

1 Brennstoffzellen – ein Überblick

Angelika Heinzl, Falko Mahlendorf, Jürgen Roes

1.1 Einleitung

Der Beginn der Brennstoffzellentechnik liegt bereits mehr als 160 Jahre zurück. Die ersten bekannten Versuche zu dieser Technologie wurden durch Professor Christian Friedrich Schönbein (1799–1868) von der Universität Basel durchgeführt und im Jahre 1839 in der Januar-Ausgabe des „Philosophical Magazine“ veröffentlicht. Er fand heraus, dass Elektrizität freigesetzt werden kann, wenn Wasserstoff mit Sauerstoff oder Chlor reagiert. Der walisische Physiker und Jurist Sir William Robert Grove (1811–1896), ein freundschaftlich verbundener Kollege Schönbeins, erfuhr von diesem Effekt und forschte daran eigenständig weiter. Er deutete dieses Phänomen ebenfalls noch im Jahre 1839 als Umkehrung der Elektrolyse und erkannte, dass auf diese Weise Elektrizität erzeugt werden konnte. Wie in Abbildung 1.1 dargestellt, schaltete Grove mehrere einzelne Elemente in Reihe und nannte seine Vorrichtung „Gasbatterie“. Während damals kaum Notiz von seiner Arbeit genommen wurde, gilt er heute als Erfinder der Brennstoffzelle [1, 2].

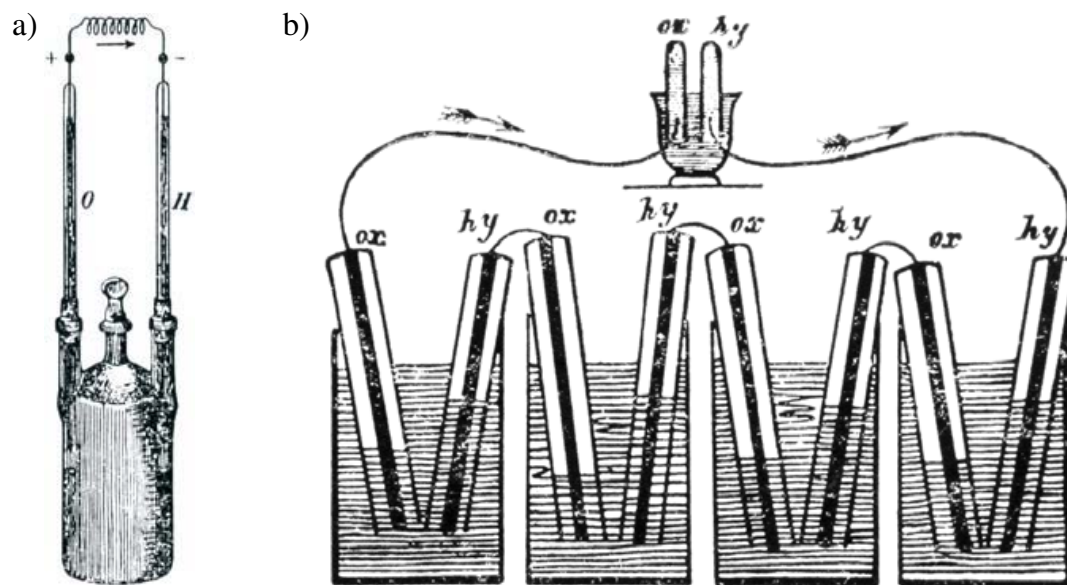


Abb. 1.1: a) Erste Zelle der Grove'schen Gasbatterie [1]
b) Wasserstoff-Sauerstoff-Batterie von Grove aus dem Jahre 1842 [2]

Allerdings wurde aufgrund der Entdeckung der Erzeugung elektrischen Stroms durch Dynamomaschinen im Jahre 1866 durch Werner von Siemens (1816–1892) die Idee der Brennstoffzelle in den Hintergrund gedrängt [3]. Im Jahre 1887 erkannte Wilhelm Ostwald (1853–1932), Direktor des ersten Lehrstuhls für physikalische Chemie in Leipzig, das Potenzial von Groves Brennstoffzelle, räumte

aber gleichzeitig ein, dass es noch ein weiter Weg von dieser Idee bis zu einer technisch funktionierende Maschine ist. Seine Theorien bescheinigten der Brennstoffzelle damals bereits einen Wirkungsgrad von 83 % und lösten damit in den ersten 20 Jahren des 20. Jahrhunderts eine Vielzahl von verschiedenen konstruktiven Gestaltungsvorschlägen aus. So hoffte man unter Anderem, durch den direkten elektrochemischen Umsatz von Kohle mit Luftsauerstoff in schmelzflüssigen Elektrolyten Elektrizität mit viel höherem Wirkungsgrad erzeugen zu können als über den Weg der Verbrennung mit anschließender Dampferzeugung und Umsetzung in mechanische Energie der Dampfturbine. Diesbezügliche Arbeiten waren jedoch erfolglos, da die technische Entwicklung zur damaligen Zeit keine großen Fortschritte erlaubte. Also setzten sich Wärme-Kraft-Maschinen trotz der prinzipbedingten geringeren Wirkungsgrade gegenüber der Brennstoffzelle durch, da sie mit den Fähigkeiten des klassischen Maschinenbaus im großtechnischen Stil realisiert werden konnten. Die Brennstoffzelle hingegen hatte damals noch erhebliche werkstofftechnische Probleme [4, 5].

Weitere Forschungsarbeiten gab es erst wieder nach dem 2. Weltkrieg durch Francis Bacon (1904–1992). Er entwickelte die erste praktisch anwendbare Brennstoffzelle. Sie arbeitete mit Wasserstoff als Brennstoff und einem alkalischen Elektrolyten. Anfang der sechziger Jahre setzte die NASA eine von General Electric entwickelte Niedertemperatur-Membranbrennstoffzelle mit einem perfluorierten, sulfonierten Polymer-Elektrolyten in ihren Gemini-Raumschiffen zur Bordstromversorgung ein. Als Brenngase dienten reiner Wasserstoff und Sauerstoff, die in flüssiger Form im Raumschiff mitgeführt wurden. 1968 wurden dann Alkalische Brennstoffzellen mit Alkalilauge als Elektrolyt von der NASA erfolgreich eingesetzt und für zukünftige NASA-Programme weiterentwickelt. Auf diesem Gebiet konnten Brennstoffzellen trotz der hohen Produktionskosten und der extremen Anforderungen an die Reinheit der Gase eingesetzt werden [4, 5].

Um 1970 sank das Interesse an der Brennstoffzelle auf Grund der zunehmenden Nutzung der Kernenergie und der scheinbar auf absehbare Zeit ausreichend vorhandenen, fossilen Brennstoffe. Dies änderte sich jedoch schon wenige Jahre später während der Ölkrise 1973. In dieser Zeit begannen die amerikanischen Firmen International Fuel Cell IFC und United Technology Corp. UTC mit der Entwicklung der Phosphorsauren Brennstoffzelle, die bei mittlerem Temperaturniveau von ca. 200 °C mit in einer Matrix stabilisierten Phosphorsäure als Elektrolyt arbeitet. Auch die Entwicklung der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle, die bei deutlich höheren Temperaturen von ca. 650 °C betrieben wird, wurde vorangetrieben. 1978 begann die amerikanische Firma Westinghouse Aggregate auf Basis der Festoxid-Brennstoffzelle, die bei Temperaturen von etwa 1.000 °C mit einem festkeramischen Elektrolyten arbeitet, auf der Grundlage der Röhrentechnologie herzustellen.

Auf der Suche nach neuen und effizienten Energiewandlern und vor dem Hintergrund eines stetig gestiegenen Umweltbewusstseins wurde gegen Ende der 80er Jahre erstmals auch ein breites Interesse an der Brennstoffzelle geweckt. Die Forschungsanstrengungen wurden deutlich verstärkt. Insbesondere der Aspekt, dass die Brennstoffzelle eine Möglichkeit zur kohlendioxidfreien Erzeugung von elek-

trischer Energie darstellte, machte sie sowohl für die stationäre als auch für die mobile Nutzungen äußerst attraktiv. Der zu ihrem Betrieb notwendige Wasserstoff kann prinzipiell durch die Wasserelektrolyse, aber auch aus diversen fossilen und biogenen Energieträgern, also regenerativ hergestellt werden. Wasserstoff wird daher bereits oft als der Sekundärenergieträger des 21. Jahrhunderts angesehen. Brennstoffzellen werden wegen ihrer prinzipiellen Eigenschaften:

- hoher Wirkungsgrad,
- Schadstoffarmut,
- modularer Aufbau und
- sehr gute Eignung zur Kraft-Wärme-Kopplung

entwickelt, wobei das Anwendungsspektrum die gesamte Breite von stationären Systemen der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung über den Einsatz im Traktionsbereich bis hin zum Batterieersatz umfasst.

1.2 Funktionsprinzip und Thermodynamik von Brennstoffzellen

Bei der konventionellen Stromerzeugung über Verbrennungsprozesse wird die chemische Energie des Brennstoffes (z.B. Kohle oder Erdgas) zunächst in innere Energie des Verbrennungsgases umgewandelt. In einer typischen Wärmekraftanlage wird ein Teil dieser inneren Energie als Wärme auf ein Arbeitsmedium, in der Regel Wasser bzw. Wasserdampf, übertragen, welches dann einen Kreisprozess durchläuft. Dessen Nutzarbeit wird anschließend im Generator in elektrische Energie umgewandelt. Der dabei maximal erreichbare Wirkungsgrad, der sogenannte Carnot-Wirkungsgrad η_C , ist von der oberen Systemtemperatur T_O und der Umgebungstemperatur T_U abhängig

$$\eta_C = 1 - \frac{T_U}{T_O}$$

In Brennstoffzellen wird diese Begrenzung der Energieumwandlung umgangen, weil der elektrochemische Prozess nicht über den Umweg der Wärmeenergie, sondern direkt von chemischer Energie zur elektrischen Energie führt. Jede Brennstoffzelle enthält zwei Elektroden, die **Anode**, an der der Brennstoff zugeführt wird, und die **Kathode**, an der das Oxidans, reiner Sauerstoff oder Luftsauerstoff, zugeführt wird. Die räumliche Trennung der Reaktionspartner wird durch einen **Elektrolyten** realisiert. Auf diese Weise wird der Reaktionsablauf so kontrolliert, dass der bei jeder chemischen Reaktion stattfindende Elektronenaustausch nicht lokal, sondern über einen äußeren Stromkreis abläuft.

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 1.2 anhand einer Membranbrennstoffzelle beispielhaft dargestellt. Wasserstoff dient als Brenngas, Sauerstoff als Oxidans und eine Polymerelektrolytmembran als Elektrolyt. Zwischen den beiden Elektroden besteht eine Potenzialdifferenz, die im reversiblen Grenzfall als reversible Klemmspannung bezeichnet wird. An der Anode wird das Brenngas oxidiert, dabei entstehen

Protonen H^+ , die durch den Elektrolyten zur Kathode wandern, während die Elektronen auf Grund der Potenzialdifferenz im äußeren Stromkreis von der Anode zur Kathode fließen. An der Kathode wird Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen reduziert. Es entsteht das Reaktionsprodukt Wasser. Ohne die Ionenleitung im Elektrolyten, ohne die Elektronenleitung im äußeren Stromkreis oder wenn sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt hat, kommt die Reaktion zum Erliegen.

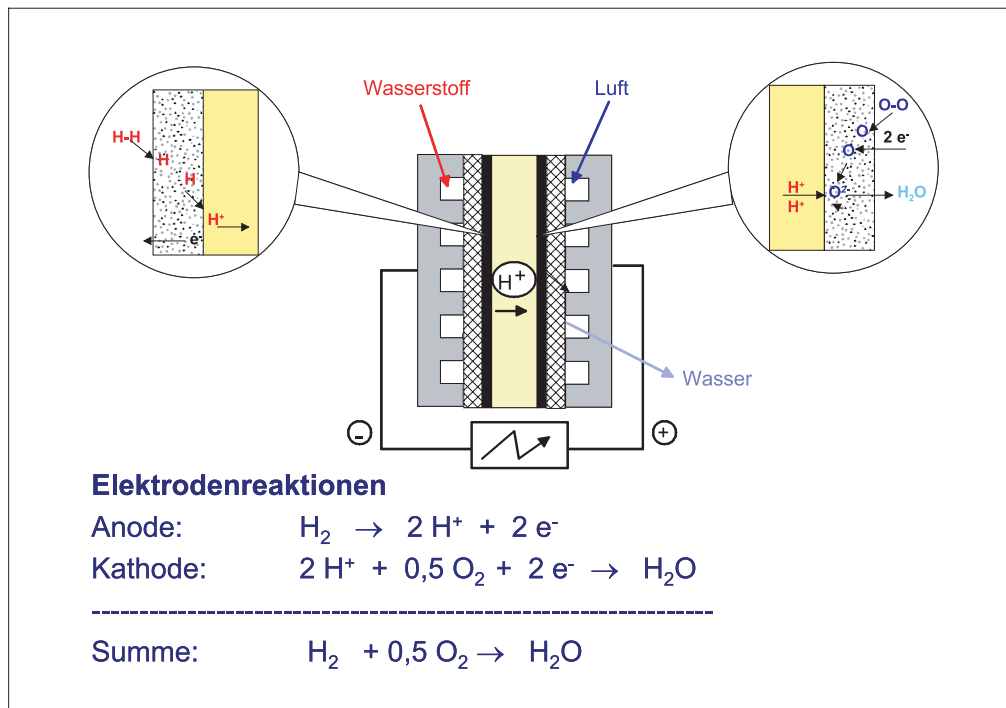


Abb. 1.2: Funktionsprinzip von Brennstoffzellen am Beispiel einer Membran-Brennstoffzelle (PEFC)

Mit Hilfe der Thermodynamik lässt sich die maximal erreichbare Spannung einer Brennstoffzelle sowie der theoretisch maximal erreichbare elektrische Wirkungsgrad bestimmen. Die thermoneutrale oder auch enthalpische Zellspannung U_{th} kann für die Bildung von flüssigem Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff im Standardzustand bei $T_0 = 298,15 \text{ K}$ und $p_0 = 1,013 \text{ bar}$ mit Hilfe des oberen Heizwertes $\Delta H_o^0 = -285,8 \text{ kJ/mol}$, der Anzahl n der an der Reaktion beteiligten Elektronen (hier: 2) und der Faraday-Konstanten F , die sich aus dem Produkt der elektrischen Elementarladung $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ und $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ 1/mol}$, der Avogadro-Konstanten, zu 96.487 C/mol ergibt, berechnet werden:

$$U_{th,o} = - \frac{\Delta H_o^0}{n \cdot F} = 1,48 \text{ V}$$

In vielen Fällen, insbesondere bei den Mittel- und Hochtemperatur-Brennstoffzellen, bei denen das Produktwasser in der Gasphase anfällt, wird die enthalpische Zellspannung auch auf den unteren Heizwert des Wasserstoffs $\Delta H_u^0 = -241,8 \text{ kJ/mol}$ bezogen, womit sich ein Wert von $U_{th,u} = 1,25 \text{ V}$ ergibt. Da in der Energietechnik sehr häufig mit dem unteren Heizwert von Brennstoffen gearbeitet wird, ermöglicht diese Vorgehensweise eine bessere Vergleichbarkeit mit konventionellen Prozessen.

Die freie Reaktionsenthalpie ΔG der Gesamtreaktion entspricht der elektrischen Arbeit, die maximal von der Brennstoffzelle abgegeben wird, wenn die Reaktanden und das Produktwasser bei derselben Temperatur und bei demselben Druck zu- bzw. abgeführt werden. Im Standardzustand entspricht diese reversible Reaktionsarbeit $\Delta G_o^0 = -237,3 \text{ kJ/mol}$ bei flüssigem Produktwasser beziehungsweise $\Delta G_u^0 = -228,6 \text{ kJ/mol}$ für gasförmiges Produktwasser. Damit kann nun die reversible Zellspannung U_{rev}^0 im Standardzustand mit Hilfe der Gleichung

$$U_{o,rev}^0 = -\frac{\Delta G_o^0}{n \cdot F} = 1,23 \text{ V} \text{ bzw. } U_{u,rev}^0 = -\frac{\Delta G_u^0}{n \cdot F} = 1,18 \text{ V}$$

berechnet werden. Der ideale Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle η_{ideal} folgt aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG_o^0 , d.h. der maximal gewinnbaren Arbeit, bezogen auf die Reaktionsenthalpie ΔH_o^0

$$\eta_{ideal,o} = \frac{\Delta G_o^0}{\Delta H_o^0} = -\frac{U_{rev}^0 n F}{\Delta H_o^0}$$

Unter Standardbedingungen beträgt dieser ideale Wirkungsgrad $\eta_{ideal,o} = 83,3 \%$. Liegt das Produktwasser in der Gasphase (ΔG_u^0 , ΔH_u^0) vor, beträgt dieser Wert $94,5 \%$. Der Vergleich von Carnot- und idealem Wirkungsgrad η_{ideal} ist in Abhängigkeit von der Temperatur in Abbildung 1.3 dargestellt, wobei hier aus den o.a. Gründen mit gasförmigem Wasser ($\eta_{ideal,u}$) gerechnet wurde. Vereinfachend wurde dabei die Reaktionsentropie Δs als näherungsweise konstant zu $-44 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ angenommen.

Selbst im stromlosen Zustand einer Brennstoffzelle kann also nicht die enthalpische Zellspannung U_{th} erreicht werden, sondern maximal die reversible Zellspannung U_{rev} , die sich aus

$$U_{rev} = U_{th} - \Delta U_{rev}$$

berechnen lässt. Allerdings ist die sich real einstellende Klemmenspannung auf Grund der im Inneren der Brennstoffzelle ablaufenden nicht idealen Prozesse selbst im unbelasteten, also stromlosen Zustand, meist niedriger als die bei dem jeweiligen Druck und Temperatur geltende reversible Zellspannung U_{rev} . Bei Stromfluss setzt sich der Spannungsverlust dann aus der Durchtrittsüberspannung ΔU_D , der Diffusionsüberspannung zur Erfassung der Verluste durch den Stofftransport

ΔU_{Diff} an der Kathoden- und an der Anodenseite sowie aus der Widerstandsüberspannung an der Membran/Elektrodeneinheit ΔU_R zusammen. Im Allgemeinen können dabei die Überspannungen und Verluste an der Anode verglichen mit denen an der Kathode vernachlässigt werden, da die Übertragung von 4 Elektronen auf ein Sauerstoffmolekül auch an den besten bekannten Katalysatoren nur mit stark irreversiblen Teilschritten möglich ist.

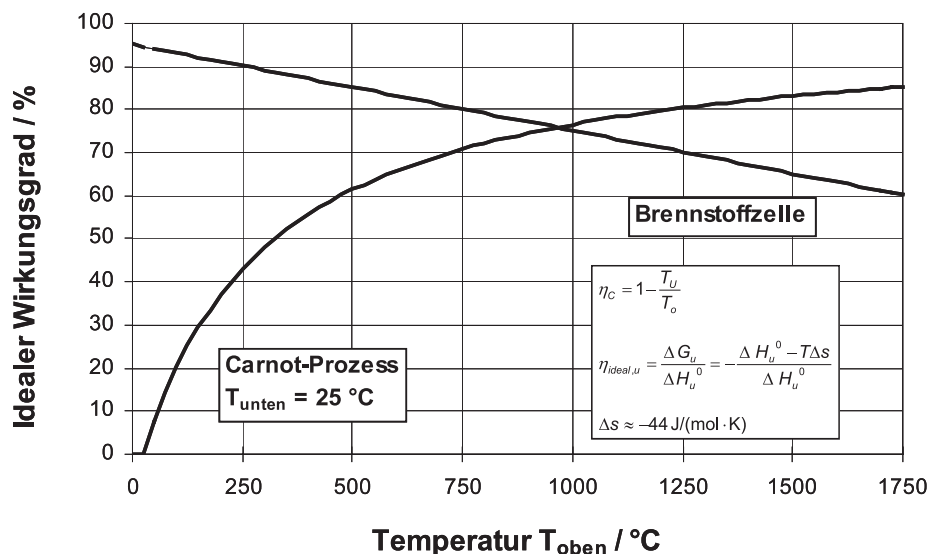


Abb. 1.3: Vergleich des Carnot-Wirkungsgrades mit dem Idealen Brennstoffzellen-Wirkungsgrad $\eta_{ideal,u}$

Der Spannungswirkungsgrad η_U beschreibt das Verhältnis der Zellspannung am Betriebspunkt U zur jeweiligen reversiblen Zellspannung U_{rev}

$$\eta_U = \frac{U}{U_{rev}} = \frac{U_{rev} - \Delta U}{U_{rev}}$$

Wie in Abbildung 1.4 veranschaulicht, ergibt sich der Spannungsverlust ΔU gegenüber der reversiblen Zellspannung U_{rev} aus der Überlagerung der oben genannten Verlustmechanismen, der Durchtrittsüberspannung ΔU_D , der Widerstandsüberspannung ΔU_R und der Konzentrationsüberspannung ΔU_{Diff} :

$$\Delta U = \Delta U_D + \Delta U_R + \Delta U_{Diff}$$

Zunächst fällt bereits im stromlosen Zustand auf, dass das messbare Ruhepotential U_R der Brennstoffzelle deutlich unterhalb der reversiblen Zellspannung U_{rev} liegt. Diese Abweichung wird häufig auf die Bildung eines Mischpotenzials an der Kathodenseite zurückgeführt. Das Mischpotenzial bildet sich aus, da an der Kathode gleichzeitig Sauerstoff reduziert und Platin oxidiert wird. Darüber hinaus wird auch die Oxidation von Verunreinigungen für die Ausbildung des Mischpotenzials verantwortlich gemacht. Bei einer zunächst leichten Belastung der Brennstoffzelle

treten bei sehr geringen Stromdichten weitere Spannungsverluste auf, die durch den Durchtritt der Elektronen durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode verursacht werden. Diese beiden Effekte werden durch die Durchtrittsüberspannung ΔU_D charakterisiert. Steigert man die Stromstärke weiter, wird der Verlauf der Kennlinie zunehmend durch ohmsche Verluste ΔU_R bestimmt, weshalb in diesem Bereich die Korrelation zwischen Spannung und Strom entsprechend dem ohmschen Gesetz nahezu linear ist. Bei hohen Strömen tritt dann das Abknicken der Kennlinie immer dann auf, wenn die Nachführung der Edukte mit kleinerer Geschwindigkeit als die elektrochemische Reaktion erfolgt. Über der Elektrode stellt sich dadurch eine geringere Konzentration ein, was sich als Spannungsverlust ΔU_{Diff} auswirkt.

Der Gesamtwirkungsgrad η_{ges} einer Brennstoffzelle bzw. eines Brennstoffzellenstacks kann allgemein für einen bestimmten Betriebspunkt bei einer Temperatur T und einem Druck p aus dem Produkt von Spannungswirkungsgrad η_U und dem idealen Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle η_{ideal} über die Gleichung

$$\eta_{ges} = \eta_{ideal} \cdot \eta_U = - \frac{U n F}{\Delta H(T, p)}$$

bestimmt werden. Dieser Gesamtwirkungsgrad η_{ges} für eine Brennstoffzelle darf allerdings nicht mit dem Wirkungsgrad eines Gesamtsystems verwechselt werden. Der Gesamtsystemwirkungsgrad ist im Allgemeinen deutlich niedriger als der so berechnete Wirkungsgrad η_{ges} für die Brennstoffzelle, da hier zusätzlich auch die Aufwendungen für die weiteren Systemkomponenten, wie z.B. die Gasprozesstechnik und die Luftversorgung des Systems sowie auch die Brennstoffausnutzung zu berücksichtigen sind. Der reale Verlauf der in Abbildung 1.4 dargestellten Strom/Spannungskurve hängt allerdings implizit von der Betriebsweise der Brennstoffzelle ab und wird z.B. durch die Betriebstemperatur, den Druck, den Brennstoffausnutzungsgrad an der Anodenseite und den Sauerstoffüberschuss (Luftzahl) auf der Kathodenseite beeinflusst.

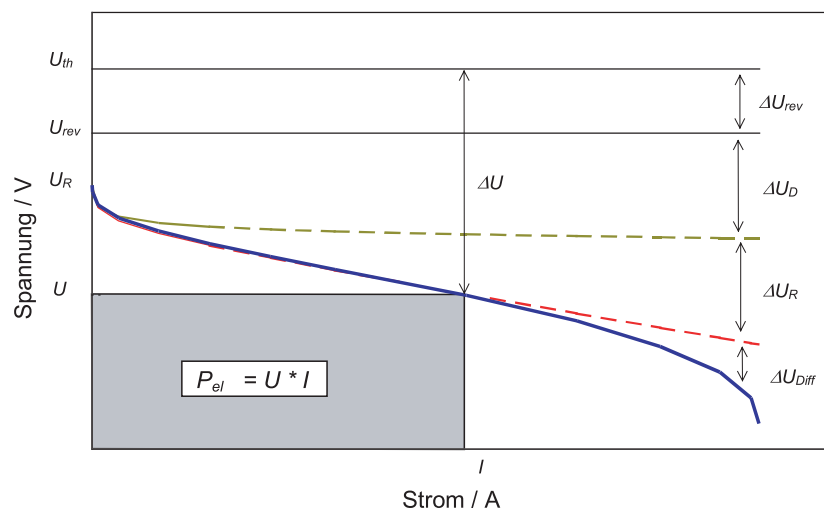


Abb. 1.4: Schematische Darstellung einer Strom/Spannungskennlinie

Ebenso geht zusätzlich noch der sogenannte Faraday'sche oder Stromwirkungsgrad $\eta_{I,i}$ in den Gesamtwirkungsgrad eines Brennstoffzellenstacks ein. Dieser stellt den Bruchteil des Stoffmengenstroms N_i des Reaktanden i dar, der durch elektrochemische Reaktion zum Stromfluss I beiträgt, und ist wie folgt definiert:

$$\eta_{I,i} = \frac{I}{nFN_i}$$

Der Stromwirkungsgrad $\eta_{I,i}$ ist stoffspezifisch für jeden Reaktanden und darüber hinaus eine Funktion der Stromdichte. Im Bruchteil $(1-\eta_{I,i})$ sind die Verluste durch Rekombination, d.h. Permeation der Gase durch den Elektrolyten, und durch Nebenreaktionen enthalten. Die thermodynamischen und elektrochemischen Grundlagen der Brennstoffzellen werden in der Literatur ausführlich z.B. in [1, 6, 7, 8 und 9] behandelt.

1.3 Brennstoffzellentypen

Es gibt verschiedene Brennstoffzellentypen die in der Regel nach der Art des verwendeten Elektrolyten klassifiziert werden. In Abbildung 1.5 ist schematisch das Funktionsprinzip der unterschiedlichen Systeme mit der jeweiligen ionischen Spezies, die den Ladungstransport durch den Elektrolyten übernimmt, und die zugehörige Arbeitstemperatur dargestellt. Die wichtigsten Daten der verschiedenen in der Entwicklung stehenden Brennstoffzellentypen sind in der Tabelle 1-1 zusammengestellt. Zu ihrer Bezeichnung werden üblicherweise die englischen Abkürzungen verwendet:

- AFC: alkaline fuel cell (Alkalische Brennstoffzelle),
- PEFC: polymer electrolyte fuel cell (Membran-Brennstoffzelle),
- PAFC: phosphoric acid fuel cell (Phosphorsäure-Brennstoffzelle),
- MCFC: molten carbonate fuel cell (Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle),
- SOFC: solid oxide fuel cell (Oxidkeramische Brennstoffzelle).

Die elektrochemischen Prozesse sind in der Abbildung nach der Betriebstemperatur geordnet. Im Niedertemperaturbereich von 60 bis ca. 130 °C sind die alkalische Brennstoffzelle (AFC) und die Membran-Brennstoffzelle (PEFC) angesiedelt. Zu den Membran-Brennstoffzellen gehört auch die in der Abbildung nicht separat aufgeführte Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC). Im mittleren Temperaturbereich zwischen 160 und 220 °C wird die phosphorsaure Brennstoffzelle betrieben, während die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle und die oxidkeramische Brennstoffzelle zu den Hochtemperaturzellen gezählt werden. Je nach System wandern Hydroxidionen, Protonen, Carbonationen oder Sauerstoffionen durch den Elektrolyten. Die Materialien für Kathode und Anode sowie den Zellrahmen sind dabei jeweils an die chemischen und elektrochemischen Bedingungen anzupassen.

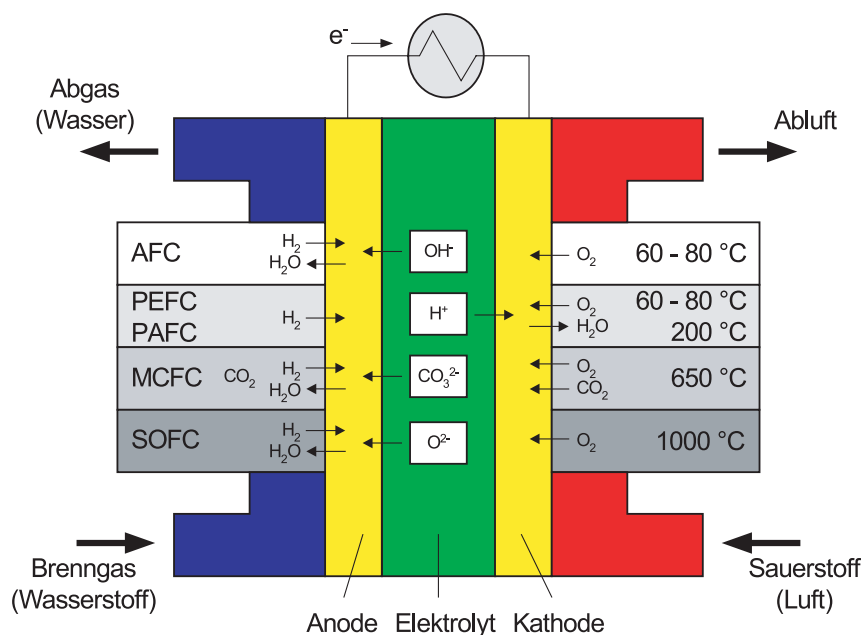


Abb. 1.5: Prinzipdarstellung der verschiedenen Brennstoffzellentypen

Die folgende Tabelle 1-1 gibt einen Überblick über die spezifischen Charakteristika der einzelnen Brennstoffzellentypen, die eingesetzten Elektrolyte, wichtige Betriebsparameter sowie die Hauptanwendungsgebiete.

Tab. 1-1 Spezifische Eigenschaften der Brennstoffzellentypen

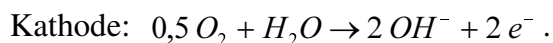
Brennstoffzellentyp	Elektrolyt	Betriebs-temperatur	Elektrischer Wirkungsgrad	Brenngas, Oxidans	Anwendung
AFC Alkalische Brennstoffzelle	Kalilauge 30 Gew.-% KOH	60 °C bis 80 °C	Zelle: 60–70 % System bei H ₂ -Betrieb: ca. 60 %	Reiner Wasserstoff Sauerstoff, Luft	Raumfahrt, Militär
PEFC Membran-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran	80 °C	Zelle: 50–68 % System bei Erdgasbetr.: 43–50 % (Reformer, Luftverdichter)	Wasserstoff Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe, BHKW, Batterieersatz, Raumfahrt, Militär
DMFC Direkt-Methanol-Brennstoffzelle	Protonenleitende Membran (z.B. Nafion, Dow)	80 °C bis 130 °C	Zelle: 20–30 %	Methanol Sauerstoff, Luft	Elektroantriebe, Batterieersatz, portable Stromerzeuger

Tab. 1-1 Spezifische Eigenschaften der Brennstoffzellentypen (Forts.)

Brennstoffzellentyp	Elektrolyt	Betriebstemperatur	Elektrischer Wirkungsgrad	Brenngas, Oxidans	Anwendung
PAFC Phosphorsäure-Brennstoffzelle	konzentr. Phosphorsäure (H ₃ PO ₄)	200 °C	Zelle: 55 % System bei Erdgasbetr.: 40–42 %	Wasserstoff Sauerstoff, Luft	BHKW
MCFC Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle	Alkalikarbonatschmelzen (Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃)	650 °C	Zelle: 65 % System bei Erdgasbetr.: 45 – 50 % (int. Reform.) Kombination mit DT zur reinen Stromerzeugung: 60 %	Wasserstoff/CO ₂ Sauerstoff, Luft	BHKW
SOFC Oxidkeramische Brennstoffzelle	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (ZrO ₂ /YO ₃)	800 °C bis 1.000 °C	Zelle: 60–65 % System bei Erdgasbetr.: 45 – 50 % (int. Reform.) Kombination mit GT zur reinen Stromerzeugung: 60 %	Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Erdgas, Kohlegas, Biogas Sauerstoff, Luft	BHKW

1.3.1 Alkalische Brennstoffzelle (AFC)

Alkalische Brennstoffzellensysteme sind seit den 50er Jahren besonders in Amerika und Europa bis zur technischen Reife entwickelt worden. Diese Brennstoffzellen verwenden konzentrierte Kalilauge (3–50 Gew.-%) und können in einem weiten Temperaturbereich von 20 bis 90 °C betrieben werden, in der Regel liegt die Betriebstemperatur bei etwa 60 °C. Die Teilreaktionen der alkalischen Brennstoffzelle lauten:



Die alkalische Brennstoffzelle besitzt die höchsten Wirkungsgrade unter den Niedertemperaturbrennstoffzellen, da die Kinetik der Sauerstoffreduktion in alkali-

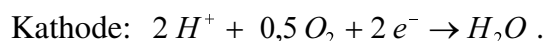
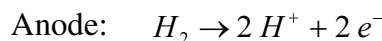
schen Elektrolyten schneller und reversibler als in sauren Medien abläuft. Für ihren Betrieb sind allerdings reiner Wasserstoff und Sauerstoff erforderlich, denn der alkalische Elektrolyt reagiert mit dem in der Luft enthaltenen Kohlendioxid zu Kaliumkarbonat, das schlecht löslich ist und die Poren der porösen Gasdiffusions Elektroden bereits nach kurzer Zeit blockiert. Wichtige Systemkomponenten der alkalischen Zellen stellen die Elektrolytumwälzung und die Reaktionswasser-ausschleusung dar. Als Katalysatormaterial können relativ preiswerte Materialien wie Raney-Nickel, bzw. Raney-Silber oder mit Edelmetallen aktivierter Kohlenstoff eingesetzt werden. Für die Stromableitung wird reines Nickel verwendet, während die Zellrahmen aus Kunststoff bestehen.

Auf Grund der CO₂-Unverträglichkeit beschränkt sich der Einsatz der Alkalischen Brennstoffzellen bis heute auf Anwendungen, bei denen hochreine Gase (also kein Reformatgas oder wasserstoffreiches Gasgemisch) vorhanden sind. So wurden alkalische Brennstoffzellen in der Vergangenheit erfolgreich im Apollo Raumfahrtprogramm der NASA eingesetzt und liefern auch die elektrische Energie an Bord des Space Shuttle (seit 1981).

Obwohl Lösungsansätze existieren, die CO₂-Empfindlichkeit der Elektroden zu verbessern, und ähnliche Kosten wie bei anderen Niedertemperatur-Brennstoffzellen erwartet werden können, bleibt dennoch festzuhalten, dass die meisten Forschungsgruppen in Europa ihre Aktivitäten im Bereich der Alkalischen Brennstoffzellen weitgehend eingestellt haben. Die umfangreichen Erfahrungen und Erkenntnisse können aber für verwandte Techniken genutzt werden. Hier ist z.B. die Membran-Brennstoffzelle zu nennen, die ein ähnliches Anwendungsspektrum aufweist, und der deutlich größere Marktchancen eingeräumt werden.

1.3.2 Polymermembran-Brennstoffzelle (PEFC)

Im Gegensatz zu alkalischen Systemen besteht der Elektrolyt in Membran-Brennstoffzellen aus einer festen Kationenaustauschermembran, d.h. aus einer protonenleitenden Folie auf der Basis eines perfluorierten, sulfonierten Polymers. Bei der PEFC übernimmt die Membran gleichzeitig die Funktion des Elektrolyten, des Katalysatorträgers für die anodischen und kathodischen Elektrokatalysatoren und des Separators für die gasförmigen Reaktanden. Die folgenden Teilreaktionen laufen bei einer Polymermembran-Brennstoffzelle ab:



Die Arbeitstemperatur liegt zwischen 60 und 80 °C, wobei Membran-Brennstoffzellen ein exzellentes Kaltstartverhalten aufweisen. Die Zelle arbeitet mit Wasserstoff oder mit kohlendioxidhaltigem Reformatgas und kann kathodenseitig mit Luft betrieben werden. Auf Grund der guten Leitfähigkeit und der geringen Dicke von lediglich 20 bis 150 µm der Membran erreichen Membran-Brennstoffzellen sehr hohe Leistungsdichten. Die die Einzelzellen innerhalb eines Stacks elektrisch

verbindenden Bipolarplatten werden aus Graphit, Stahllegierungen oder elektrisch leitfähigen Composite-Werkstoffen gefertigt.

Das bei der Reformierung von kohlestämmigen Brennstoffen entstehende Reformatgas enthält selbst nach einer Wassergas-Shift-Konvertierung noch ca. ein Prozent Kohlenmonoxid (CO), das ein starkes Katalysatorgift für die PEFC darstellt. Da CO am anodischen Edelmetallkatalysator Platin adsorbiert wird, würde es diesen nach kurzer Zeit deaktivieren. PEFC-Systeme mit einer Betriebstemperatur von 60 bis 80 °C benötigen daher eine aufwändige Gasreinigungsstufe, die den CO-Gehalt im Reformatgas i.A. bis auf ca. 10–20 ppm reduziert.

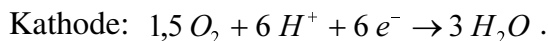
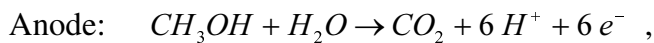
Membran-Brennstoffzellen wurden ursprünglich von der amerikanischen Firma General Electric Mitte der 50iger Jahre für Raumfahrtprojekte entwickelt. So wurden PEFC-Zellen im Gemini Raumfahrtprogramm (1962–1966) in bemannten Raumflügen als Energiequelle eingesetzt. Die Entwicklung der PEFC wurde in den 90er Jahren stark forciert, da sie für den Elektrotraktionsbereich hervorragend geeignet ist. International bereiten verschiedene Konsortien mittlerweile eine Serienfertigung von Membran-Brennstoffzellen-Fahrzeugen für die Jahre nach 2010 vor, was gegenüber den ursprünglichen Plänen allerdings eine deutliche Verzögerung darstellt. Die Entwicklungsarbeiten für stationäre Membran-Brennstoffzellen-Systeme sind auf die unterbrechungsfreie Stromversorgung und die Hausenergieversorgung fokussiert und liegen hauptsächlich im Leistungsbereich von 1–5 kW_{el}. Darüber hinaus wird die PEFC als Stromversorgung für portable Elektronik und als Batterieersatz entwickelt

Eine vielversprechende Technik stellt aktuell die Entwicklung von Hochtemperatur-Membranen dar, die für Membran-Brennstoffzellen einen Betriebstemperaturbereich von 120 bis zu 200 °C erschließen sollen. Der bisher erste Lieferant solcher Hochtemperaturmembranen ist die Fa. PEMEAS, deren Membranen auf dem hochtemperaturstabilen Polymer Polybenzimidazol (PBI) basieren. Eine erfolgreiche Entwicklung würde die Systemkomplexität von aktuellen NT-PEFC-Anlagen erheblich reduzieren und könnte dazu beitragen, die Systemkosten deutlich zu reduzieren. So könnte das Wassermanagement stark vereinfacht werden (keine Gasbefeuchtung mehr erforderlich), die CO-Toleranz würde aufgrund der hohen Betriebstemperaturen derart verbessert, dass keine CO-Feinreinigung mehr erforderlich ist und das Wärmemanagement der Gesamtanlage würde vereinfacht, höhere Wirkungsgrade erreichbar und die Wärmeauskopplung für Anlagen in Kraft-Wärme-Kopplung wäre auf einem höheren Temperaturniveau möglich [10].

1.3.3 Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC)

Methanol gilt als ein sehr vorteilhafter Treibstoff für die Anwendung im Fahrzeugbereich und kann ohne den Zwischenschritt der Reformierung direkt elektrochemisch oxidiert werden. Hier setzt auch die Motivation für die Entwicklung der sogenannten Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC) an, die im Prinzip ähnlich wie eine PEFC aufgebaut ist, jedoch wird die Anode unmittelbar mit Methanol beaufschlagt, während die Kathode mit Sauerstoff (Luftsauerstoff) versorgt wird. Die reversible Zellspannung U_{rev}^0 bei der Methanoloxidation liegt mit 1,215 V

sehr nah bei der der Wasserstoffoxidation mit 1,23 V. Die elektrochemischen Zellreaktionen lauten:



Ein wesentliches Problem bei der Entwicklung der DMFC stellt dabei das Methanol dar, welches durch Diffusionsprozesse und Elektroosmose durch die Membran von der Anoden- auf die Kathodenseite gelangt. Des Weiteren sind noch die zu geringe katalytische Aktivität des Anodenkatalysators und die Verminderung der katalytischen Aktivität der Kathode durch Mischpotenzialbildung zu nennen. Insbesondere für das geforderte Kaltstartverhalten hat die DMFC systembedingt allerdings Vorteile gegenüber einer PEFC mit kohlestämmigem Brennstoff, da kein Reformier auf Betriebstemperatur gebracht werden muss. Der relativ einfache Aufbau des Gesamtsystems spricht ebenfalls für den potenziellen Einsatz als Fahrzeugantrieb. Allerdings sind die erzielbaren Leistungsdichten bislang noch limitiert und die DMFC-Elektroden werden derzeit noch mit einem sehr hohen Edelmetallgehalt gefertigt. Besonders die Entwicklung einer geeigneten Membran, die die Problematik der Methanolpermeation überwindet, würde eine beträchtliche Leistungssteigerung der DMFC bewirken.

1.3.4 Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)

Die Verwendung einer Säure als Elektrolyt erlaubt der Phosphorsäuren Brennstoffzelle wie schon der Membran-Brennstoffzelle den Einsatz von CO₂-haltigen Reaktionsgasen, da CO₂ nicht mit der Säure reagiert. Die Zellreaktionen entsprechen denen der PEFC. Neben dem eigentlichen Brennstoffzellenstack bilden der Gasprozessor, Wärmetauscher zur Wärmerückgewinnung und Wärmeauskopplung sowie der elektrische Betriebsteil die wichtigsten Systemkomponenten für einen Betrieb mit Erdgas oder Methanol.

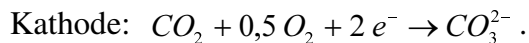
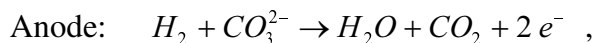
Die PAFC besitzt auf Grund der höheren Arbeitstemperatur von etwa 200 °C eine gegenüber der PEFC deutlich bessere CO-Toleranz. Die geforderte Gasqualität mit einem Kohlenmonoxidgehalt von weniger als etwa 1 vol.-% kann durch einfaches Nachschalten von Shift-Konvertierungsstufen hinter der Reformierstufe erreicht werden. Die Elektroden einer PAFC bestehen aus einem Gewebe von Kohlenstoffasern, auf die Ruß-geträgerter nanodisperser Platinkatalysator aufgebracht wird. Die als Elektrolyt verwendete Phosphorsäure wird nicht wie bei alkalischen Brennstoffzelle als Flüssigkeit durch die Zelle gepumpt, sondern ist als Gel in einer geflechtartigen Matrix aus teflungebundenem Siliziumkarbid fixiert. Bei der PAFC bestehen die Bipolarplatten aus Graphit, in das Gasverteilungs Kanäle eingearbeitet sind.

Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle hat in diversen Feldtests ihre Funktionstauglichkeit bewiesen. Insbesondere sind hier die Entwicklungen bei der amerikanischen Firma ONSI zu nennen, die weltweit über 250 BHKW-Anlagen des Typs

PC25 mit einer Leistung von 200 kW_{el} und 220 kW_{th} verkauft und installiert hat. Allerdings ist eine Weiterentwicklung dieses Brennstoffzellentyps mittlerweile ungewiss, da die Markteinführungsprogramme nicht zu der erforderlichen Kostenreduktion geführt haben.

1.3.5 Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC)

Die Karbonatschmelzen-Brennstoffzelle (MCFC) wird bei ca. 650 °C betrieben und gehört zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Die MCFC integriert Kohlendioxid in die Zellreaktion und ist daher sehr gut geeignet zur Verstromung von kohlenwasserstoffhaltigen Gasen. Bei der MCFC laufen die folgenden Zellreaktionen ab.:



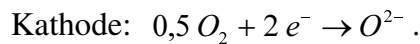
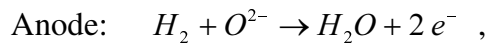
Der Elektrolyt besteht aus schmelzflüssigen Alkalikarbonaten (Li₂CO₃, K₂CO₃), die in einer keramischen Matrix aus LiAlO₂ fixiert werden. Als Elektrodenmaterial wird bei beiden Elektroden Nickel verwendet, d.h. auf Edelmetalle kann verzichtet werden. Das kathodische Nickelmaterial oxidiert beim Anfahren der Zelle zu Nickeloxid NiO. Eine Besonderheit der MCFC ist die Zumischung des CO₂-haltigen Anodenabgases in das Kathoden-Eintrittsgas. Das Kohlendioxid verbindet sich in der kathodischen Reaktion mit Sauerstoff zu Karbonationen (CO₃²⁻), dem Träger der Ladung durch den Elektrolyten.

Die Schwierigkeiten bei der technischen Realisierung liegen besonders bei der Werkstoffauswahl, da die hochkorrosiven Karbonatschmelzen viele Materialien angreifen. Ein weiteres Problem stellt die langsame Auflösung (Degradation) der NiO-Kathode im Elektrolyten dar. Die von der NiO-Kathode abgegebenen Ni-Ionen lösen sich in der Karbonatschmelze und werden in der keramischen Matrix im Bereich der Anode wieder zu metallischem Nickel reduziert. Durch diese Ni-Präzipitate besteht die Gefahr eines Kurzschlusses von der Anode zur Kathode quer durch die Matrix.

International wird die Einsetzbarkeit der MCFC-Technologie in einer Reihe von Projekten in einem Leistungsbereich von einigen hundert kW bis in den MW-Bereich hinein demonstriert. In Europa wurde die Kommerzialisierung von MCFC-Blockheizkraftwerken von der Arbeitsgemeinschaft MCFC (ARGE MCFC) unter der Führung der MTU Friedrichshafen GmbH von 1990 bis 2001 voran getrieben. In diesem Zeitraum arbeitete MTU auf Basis eines Lizenzabkommens intensiv mit der amerikanischen Firma Fuel Cell Energy (vormals Energy Research Corporation) bei der Entwicklung des so genannten HotModules zusammen. Zu Beginn 2003 ging die MCFC-Entwicklungsabteilung der MTU in die MTU CFC Solutions GmbH über, an der sich auch die RWE Fuel Cells GmbH finanziell beteiligt. Bis Ende 2004 wurden weltweit 25 Anlagen vom Typ HotModule gebaut und in Demonstrationsprojekten betrieben.

1.3.6 Oxidkeramische Brennstoffzelle

Auch die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC) gehört zu den Hochtemperatur-Brennstoffzellen. Sie arbeitet im Temperaturbereich zwischen 800 und 1.000 °C. Die Zellreaktionen lauten:



In der SOFC wird eine oxidionenleitende Keramik aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid als fester Elektrolyt eingesetzt. Diese Mischoxid-Keramik zeigt bei Temperaturen oberhalb von 750 °C eine gute O^{2-} -Ionenleitfähigkeit bei gleichzeitiger Gasundurchlässigkeit und vernachlässigbarer Elektronenleitung. Der anodische Katalysator besteht aus Nickel-Zirkonoxid und auf der Kathodenseite werden Mischoxide wie z.B. Lanthan-Strontium-Manganat eingesetzt. Auf Grund des geringen Elektrolytwiderstandes und der durch die hohe Temperatur beschleunigten Zellreaktionen sind bei der SOFC höhere Stromdichten möglich als bei der MCFC.

Weltweit arbeiten eine Reihe von Firmen und Forschungseinrichtungen an der Entwicklung der SOFC-Technologie. Die großtechnische Realisierung als BHKW wird in den nächsten 10 bis 15 Jahren angestrebt. Derzeit werden noch viele grundlegende Fragen, die vor allem die Verarbeitung der keramischen Strukturen betreffen, bearbeitet. Insbesondere das Ausdehnungsverhalten der keramischen und metallischen Materialien muss aufeinander abgestimmt werden, um thermische Spannungen zu minimieren. Es gibt verschiedene Zellkonzepte, wobei besonders zwischen dem Röhrenkonzept und dem Flachzellenkonzept unterschieden wird. Siemens Westinghouse ist bei der SOFC führend und verfolgt sehr intensiv das Röhrenkonzept. Die einzelnen Zellen bestehen aus Röhren mit bis zu 1,5 m Länge bei einem Nenndurchmesser von 2,2 cm, die zu Bündeln zusammengeschaltet werden. Im Inneren der Röhren strömt die Luft und außen der Brennstoff. Das Flachzellenkonzept, das z.B. von Siemens lange Zeit verfolgt wurde, lehnt sich an den planaren Aufbau der anderen Brennstoffzellentypen an, in dem ebene Strukturen in bipolarer Anordnung aufeinandergestapelt werden.

1.4 Brennstoffzellensysteme

Elektrochemische Zellen benötigen, um Strom liefern zu können, eine umfangreiche Infrastruktur, womit eine vollständige Brennstoffzellen-Anlage aus den Komponenten Gasaufbereitung, Gas- und Wärmemanagement, dem Zellstack und dem elektrischen Betriebsteil besteht. In Abbildung 1.6 ist ein solches Gesamtsystem einer Brennstoffzellen-Anlage stark vereinfacht dargestellt. Die Brennstoffzelle ist dabei nur eine von mehreren Kernkomponenten.

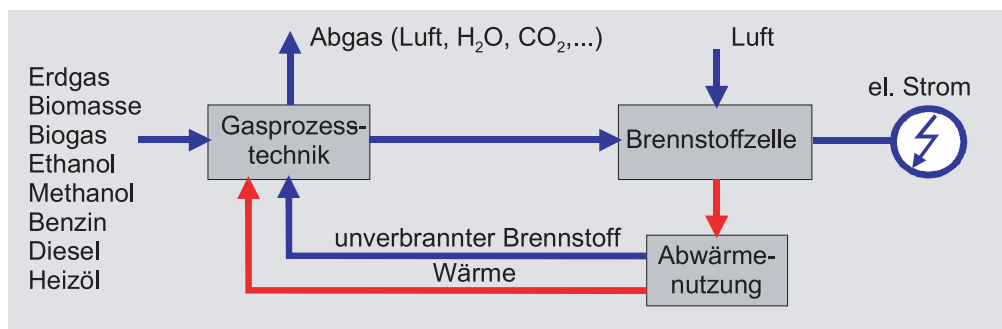


Abb. 1.6: Vereinfachtes Schema eines Brennstoffzellen-Gesamtsystems

Je nach verwendetem Brennstoffzellentyp gibt es unterschiedliche Anforderungen an das Brenngas und dessen Reinheit, so dass auch entsprechend unterschiedliche Anforderungen an die vorgeschaltete Gasprozesstechnik gestellt werden müssen. Während in den Niedertemperaturzellen AFC bzw. PEFC (Ausnahme: DMFC) und auch in einer PAFC nur Wasserstoff für die Stromerzeugung genutzt werden kann, wird in den Hochtemperaturzellen MCFC und SOFC darüber hinaus auch noch CO umgesetzt. Schwefelkomponenten, Halogene, Staub und kondensierende Kohlenwasserstoffe müssen aus dem Brenngasstrom entfernt werden.

Der Einsatz von reinem Wasserstoff als Brenngas für Brennstoffzellen und reinem Sauerstoff als Oxidans ist weder ökonomisch noch technisch einfach zu realisieren, da praktisch kein derartiges Verteilungssystem existiert. Daher werden Brennstoffzellen zum Einen mit Luft als Oxidationsmittel, zum Anderen zumindest für eine gewisse Übergangszeit mit kohlestämmigen Brennstoffen betrieben, die entweder direkt oder nach einer entsprechenden chemischen Umwandlung, z.B. über eine Reformierung, in der Brennstoffzelle umgesetzt werden. Die dafür benötigte endotherme Reaktionswärme wird entweder extern über einen separaten Brenner oder intern aus der Abwärme der Brennstoffzelle bereitgestellt. Für stationäre Anwendungen ist eine Reihe von Brennstoffen prinzipiell geeignet, jedoch werden zurzeit für die dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung in erster Linie Erdgas, Heizöl und Flüssiggas (z.B. Propan) als Energieträger betrachtet. Für portable Anwendungen werden Methanol, Wasserstoff in Metallhydridspeichern oder in Druckbehältern sowie auch Propan/Butan-Gemische eingesetzt.

Nahezu alle für die Wasserstoffherzeugung eingesetzten Energieträger enthalten in gewissen Mengen Schwefel. Viele in den Wasserstoffherzeugungsprozessen eingesetzte Katalysatoren sind jedoch ausgesprochen empfindlich gegen Schwefel oder werden gar irreversibel beschädigt, wie z.B. die häufig in Dampfreformern eingesetzten Ni-Katalysatoren. Daher muss das Erdgas für den Einsatz im Reformier nahezu schwefelfrei sein und eine mehr oder weniger aufwändige Entschwefelungsstufe ist vorzuschalten. Für Kleinsysteme zur Hausversorgung kann dies mit speziellen Aktivkohlefiltern oder Molekularsieben geschehen, bei erdgasbetriebenen Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerken werden oftmals ZnO-Betten eingesetzt, in denen Schwefelwasserstoff zu Wasser und Zinksulfid reagiert. Dazu müssen allerdings mit einem gewissen Aufwand die diversen im Edukt vorkom-

menden Schwefelkomponenten mit Hilfe eines Katalysators und einer Wasserstoffzudosierung zunächst zu Schwefelwasserstoff umgesetzt werden.

Neben der Wasserstoffgewinnung durch Elektrolyse, die im kommerziellen Markt eher eine untergeordnete Rolle spielt, sind hauptsächlich die Verfahren der Dampfreformierung (SR), der Autothermen Reformierung (ATR) sowie der partiellen Oxidation (POX) zur Erzeugung von Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen etabliert. Während bei der Dampfreformierung die endotherme Reaktionswärme durch einen externen, separaten Brenner zugeführt wird, erfolgt die Wärmebereitstellung beim ATR-Prozess und bei der POX intern durch eine partielle Oxidation bzw. eine Verbrennung eines Teils des eingesetzten Brennstoffs. Da sich abhängig von den Reaktionsparametern nach der Wasserstoffherstellungsstufe Konzentrationen an CO bis deutlich über 10 vol.-% einstellen können, wird die sogenannte Shift-Konvertierung nachgeschaltet, um den Kohlenmonoxidanteil zu vermindern und weiteren Wasserstoff zu gewinnen. Danach enthält das wasserstoffreiche Gasgemisch noch einen Kohlenmonoxidanteil von etwa 0,5–1 %.

Insbesondere PEFC reagieren bei Betriebstemperaturen von 60–80 °C empfindlich auf die Anwesenheit von Kohlenmonoxid, lediglich 10 bis 20 ppm sind i.A. zulässig. Für den Einsatz in einer Membran-Brennstoffzelle ist der CO-Gehalt nach der NT-Shiftstufe demnach noch deutlich zu hoch, so dass eine CO-Feinreinigungsstufe notwendig ist. Grundsätzlich sind verschiedene Verfahren der CO-Feinreinigung verfügbar. So sind z.B. die Druckwechseladsorption, Hochtemperaturdiffusion durch Metallmembranen oder die selektive katalytische Oxidation des Kohlenmonoxids an Platin- oder Rutheniumkatalysatoren einsetzbar. Das letztgenannte Verfahren, bei dem eine kleine Menge Luft dem Gasstrom zudosiert wird, wird zurzeit von den meisten Systementwicklern favorisiert. Probleme bereiten hier jedoch die schwierige Reaktionsführung wegen der engen Temperaturgenzen des selektiven Bereichs und die relativ großen Reaktionsvolumina.

Die MCFC und die SOFC arbeiten bei ausreichend hohen Temperaturen, so dass Erdgas sogar in der eigentlichen Brennstoffzelle selbst reformiert werden kann. Dieses sogenannte **Interne Reformieren** vermindert die Notwendigkeit der Zellkühlung und den Aufwand für den externen Reformer. Beim Internen Reformieren unterscheidet man einerseits das **Direkte Interne Reformieren (DIR)**, bei dem die Reformierung an der Anode oder in den Brenngasleitungen der Zellen abläuft. Die benötigte Reaktionswärme und der Wasserdampf entstammen unmittelbar aus der elektrochemischen Reaktion. Ein weiterer Vorteil ist die Verschiebung des thermodynamischen Gleichgewichtes durch den simultanen Wasserstoffverbrauch in der Reformierzone zu niedrigeren Temperaturen. Andererseits spricht man vom **Indirekten Internen Reformieren (IIR)** in einem Bereich in unmittelbarer Nähe der Brennstoffzelle, welches nur die gute Wärmeübertragung aus dem Zellbereich für die Reformierreaktion nutzt.

Brennstoffzellen stehen als neuartige Stromerzeuger im Wettbewerb zu konventionellen Techniken, wie z.B. Dieselgeneratoren oder Gasturbinen. Insbesondere im Leistungsbereich einiger 100 kW hat die Brennstoffzelle Vorteile bezüglich des elektrischen Wirkungsgrades im Vergleich zu den konkurrierenden BHKW-Systemen.

men. Neben den hohen Wirkungsgraden sind die niedrigen Emissionen ein großer Vorteil der Brennstoffzellen. Brennstoffzellen, die mit Wasserstoff betrieben werden, weisen als einziges Reaktionsprodukt Wasserdampf auf. Die äußerst geringen Emissionen der mit Kohlenwasserstoffen (z.B. Erdgas) betriebenen Brennstoffzellen-Anlagen rühren daher letztlich von der vorgeschalteten Gasprozess-technik zur Brenngasaufbereitung (z.B. Brenner für die Erdgasreformierung). Hier sind vor allem die praktisch zu vernachlässigenden NO_x -Emissionen zu nennen, die als wichtigste Komponente bei der Bildung des so genannten Sommer-Smog gelten. Die folgende Tabelle 1-2 zeigt beispielhaft die auf die elektrische Energie bezogenen, gemessenen Abgasemissionen einer phosphorsauren Brennstoffzellen-Anlage ONSI-PC-25, die mit einer Erdgasreformierung betrieben wird, im Vergleich zu anderen modernen Techniken fossil befeuerter Heizkraftwerke [11]. Wegen des hohen elektrischen Wirkungsgrades von etwa 40 % weist die PC-25 auch nur sehr geringe spezifische CO_2 -Emissionen auf, die lediglich von dem GuD-Heizkraftwerk unterboten werden. Diese sind allerdings in einem Leistungsbereich oberhalb von deutlich 100 MW angesiedelt, während die PC-25 bei einer elektrischen Leistung von 200 kW für die dezentralen Wärme- und Stromerzeugung eingesetzt wird. Bei Volllast werden von einer solchen phosphorsauren Brennstoffzellen-Anlage weniger als 5 mg/m^3 an Stickoxiden und weniger als 20 mg/m^3 an Kohlenmonoxid emittiert. Damit werden die Grenzwerte der TA Luft für Blockheizkraftwerke deutlich unterschritten. Als ein weiterer Vorteil ist an dieser Stelle anzumerken, dass Brennstoffzellen-Anlagen im Vergleich zu konventionellen Anlagen so ausgeführt werden können, dass sie prinzipiell sehr leise arbeiten können.

Tab. 1-2 Emissionsvergleich verschiedener fossil befeuerter Heizkraftwerke [11]

Anlagentyp	SO_x	NO_x	CO	C_xH_y	CO_2
alle Werte in g/kWh					
Braunkohle-KW	0,434	0,682	0,186	0,036	992
Steinkohle-KW	0,446	0,700	0,190	0,036	838
GuD-HKW	0,002	0,540	0,240	0,015	410
Gasdieselmotor-HKW	0,002	0,715	1,070	0,358	626
ONSI-PC25-BZ-HKW	0,000	0,008	0,035	0,017	537

1.5 Anwendungspotenzial von Brennstoffzellensystemen

Bei den Brennstoffzellensystemen kann man hauptsächlich drei Einsatzbereiche unterscheiden, die stationäre, die mobile und die portable Anwendung. Im stationären Bereich wird die Brennstoffzellentechnologie zunächst mit der vorhandenen Infrastruktur auskommen können – Erdgas, Biogas und andere Energieträger können genutzt werden. Für die Markteinführung von Brennstoffzellensystemen ergeben sich in den kommenden Jahrzehnten prinzipiell ausgesprochen günstige energiewirtschaftliche Rahmenbedingungen. In Deutschland wird der Erneue-

rungsbedarf bei Kraftwerken bis zum Jahr 2020 auf 30.000 bis 40.000 MW geschätzt, in Europa sogar auf bis zu 300.000 MW. Eine nachhaltige Entwicklung ist nur dann realisierbar, wenn neben der Verbesserung der Wirkungsgrade konventioneller Kraftwerke, dem Ausschöpfen von Energieeinsparpotenzialen auf der Nutzerseite und anderen Maßnahmen auch eine Vielfalt von leistungsfähigen dezentralen Energietechniken z.B. auf Basis von Kraft-Wärme-Kopplung (KWK) zum Einsatz kommt. Daher kann sich der BHKW-Markt kontinuierlich entwickeln, da die dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung in vielen Einzelfällen ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist. Die Einsatzschwerpunkte liegen hier z.B. im Bereich von großen Büro- oder öffentlichen Verwaltungsgebäuden, von Krankenhäusern, Schulen und der Industrie, wobei bevorzugt Erdgas als Brennstoff eingesetzt wird. Brennstoffzellen erweitern die Einsatzmöglichkeiten für die KWK auch auf sehr kleine Leistungsbereiche mit wenigen kW elektrischer Leistung und ermöglichen so eine hohe Brennstoffausnutzung sogar beim Einsatz im Einfamilienhaus. Dabei ist die Brennstoffzelle eine unter mehreren alternativen Techniken zur KWK. Sie wird Anforderungen hinsichtlich Wirtschaftlichkeit und Umweltfreundlichkeit genügen und sich gegen andere Technologien behaupten müssen. Ein wesentlicher Aspekt ist dabei, dass die Brennstoffzelle in einer zukünftig immer stärker auf regenerativen Energiequellen basierenden Weltenergie-wirtschaft ein grundlegendes Element einer Wasserstoffwirtschaft darstellt, womit auch die Perspektive einer umweltfreundlichen Energieversorgung immer näher rückt, bei der dann regenerativ erzeugter Strom zur Wasserstoffgewinnung genutzt wird.

In der allgemeinen Diskussion um die ökologische Belastung durch den Individualverkehr stellt das brennstoffzellenbetriebene Elektroauto eine interessante Alternative dar, an der weltweit von verschiedenen Kraftfahrzeugherstellern intensiv und mit hohem Investitionsaufwand gearbeitet wird. Die führenden Konsortien gruppieren sich um die großen Automobilhersteller, z.B. DaimlerChrysler, Toyota und General Motors. Umfangreiche well-to-wheel Analysen haben zu dem Fazit geführt, dass nur Wasserstoff als Kraftstoff alle Vorteile der Brennstoffzellentechnologie garantieren kann, vorzugsweise bei Erzeugung aus regenerativen Energiequellen. Da für das Brenngas Wasserstoff derzeit noch keine Infrastruktur besteht, wird die erfolgreiche Einführung von Brennstoffzellenfahrzeugen eng mit dem Aufbau der Infrastruktur verknüpft sein. Lediglich für Flottenfahrzeuge ist die Versorgung mit Wasserstoff an wenigen zentral positionierten Tankstellen heute schon möglich.

Die Energieversorgung von Camcordern, Handys, Laptop-Computern und tragbaren Fax- und Kopiergeräten stellt einen gewaltigen Markt dar, der heute hauptsächlich von wiederaufladbaren Batterien bedient wird. Im Bereich der Brennstoffzellen sind daher gegenwärtig Entwicklungen im Gange in das Marktsegment der Hochleistungsbatterien einzudringen. Hintergrund sind u.a. die auf Grund schnellerer Mikroprozessoren und Graphikcontroller sowie größeren und helleren Displays seit Jahren deutlich steigenden Energieanforderungen von portablen Geräten, mit denen die Entwicklung der Batteriekapazität nicht Schritt halten konnte. Der Markt für wiederaufladbare Batterien wird von japanischen Firmen dominiert. Ca.

75 % der Ni-Cd und 99 % der Lithium-Zellen werden in Japan produziert. Das Marktvolumen für wiederaufladbare Lithium-Batterien betrug im Jahr 2004 über 4 Mrd. \$. Lithium-Batterien (Li-Ionen und Li-Polymer-Zellen) substituieren in Handies und Laptops auf Grund ihrer hohen volumetrischen und gravimetrischen Energiedichte zunehmend Ni-Cd und Nickelmetallhydrid (Ni-MH) Batterien. Im Bereich der Laptops werden in Zukunft fast ausschließlich Li-Zellen eingesetzt werden. Vor diesem Hintergrund engagieren sich weltweit Firmen in der Entwicklung von miniaturisierten Direktmethanol-Brennstoffzellen als Batterieersatz. Dieser Technologie wird das Potenzial zugeschrieben, auf Grund der um ein Mehrfaches höheren Energiedichte wesentlich längere Betriebszeiten zu erreichen. Allerdings sind die Forderungen an Kompaktheit und Leistungsdichte für viele Anwendungen nur schwer zu erfüllen. Hybridsysteme könnten in vielen Fällen eine optimale Lösung darstellen. Hinzu kommt, dass ein Nachfüllen innerhalb kürzester Zeit möglich ist und die Direktmethanol-Brennstoffzellen in der Massenfertigung ähnlich preisgünstig hergestellt werden können wie die konkurrierenden Batteriesysteme. Im Bereich des Batterieersatzes tut sich demnach ein hochinteressantes Marktsegment für die Brennstoffzellentechnologie auf. Insbesondere Anwendungen im Freizeitmarkt (Camping, Yachten, etc.) unterliegen nicht dem extremen Preisdruck der Massenapplication im Konsumerbereich und gelten daher als frühe Einstiegsmärkte.

Aktuell werden für alle Anwendungsbereiche und Brennstoffzellensysteme derzeit die Materialoptimierung, die Fertigungstechnologien sowie die Weiterentwicklung der Komponenten für die Systemperipherie (BoP, Balance of Plant) mit dem wichtigen Ziel vorangetrieben, einen sicheren Betrieb mit jeweils ausreichenden Lebensdauern unter den verschiedenen Betriebsbedingungen bei akzeptablen Kosten zu erreichen. Heute zeichnet sich ab, dass Brennstoffzellen kleiner Leistung als Energieversorgung für portable, elektrische Geräte als erste den Markteintritt schaffen werden. Aufgrund der günstigen Kostenstrukturen wird erwartet, dass die Vermarktung von Brennstoffzellen in diesem Leistungsbereich unterhalb von etwa 200 W elektrischer Leistung beginnen wird. Auch hier gibt es zwar noch eine Reihe von technischen und wirtschaftlichen Hürden, doch die scheinen überwindbar zu sein. In den nächsten Jahren sollte daher die Markteinführung gelingen, ausgehend von Nischenmärkten bei portablen Anwendungen, danach im stationären und schließlich auch im mobilen Bereich.

1.6 Literaturverzeichnis

- [1] W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger (Hrsg.): *Handbook of Fuel Cells, Volume 1, Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons Ltd, ISBN 0-471-49926-9, Chichester, England, 2003
- [2] U. Bossel: *The Birth of the Fuel Cell*, European Fuel Cell Forum, ISBN 3-905592-09-6, Oberrohrdorf, Schweiz, 2000
- [3] W. Gajewski: *Die Brennstoffzelle – ein wiederentdecktes Prinzip der Stromerzeugung*, Spektrum der Wissenschaft, Juli 1995

- [4] <http://www.energieportal24.de>
- [5] <http://www.diebrennstoffzelle.de>
- [6] A. J. Appleby, F. R. Foulkes: *Fuel Cell Handbook*, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, USA, 1993
- [7] A. K. Kordesch, G. Simader: *Fuel Cells and Their Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1996
- [8] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 1998
- [9] K. Kinoshita, F. R. McLarnon, E. J. Cairns: *Fuel Cells, A Handbook*, U.S. Department of Energy, DOE/METC--88/6096, 1988
- [10] J. Pawlik, C. Henschel: *Fuel Membrane-Electrode-Assemblies for Reformed Hydrogen Fuel Cells (RHFC)*, 2004 Fuel Cell Seminar, Abstracts, San Antonio, Texas, USA, 2004
- [11] F. A. Brammer, P. Biehle, M. Steiner: *Erfahrungen mit 200-kW-PAFC-Anlagen in Deutschland*, VDI Berichte 1383, S. 83–105, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1998