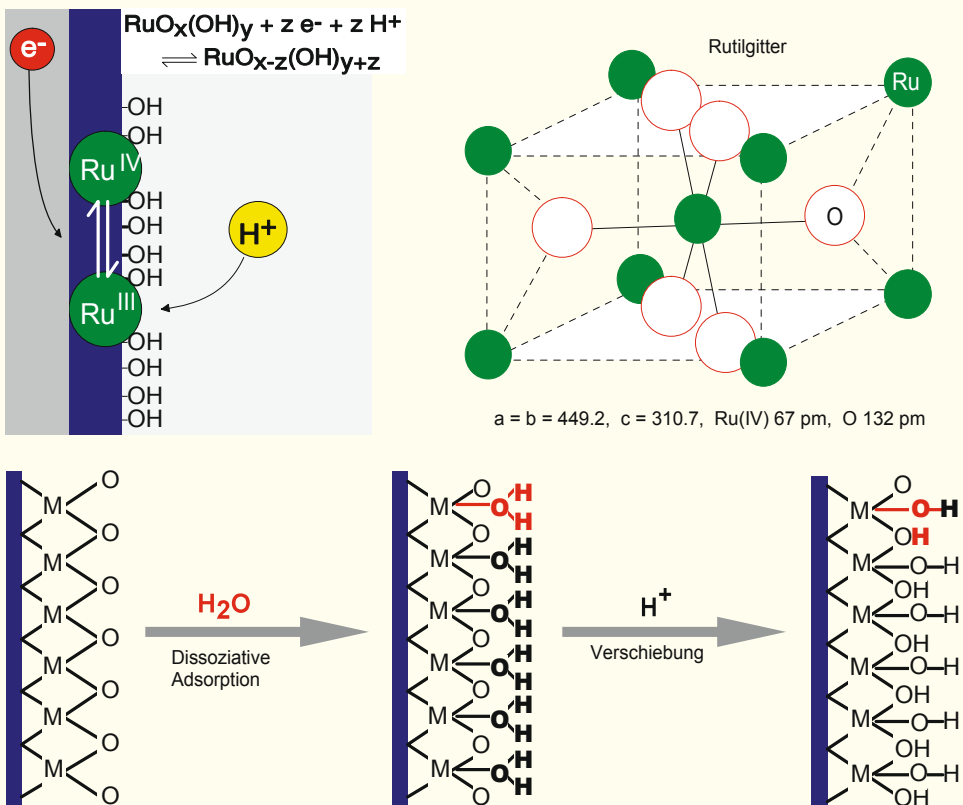
Elektrochem. Reduktion



Chemische Oxidation



Der Elektrolyt durchströmt beide Hälften einer durch ein Diaphragma geteilten galvanischen Zelle. Die Leistungsdichte dieser *indirekten Knallgaszellen* ist leider gering. Redoxaktive Metalloxide wie RuO_2 und IrO_2 in *Doppelschichtkondensatoren* liefern kurzzeitig Leistungsdichten von 1–10 kW/kg [24]. Die Eignung für Brennstoffzellen wird erforscht.



1.8 Brennstoffzellensysteme

Die technische Stromerzeugung erfordert neben den elektrochemischen Zellen eine Peripherie von Brenngasaufbereitung, Gasprozesstechnik, Abwärmenutzung und Betriebselektrik (▷ Abb. 1.25). Die Reinheitsanforderungen besonders bei Niedertemperatur-Brennstoffzellen zwingen zur aufwändigen Entstaubung, Entschwefelung und Entfernung von Halogenverbindungen und kondensierbaren Kohlenwasserstoffen aus dem Brenngas.

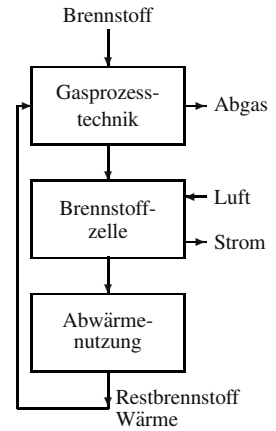
Stationäre Brennstoffzellensysteme konkurrieren mit Dieselmotoren und Gasturbinen; sie ergänzen diese sinnvoll und mit hohen Wirkungsgraden im Bereich von Kleinanlagen und der dezentralen Energieversorgung (Kraft-Wärme-Kopplung). Die hohe Leistung und erprobte Zuverlässigkeit kombinierter Gas- und Dampfturbinenkraftwerke (GuD) für die *zentrale Stromerzeugung* müssen MCFC und SOFC noch erweisen. ▷ Abb. 1.26

Wasserstoff als Brenngas ist heute noch fossiler Herkunft; er wird durch *Dampfreformierung*, *partielle Oxidation* oder *Cracken* aus schwefelarmen Kohlenwasserstoffen oder Methanol erzeugt. Die Explosion des Luftschiffes LZ 129 „Hindenburg“ beim Landeanflug auf Lakehurst N. Y. im Jahr 1937 schürte das Unbehagen gegen die *Wasserstofftechnik*, obgleich Unfälle mit Kerosin und Benzin nicht weniger spektakulär verlaufen. Wasserstoff wird heute flüssig und in Druckgasflaschen gespeichert. Hydride und Kohlenstofffasern arbeiten noch nicht ausreichend reversibel und schnell. Aus Sicherheitsgründen können Roboter Wasserstoff aus Zapfsäulen tanken, was im Flottenbetrieb von Bussen erfolgreich erprobt wurde. Die Umrüstung der bestehenden Tankstelleninfrastruktur verschlingt Milliarden Euro. Umso mehr besteht der Wunsch, Wasserstoff bei Bedarf, etwa an Bord eines Fahrzeuges, aus preiswerten Vorstufen wie Methanol zu erzeugen (▷ Kapitel 4 und 10).

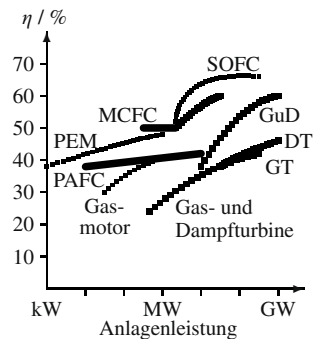
In einem **regenerativen Energiesystem**⁹ arbeiten Brennstoffzellen und Elektrolyseure im Verbund oder dieselbe elektrochemische Zelle wird bifunktional betrieben. Solarstrom soll langfristig *Elektrolysewasserstoff* flächendeckend bereitstellen. Solarkraftwerke in den Wüsten Afrikas und supraleitende Kabel zum Stromtransport nach Europa bleiben noch fantastische Zukunftsvision.

Die Entwicklung der Brennstoffzellentechnik zur Marktreife erfordert entscheidende Anstrengungen, um die Material-, Herstell- und Betriebskosten zu senken. Teure Edelmetallkatalysatoren und Festelektrolyte, unbefriedigende Ausbeuten bei der Brennstoffreformierung, mittelmäßige Leistungsdichte und die aufwändige Prozesstechnik und Zellüberwachung fordern technisch-ökonomische Lösungen, die vielleicht erst Mitte des Jahrhunderts bereit stehen. Die folgenden Kapitel beschreiben den aktuellen Stand der Technik.

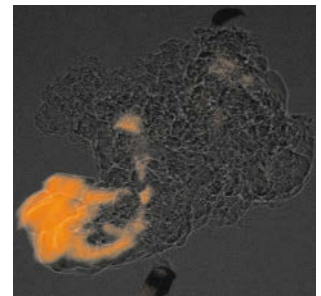
▷ 1.25 Brennstoffzellensystem



▷ 1.26 Systemwirkungsgrade für Erdgas (Prognose nach GEC Alstom).



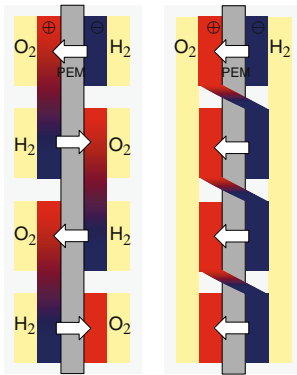
▷ 1.27 Knallgasexplosion



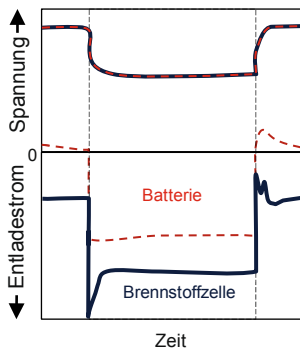
⁹ RFCS = Regenerative Fuel Cell System.

1.9 Anwendungen

▷ 1.28 Mikrobrennstoffzelle



▷ 1.29 Parallelschaltung aus Brennstoffzelle und Batterie: Strom-Spannung-Kurve



▷ 1.30

Energiespeicher für Erneuerbare Energien

Mechanische Speicher

Pumpspeicher, Schwungrad, Druckluft

Elektrische Speicher

Batterien, Kondensatoren, Magnetspulen

Thermische Speicher

Erdwärme
Warmwasserspeicher (Solarthermie)
Latentwärme-Speicher

Chemische Speicher

Wasserstoff, Methan, Methanol

Mikrobrennstoffzellen [7]. Tragbare Brennstoffzellen als Batterieersatz für Mobiltelefone, Computer und Medizingeräte befinden sich im Laborstadium. Fotolithografisch hergestellte Brennstoffzellen-Chips bestehen aus einem p -dotierten Siliciumträger mit einer etwa $0,5 \mu\text{m}$ dünnen SiO_2 -Isolationsschicht, in die mit Flusssäure Strukturen geätzt werden. Stromableiter aus Titan/Gold und Elektroden aus Platin/Ruthenium werden durch Elektronenstrahlverfahren aufgebracht, ▷ Abb. 1.28. Für kommerzielle Anwendungen sind insbesondere Mikro-Direktmethanol-Brennstoffzellen interessant. Die Miniaturisierung verspricht gegenüber herkömmlichen Batterien riesige Energiedichten. Die Herstellung zuverlässiger Systeme gestaltet sich jedoch schwierig.

Hybridstromquellen sind Kombinationen aus Brennstoffzellen mit Batterien oder Superkondensatoren. Bei schnellen Lastwechseln liefert die Brennstoffzelle große Stromspitzen, die eine Absicherung des Verbrauchers gegen Überströme erforderlich machen. Nimmt der Verbraucher pulsartig keine Energie ab, speist die Brennstoffzelle Überschussleistung in die trägere Batterie – was zu Lasten der Lebensdauer des Hybridsystems geht. ▷ Abb. 1.29

Militärische Brennstoffzellen sollen als tragbare Stromversorgung wenige Tage befristete Missionen unterstützen. Im Hinblick auf Wärmeabstrahlung, Geräuschpegel, Tauglichkeit in großer Höhe und Sicherheit des Brennstoffs zeigt die DMFC¹⁰ Vorteile gegenüber PEM und SOFC-Systemen¹¹. Als Brennstoffe wurden Wasserstoff (u. a. aus Natriumborhydrid), Methanol und Propan/Butan¹² erprobt. Mit Luft betriebene Zellen sind nicht unter Wasser einsetzbar und neigen zur Vergiftung der Elektroden durch Verunreinigungen auf dem Gefechtsfeld. Visionäre Projekte zielen auf Brennstoffzellen, die schwefelhaltigen Diesel verstromen.

Energiespeicher. Der zunehmende Anteil von Wind- und Solarenergie an der Energieversorgung geht zu Lasten der Netzstabilität. Mechanische, thermische oder elektrische Energiespeicher müssen in Deutschland etwa 7 GW Überproduktion und Lastspitzen über 4 bis 8 Stunden ausgleichen. Im Februar 2008 verursachte eine 9-tägige Windstille einen Ausfall der Windenergie von 540 GWh im VATTENFALL-Hochspannungsnetz. Für kleine bis mittlere Leistungsschwankungen im Tagesrhythmus eignen sich Batteriespeicher¹³ und Pumpspeicherkraftwerke. Für den saisonalen Ausgleich großer Energiemengen bietet sich Wasserstoff als chemische Speicherform an, doch setzt ein tragfähiges Konzept eine funktionierende Brennstoffzellentechnik im MW-Maßstab voraus. ▷ Tab. 1.30

¹⁰ z. B. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle von SFC SMART FUEL CELL

¹¹ z. B. mit Propan betriebene SOFC von ADAPTIVE MATERIALS Inc. (AMI), USA

¹² LPG = liquefied petroleum gas

¹³ z. B. BEWAG-Speicher für West-Berlin mit Bleibatterien, 1180 V (1986-1995).