

Praktikum Energietechnik
Brennstoffzellen

Fakultät für Ingenieurwissenschaften
Lehrstuhl Energietechnik
Prof. Dr. rer. nat. Angelika Heinzl

1 Einführung

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln. Im Gegensatz zu Wärmekraftmaschinen entfällt dabei der verlustbehaftete Zwischenschritt über die Wärmeenergie (bzw. mechanische Energie). Einer Brennstoffzelle werden dazu kontinuierlich gasförmige Brennstoffe und Sauerstoff bzw. Luft zugeführt. Da in einem Brennstoffzellensystem der Brennstoff getrennt von der Leistungseinheit gelagert wird, sind Kapazität (Ah) und Leistung (W) des Systems entkoppelt. Das Anwendungsspektrum von Brennstoffzellen reicht von stationären Anwendungen in der Kraftwerkstechnik über die dezentrale Strom- und Wärmeerzeugung, den Elektroantrieb bis hin zum Batterieersatz. Im Vergleich mit konventionellen Systemen zur Stromerzeugung weisen Brennstoffzellen viele positive Eigenschaften auf. Die wichtigsten Vorteile sind u.a.:

- hohe Wirkungsgrade (unabhängig von der Größe),
- geringe Schadstoffemissionen (bei Betrieb mit Wasserstoff lediglich Wasser),
- geringe Schallemissionen,
- gutes Teillastverhalten (steigende Wirkungsgrade im Teillastbereich),
- modulare Bauweise (geeignet für zentrale und dezentrale Anwendung),
- hohe Flexibilität (Leistung) und Dynamik (Lastwechsel),
- Kraft-Wärme-Kopplung möglich (insbesondere im Hochtemperaturbereich),
- kein mechanischer Verschleiß sowie keine beweglichen Teile.

Neben diesen allgemeinen Eigenschaften weisen alle Brennstoffzellentypen spezifische Eigenschaften auf und sind dementsprechend für unterschiedliche Anwendungsbereiche geeignet. Das Funktionsprinzip basiert dabei immer auf der räumlichen Trennung der Reaktionspartner durch einen Elektrolyten. Auf diese Weise wird die chemische Reaktion so kontrolliert, dass der bei der chemischen Reaktion stattfindende Elektronenaustausch nicht lokal, sondern über einen äußeren Stromkreis abläuft. Die Brennstoffzelle ist dabei Teil dieses Stromkreises. Prinzipiell sind alle Redoxreaktionen, also Reaktionen bei denen ein Elektronenaustausch stattfindet, für die elektrochemische Stromerzeugung geeignet. Der Einsatz von Wasserstoff als Brenngas, bzw. Erdgas welches in einem vorge-schalteten Reformier aufbereitet wird, hat sich auf Grund der guten Reaktivität etabliert. Die Reaktionsgleichung der gesamten Redoxreaktion summiert sich bei allen Brennstoffzellentypen zu:



Die Klassifizierung der verschiedenen Brennstoffzellen geschieht üblicherweise anhand der eingesetzten Elektrolyte sowie der Betriebstemperatur. Der eingesetzte Elektrolyt bestimmt dabei, ob entweder positiv geladene Ionen in Richtung Kathode (Reduktionselektrode) oder negativ geladene Ionen in Richtung Anode (Oxidations-elektrode) diffundieren (s. Abb. 1.1). In Abhängigkeit der Diffusionsrichtung entsteht das Produktwasser dementsprechend anoden-, bzw. kathodenseitig.

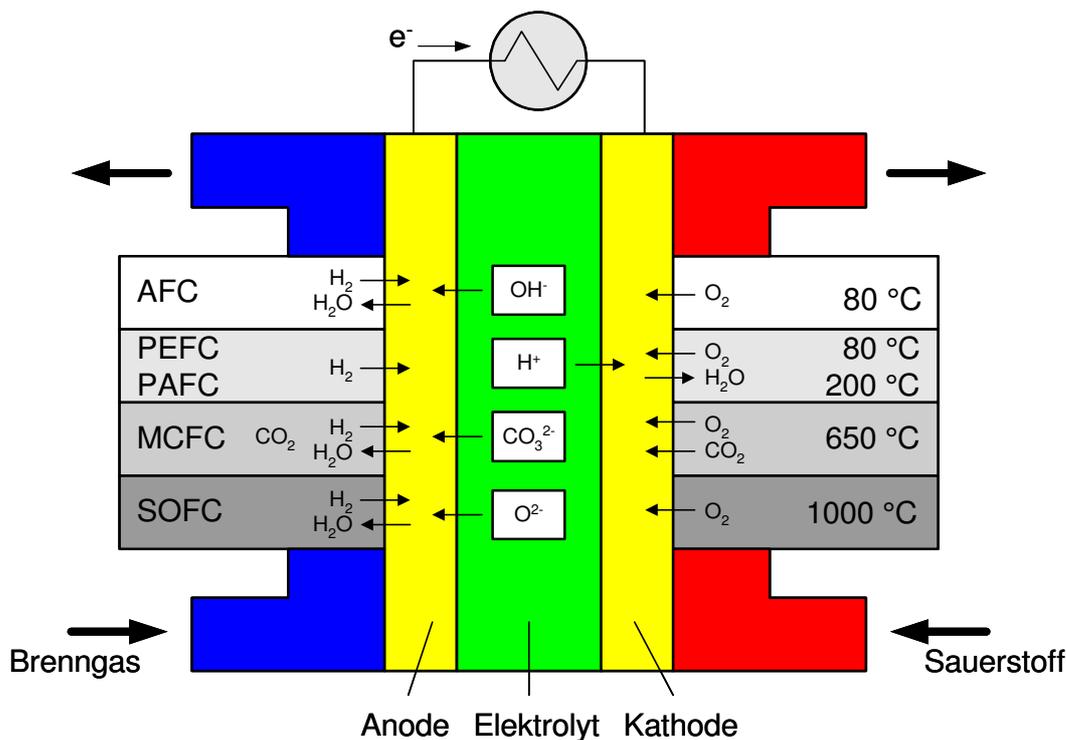


Abb. 1.1: Eigenschaften verschiedener Brennstoffzellentypen

2 PEM-Brennstoffzellen

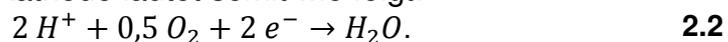
Im Folgenden sollen die Funktionsweise und der Aufbau am Beispiel der im Praktikum eingesetzten Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) dargestellt werden.

2.1 Funktionsprinzip PEMFC

Der elektrochemische Prozess der Energieumwandlung findet in Brennstoffzellen in zwei Reaktionsschritten statt. An der Anode wird der Brennstoff (Wasserstoff) zugeleitet und oxidiert (Elektronenabgabe). Die positiv geladenen Wasserstoffionen (H^+) diffundieren durch eine elektronenundurchlässige, protonenleitende Membran (Elektrolyt) in Richtung Kathode. Die abgegebenen Elektronen (e^-) dagegen werden über einen äußeren Stromkreislauf zur Kathode geleitet. Der Elektronenfluss verursacht einen ihm entgegen gerichteten technischen Strom. Die Reaktionsgleichung der Oxidation an der Anode lautet:



An der Kathode wird das zugeführte Oxidationsmittel (Sauerstoff) durch die Elektronen reduziert. Anschließend bilden die negativ geladenen Sauerstoffionen (O^{2-}) und die positiv geladenen Wasserstoffionen das Endprodukt Wasser (H_2O). Die Reaktionsgleichung an der Kathode lautet somit wie folgt:



Die Reaktionsgleichung der gesamten Redoxreaktion summiert sich zu:



Die Potentialdifferenz zwischen negativer Elektrode (Anode) und positiver Elektrode (Kathode) ist die sogenannte Klemmspannung. Über einen Verbraucher kann die elektrische Leistung (P_{el}) als Produkt der Klemmspannung (U_{bz}) und des Stroms (I_{bz}) abgegriffen werden:

$$P_{el} = U_{bz} * I_{bz}. \quad 2.4$$

2.2 Aufbau PEMFC

Der grundlegende Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer Anode und einer Kathode, die durch einen Elektrolyten (PE-Membran) voneinander getrennt werden (s. Abb. 2.1). Der Elektrolyt ist beidseitig (anoden- & kathodenseitig) mit Katalysatormaterial (z.B. Platin, Palladium) beschichtet. Diese Anordnung wird auch als MEA (Membrane Electrode Assembly) bezeichnet. Auf die beiden Katalysatorschichten folgt jeweils eine Gasdiffusionschicht (GDL = gas diffusion layer). Abgeschlossen wird die Brennstoffzelle durch zwei Bipolarplatten.

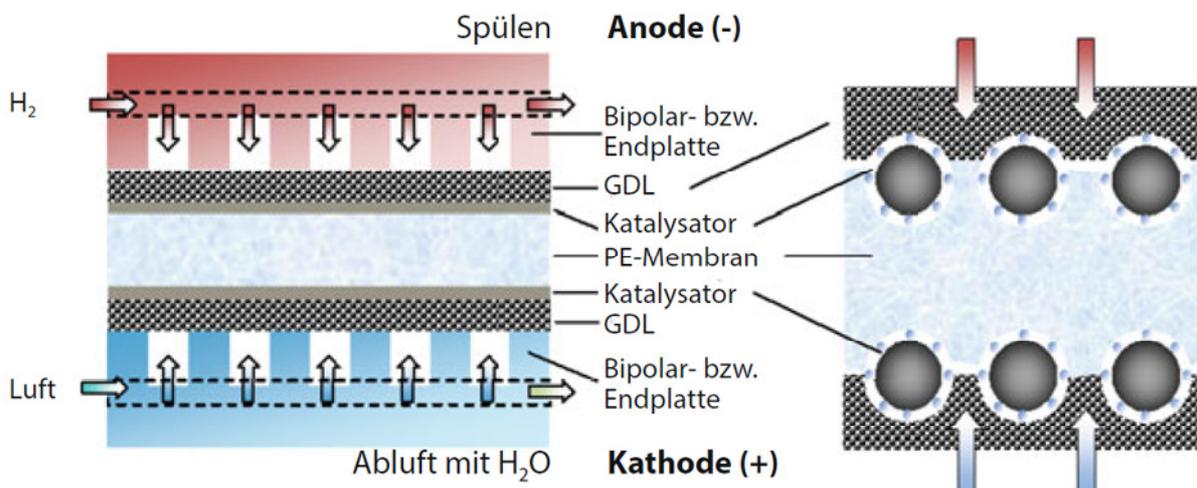


Abb. 2.1: Schematischer Aufbau einer PEM-Brennstoffzelle¹

Der Elektrolyt trennt die beiden Reaktionsräume mit den entsprechenden Reaktanden voneinander ab, ist dabei aber gleichzeitig durchlässig für H^+ -Ionen. Die anoden- und kathodenseitige Katalysatorschicht dient dazu, die Aktivierungsenergie der elektrochemischen Reaktionen herabzusetzen. Die Gasdiffusionsschicht stellt sowohl den elektrischen und thermischen Kontakt mit den äußeren Bipolarplatten sicher, dient aber gleichzeitig auch der gleichmäßigen Verteilung der heranströmenden Gase (z.B. Wasserstoff an der Anode und Sauerstoff an der Kathode) sowie dem Zu- und Abtransport von Wasser zur Membranbefeuchtung (Wassermanagement). Zusammen mit den Bipolarplatten bilden die GDL sogenannte Gasverteilerstrukturen, die eine optimale Verteilung der Gase ermöglichen sollen. Die Gasverteilerstrukturen stellen nicht nur den Transport der Gase hin zu den Gasdiffusionselektroden sicher, sondern gewährleisten auch den elektrischen Kontakt zwischen den einzelnen Zellen und müssen daher eine hohe elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Eine zusätzliche Funktion ist der Abtransport von Wärme durch entsprechende Kühlkanäle.

¹ J. Lehmann, T. Luschtinetz: Wasserstoff und Brennstoffzellen, Springer-Verlag, 2014

Die Bipolarplatten bestehen üblicherweise aus einem metallischen Werkstoff (z.B. Titan) oder aus Graphit oder Kohlenstoff-Compositmaterialien. In die Bipolarplatten werden Kanäle reingefräst (flow fields), die das Gas gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche verteilen sollen. Die GDL hingegen werden zumeist aus Kohlen-Fasersubstrat, welches mit carbonisiertem Kunststoffhartz verstärkt wird, gefertigt. Zur Stromabnahme muss eine möglichst große Kontaktfläche zwischen Elektrode und der gesamten Gasverteilerstruktur hergestellt werden, denn Gasdiffusionselektroden besitzen aufgrund ihrer porösen Struktur und der geringen Dicke in der Regel schlechte Querleitfähigkeit. Die komplizierte Struktur und Funktionsweise der Gasdiffusionselektrode, die den Brennstoffzellenbetrieb erst ermöglicht, aber gleichzeitig auch eine schwierige Handhabbarkeit mit sich bringt, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

2.3 Die Gasdiffusionselektrode

Der Brennstoffzellenbetrieb benötigt an beiden Elektroden jeweils eine große aktive Oberfläche, um Überspannungen und damit Spannungsverluste (vgl. Kap. 4) zu minimieren. Eine solche große aktive Oberfläche entspricht prinzipiell einer ausgedehnten Dreiphasenzone (fest, flüssig, gasförmig) im Elektrodeninneren. Abb. 2.2 zeigt die idealisierte Struktur einer Gasdiffusionselektrode mit ausgedehnter Dreiphasenzone. Hierfür ist eine hohe spezifische Oberfläche des eingesetzten Katalysatormaterials erforderlich. Weiterhin muss die gesamte Oberfläche des Katalysatormaterials elektrisch kontaktiert und mit Elektrolyt und Gas in Kontakt sein.

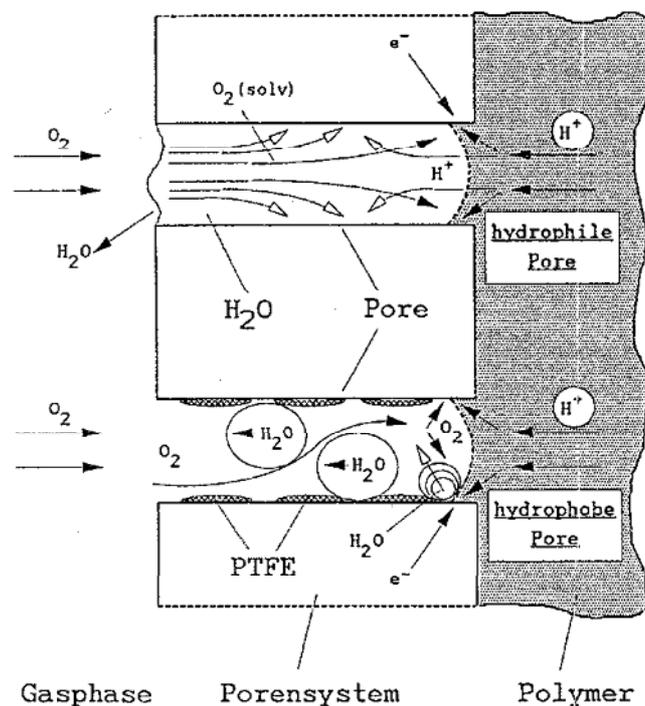


Abb. 2.2: Idealisierte Struktur einer Gasdiffusionselektrode (PEMFC)

Die Elektrode muss im Inneren von poröser Struktur sein, um eine ausreichende Gaszufuhr und Wasserabfuhr gewährleisten zu können. In dieser porösen Struktur muss der Stofftransport zu bzw. von den Dreiphasenzonen möglichst ungehemmt ablaufen können. Eine Dreiphasenzone enthält somit den Katalysator und den Elektrolyten (beide fest), die gasförmigen Reaktanden und Wasser (flüssig). Zum Betrieb einer Elektrode ist neben der katalytischen Aktivität gleichzeitig elektrischer

und ionischer Kontakt sowie Gaskontakt erforderlich. Die Vorgänge innerhalb der komplizierten Struktur der Gasdiffusionselektrode sind so verwickelt, dass bis heute kein vollständiges Modell zu ihrer Beschreibung existiert. Man ist u.a. auf empirische Zusammenhänge angewiesen.

2.4 Der Zellstack

Die Brennstoffzellen werden zu einem Zellstack zusammengeschaltet, indem man die einzelnen Zellen in Sandwich-Bauweise übereinander schichtet und bspw. durch Bipolarplatten verbindet (s. Abb. 2.3). Durch das äußere Metallgehäuse wird die Anordnung zusammengepresst, damit ein ausreichender elektrischer Kontakt zwischen Elektrolytmatrix und Elektroden gewährleistet wird.

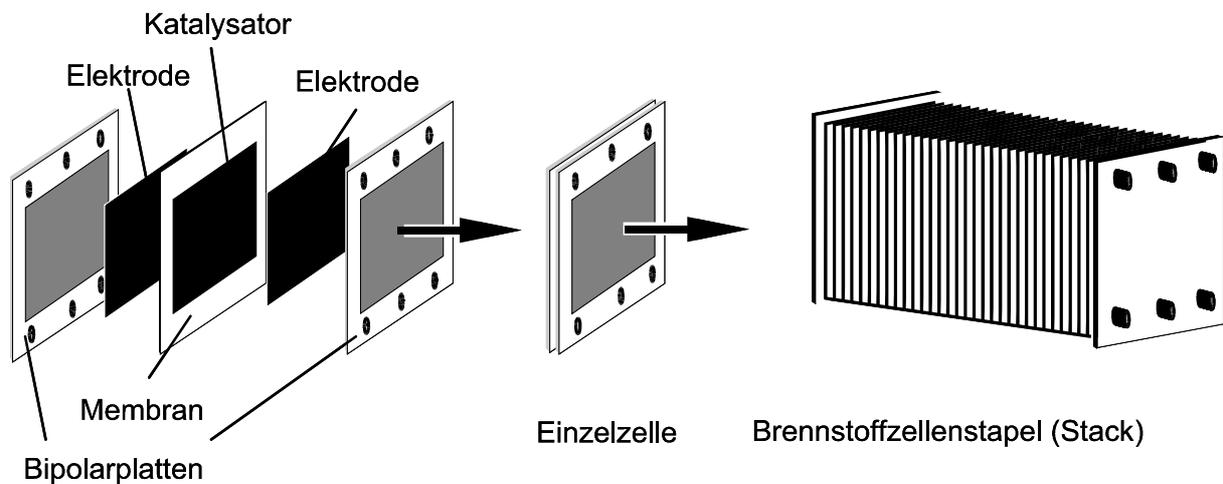


Abb. 2.3: Schematische Darstellung eines Brennstoffzellenstacks

Die Gase werden auf die Gaskanäle der Einzelzellen verteilt und nach dem Durchströmen des Zellstacks wieder zusammengeführt. Üblicherweise führt man das Brenngas und die Verbrennungsluft im Kreuzstrom, weil so der einfachste Stackaufbau möglich ist. Die Zelleinheiten werden gasseitig parallel und spannungsseitig in Serie geschaltet.

2.5 Das Brennstoffzellen-System

Allgemein besteht eine Anlage zur Energiewandlung mit Brennstoffzellen aus vier Komponenten: Gasprozesssystem, Energieumwandlung, elektrisches System, Systemtechnik (s. Abb. 2.4). Der Wechselrichter, der den in der Zelle entstehenden Gleichstrom in den Netzwechselstrom umwandelt, ist ein universelles elektronisches Bauteil und wird den Stacks einfach nachgeschaltet.

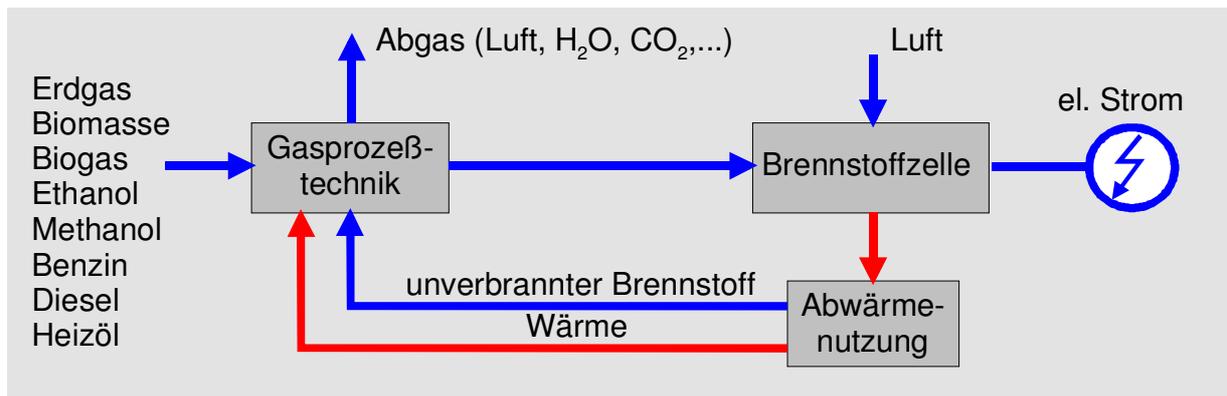


Abb. 2.4: Vereinfachtes Schema eines Brennstoffzellen-Systems

Die anderen Teilbereiche können jedoch für die verschiedenen Brennstoffzellentypen sehr unterschiedliches Ausmaß haben. Während für die alkalische Zelle nur durch aufwändige Verfahren zu gewinnende Reinstgase Verwendung finden, besteht für die Hochtemperaturbrennstoffzellen wie MCFC und SOFC die Möglichkeit, das eingesetzte Erd- bzw. Kohlegas intern zu reformieren. Peripheriegeräte zum Reformieren des eingesetzten Brenngases zu Wasserstoff entfallen und die Anlage erhält einen vergleichsweise einfachen Aufbau. Jedoch müssen entsprechende Katalysatoren in den Elektrodenraum eingebracht werden (meist Nickelverbindungen für die Reformierung und Kupfer für die weitere Umsetzung des Kohlenmonoxids).

Die Energieumwandlung schließt neben dem Brennstoffzellenstapel die gesamte Weiterverwendung der austretenden Gase (z.B. durch katalytische Nachverbrennung) ein. Auch hier gibt es große Unterschiede aufgrund der Zelleigenschaften. Bei Hochtemperaturzellen bietet sich eine Kraft-Wärme-Kopplung oder Prozessdampferzeugung an, während die Abwärme von alkalischen Zellen oder der (Niedertemperatur-) PEMFC, die bei einer Temperatur von ca. 80° C liegt, zur Brauchwassererwärmung verwandt werden kann.

3 Betrieb PEM-Brennstoffzellen

Die PEMFC arbeitet mit Wasserstoff oder mit kohlenstoffdioxidhaltigem Reformatgas als Brennstoff und kann kathodenseitig mit Luft betrieben werden. Die Vorteile der PEMFC sind insbesondere die unkomplizierte Handhabung des Festelektrolyten (PE-Membran), das geringe Gewicht und die hohe Leistungsdichte aufgrund der guten Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten. Ein großer Nachteil ist allerdings die Anfälligkeit gegenüber Kohlenstoffmonooxid (CO), welche eine hohe Reinheit des Brenngases voraussetzt. Das Kohlenstoffmonooxid wird am anodischen Edelmetallkatalysator (Platin) absorbiert und deaktiviert diesen nach kurzer Zeit. Für die Reformierung, d.h. die Umwandlung von Kohlenwasserstoffen unter Zusatz von Wasser zu Wasserstoff und Kohlendioxid, wird ein externer, vorgeschalteter Prozessschritt benötigt. Dieser beinhaltet auch die anschließende Reinigung des Reformatgases von Kohlenstoffmonooxid (CO).

Eine weitere Schwierigkeit beim Betrieb der PEM-Brennstoffzelle ist das sogenannte Wassermanagement. Die Membran ist nur im feuchten Zustand protonenleitfähig, sodass ständig Wasser in der Zelle verbleiben muss. Andererseits muss eine Flutung der Kathode mit Reaktionswasser verhindert werden. Der Betrieb der Zelle

kommt in beiden Fällen (Austrocknen und Überfluten) zum Erliegen. Durch die Entwicklung von Hochtemperatur-PEMFC (Betriebstemperatur zwischen 120 und 200°C) konnte gegenüber den Niedertemperatur-PEMFC (Betriebstemperatur zwischen 60 bis 80°C) die CO-Toleranz gesteigert und gleichzeitig das aufwendige Wassermanagement zur Befeuchtung der Membran stark vereinfacht werden.

3.1 Wassermanagement

Der spezifische Widerstand der Membran ist stark vom Wassergehalt und der Temperatur abhängig. Der Wassergehalt der Membran im Brennstoffzellenbetrieb ist wiederum vom Betriebszustand der Zelle abhängig. Faktoren wie die Stromdichte, die Wassertransporteffekte und die Feuchte der Gase beeinflussen den lokalen Wassergehalt der Membran. Die unterschiedlichen Wassertransportvorgänge innerhalb der Membran werden in Abb. 3.1 dargestellt. Die durch die Membran wandernden Protonen schleppen in ihrer Hydrathülle Wassermoleküle mit zur Kathode. Durch diesen elektroosmotischen Wassertransport (x_{Hydr}) verringert sich der Wassergehalt des Elektrolyten auf der Anodenseite (Wasserstoff) und erhöht sich auf der Kathodenseite (Sauerstoff bzw. Luft). Der Wasser-Gradient im Elektrolyten wird zusätzlich durch das kathodenseitig entstehende Reaktionswasser vergrößert und verursacht eine ständige Rückdiffusion des Wassers (x_{Diff}). Durch einen kathodenseitig erhöhten Gasdruck kann die Rückdiffusion des Wassers unterstützt werden. Diesen Effekt nennt man hydraulische Permeation (x_{Perm}). Das effektiv durch die Membran transportierte Wasser (x_{eff}) muss der Anode zur Aufrecht-erhaltung des Wassergehalts und der Leitfähigkeit der Membran zugeführt werden. Dies kann z.B. durch die Befeuchtung des Wasserstoffs geschehen.

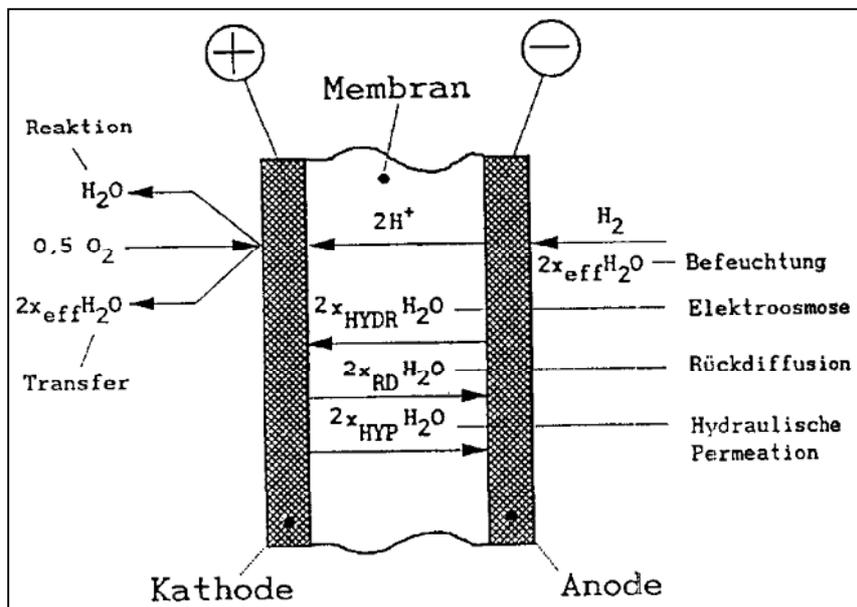


Abb. 3.1: Wassertransportvorgänge im Elektrolyten einer PEMFC

3.2 Wasserstoffumsatz

In Abhängigkeit des Zelltyps oder der Zellgeometrie sind viele Brennstoffzellen nicht in der Lage, den zugeführten Wasserstoff vollständig umzusetzen und müssen aus diesem Grunde mit einem Überschuss betrieben werden. Deswegen sind bei diesen Brennstoffzellen die Gasauslässe der Zelle offen (*open end*), damit nicht umge-

setzter Wasserstoff die Zellen verlassen kann. Aus Gründen der Effizienz ist es sinnvoll, den Wasserstoff, der von der Brennstoffzelle nicht umgewandelt werden kann, nach dem Verlassen der Brennstoffzelle anderen Anwendungen innerhalb des Systems zuzuführen. Beispielsweise kann mit dem überschüssigen Wasserstoff ein Brenner zur Wasserstoffproduktion oder zu anderen Heizzwecken betrieben werden (vgl. Abschnitt 2.6). Bei geschlossenen Gasauslässen und quasi-vollständigem Umsatz spricht man vom *dead end-Betrieb*. Jedoch ist es auch bei diesen Zellen meist notwendig, die Gasauslässe zumindest kurzzeitig zu öffnen, um zu verhindern, dass sich sammelndes Wasser die Gasverteilerstruktur flutet und somit die Reaktion zum Erliegen kommt. Dieser Vorgang wird meist mit einem Magnetventil realisiert, das in zeitlichem Abstand geöffnet wird, damit das Wasser ausgetrieben werden kann (*purgen*).

3.3 Luftverhältnis λ

Der als Reaktionspartner vorgesehene Sauerstoff wird wie in vielen Brennstoffzellenanwendungen der Umgebungsluft entnommen. Die Berechnung des Luftvolumenstromes ergibt sich unter der Annahme idealer Gase direkt aus dem Wasserstoffstrom und der Zusammensetzung der Luft $x_{O_2}^{Luft}$:

$$\dot{V}_{Luft}^{ein} = \lambda \cdot \dot{V}_{Luft}^{stö} = \lambda \cdot \frac{\dot{V}_{O_2}^{stö}}{x_{O_2}^{Luft}} = \lambda \cdot \frac{\dot{V}_{H_2}^{ein}}{2 \cdot x_{O_2}^{Luft}} \quad 3.1$$

In obiger Gleichung stellt λ das Verhältnis der zugeführten Luft zur für die stöchiometrische Umsetzung des zugeführten Wasserstoffstroms notwendigen Luft dar. Es ist ebenfalls möglich, das Luftverhältnis auf den tatsächlich umgesetzten Wasserstoffstrom zu beziehen. Jedoch ist von vorneherein nicht bekannt, in welchem Maße der zugeführte Wasserstoff tatsächlich umgesetzt wird. Das Luftverhältnis stellt eine wichtige Einflussgröße auf das Betriebsverhalten einer Brennstoffzelle und auf die Auslegung der Peripherie eines Brennstoffzellensystems dar.

4 Thermodynamische Grundlagen

An den beiden Elektroden von Brennstoffzellen läuft unabhängig vom Typ stets die gleiche *Bruttoreaktion* als sogenannte *kalte Verbrennung* ab (vgl. Formel 1.1). Die Teilreaktionen an Anode und Kathode sind von Typ zu Typ unterschiedlich und beruhen auf der chemischen Beschaffenheit des Elektrolyten (vgl. Abb. 1.1). Die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie wird über eine elektrochemische Reaktion direkt in elektrische Energie umgewandelt. Die maximal zu gewinnende Arbeit entspricht dabei der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ der Zellreaktion:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S. \quad 4.1$$

Bei reversiblen Betrieb ist die höchste erreichbare Spannung durch die freie Enthalpie gegeben und wird mit der folgenden Beziehung berechnet:

$$U_{rev} = -\frac{\Delta_R G}{zF}. \quad 4.2$$

Hierbei bedeuten:

- U_{rev} elektrische Potentialdifferenz (Spannung zwischen den Elektroden) [V],
- ΔG freie Enthalpie der Reaktion [kJ mol^{-1}],
- z Zahl der in der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen,
- F Faraday-Konstante [$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$].

Im Gegensatz zur reversiblen Zellspannung bezieht sich die thermoneutrale Zellspannung nicht auf die freie Enthalpie $\Delta_R G^0$, sondern auf die Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^0$ bei Standardbedingungen:

$$U_{th} = -\frac{\Delta_R H}{zF}. \quad 4.3$$

Unter Standardbedingungen ($T = 298,15 \text{ K}$, Aktivität aller Spezies = 1) beträgt die reversible Zellspannung $U_{rev,o} = 1.23 \text{ V}$ ($U_{rev,u} = 1.18 \text{ V}$) und die thermoneutrale Zellspannung $U_{th,o} = 1.48 \text{ V}$ ($U_{th,u} = 1.25$). Hierbei geben die Indizes (o, u) an, ob sich die Werte auf die jeweils oberen oder unteren Reaktionsenthalpien ($\Delta_R G$, $\Delta_R H$) beziehen.

Der Zahlenwert für die elektrische Potentialdifferenz ist jedoch nicht immer konstant, sondern variiert in Abhängigkeit von Druck und Temperatur entsprechend der Abhängigkeit der freien Enthalpie ΔG von diesen Größen. In Formeln ausgedrückt lautet die Temperaturabhängigkeit:

$$\left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_R S}{zF} < 0 \quad 4.4$$

und die Druckabhängigkeit:

$$\left(\frac{\partial U_{rev}}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{zF} \left(\frac{\partial \Delta_R G}{\partial p}\right)_T = -\frac{\Delta_R V}{zF} > 0. \quad 4.5$$

Dementsprechend ist die Temperaturabhängigkeit durch die Entropieänderung bei der Reaktion $\Delta_R S$ gegeben und die Druckabhängigkeit durch die Volumenänderung bei der Reaktion $\Delta_R V$. Die gasförmigen Komponenten können bei niedrigen Drücken als ideale Gase behandelt werden. Die gesamte Abhängigkeit der elektrischen Potentialdifferenz U_{rev} von Druck, Temperatur und Zusammensetzung kann in diesem Fall mit der NERNST-Gleichung unter Verwendung der Aktivitäten der reagierenden Spezies beschrieben werden:

$$U_{rev}(T, a) = U_{rev}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left[\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{0.5}} \right] + \frac{1}{zF} \int_{298}^T \Delta_R S dT. \quad 4.6$$

Hierbei bedeuten:

- R allgemeine Gaskonstante [$8.314 \text{ J grad}^{-1} \text{ mol}^{-1}$],

T absolute Temperatur [K],
 a_i Aktivitäten der an der Reaktion beteiligten Spezies.

Aus der Gleichung geht hervor, dass die thermodynamische Gleichgewichtsspannung mit steigender Temperatur sinkt und mit steigendem Druck zunimmt (s. Abb. 4.1). Bei Betrieb der Zelle mit Luft anstelle von reinem Sauerstoff sind auf Grund des niedrigeren Sauerstoffpartialdrucks ebenfalls niedrigere Gleichgewichtsspannungen zu erwarten.

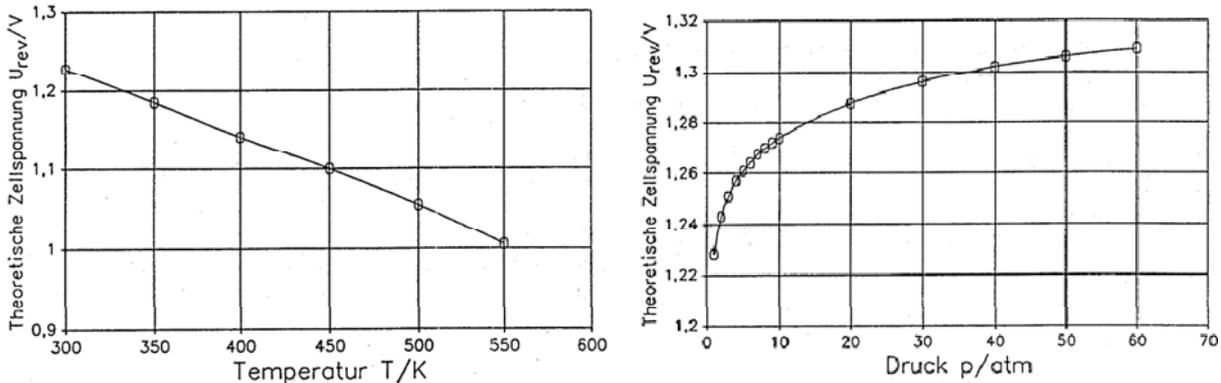


Abb. 4.1: Abhängigkeit der reversiblen Zellspannung von Temperatur & Druck

Den maximalen (idealen) Wirkungsgrad, der bei reversiblen Betrieb der Zelleinheit möglich ist, erhält man, wenn man die reversible Zellspannung bzw. die Änderung der freien Enthalpie auf die Änderung der Reaktionsenthalpie bezieht:

$$\eta_{U,\max} = \frac{\Delta_R G}{\Delta_R H^0} = \frac{-U_{\text{rev}} zF}{\Delta_R H^0} \quad 4.7$$

Bei Standardbedingungen beträgt der maximale Wirkungsgrad $\eta_{U,\max} = 0,83$. Der Differenzbetrag zwischen der freien Reaktionsenthalpie und der Reaktionsenthalpie ist die Reaktionsentropie. Sie wird als Wärme abgegeben und ist mit der sogenannten reversiblen Überspannung ΔU_{rev} verknüpft:

$$\Delta U_{\text{rev}} = \frac{-T\Delta_R S}{zF} \quad 4.8$$

Die bisherigen Betrachtungen sind fast ausschließlich auf reversible Systeme bezogen. In real arbeitenden Brennstoffzellen liegt allerdings selbst bei geringen Stromdichten keine Reversibilität der Zellreaktionen mehr vor und bei weiterer Belastung der Zelle durch höhere Stromdichten sinkt der Wert der Zellspannung zunehmend ab. Bei zahlreichen Elektrodenreaktionen wie z.B. der Sauerstoff-reduktion und der Sauerstoffentwicklung liegt bereits das Ruhepotential tiefer als das reversible Elektrodenpotential. Die charakteristischen Strom-Spannungs-Kennlinien von Brennstoffzellen sowie die dafür typischen Verlustmechanismen werden im folgenden Abschnitt näher diskutiert.

5 Kinetik

Wird einer Brennstoffzelle Strom entnommen, so weicht die Klemmenspannung genau wie bei Batteriesystemen von der Ruhespannung ab. Die Ursache hierfür liegt im Auftreten von sog. Überspannungen (Polarisationen) an den Elektroden, d.h. Spannungsverlusten relativ zum Ruhepotential der jeweiligen Elektrode. In diesem Zusammenhang ist es wichtig festzustellen, dass sich die Strom-Spannungs-Charakteristik einer Brennstoffzelle aus den Strom-Potential-Kurven der Einzel-elektroden (Anode und Kathode) und dem Spannungsabfall am Elektrolytwiderstand zusammensetzt. Hierbei zeigt sich ein grundsätzliches Problem: Die Spannungs-differenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, das sog. Absolutpotential ist unbekannt und Messungen prinzipiell nicht zugänglich. Spricht man dennoch von Einzel-spannungen, die oft auch als Gleichgewichtselektrodenpotentiale bezeichnet werden, so meint man immer Zellspannungen, die gegen eine Hilfs- / Bezugs elektrode gemessen werden. Bezugsgröße für alle Elektroden spannungen ist die Normal-Wasserstoffelektrode, deren Einzelspannung durch internationale Konvention gleich Null gesetzt wird. Im Folgenden werden zusätzlich zur *reversiblen Spannungsdifferenz* (vgl. Kap. 3) drei weitere Verlustmechanismen (Überspannungen) von Brennstoff-zellen beschrieben:

1. Durchtrittsüberspannung,
2. Konzentrationsüberspannung,
3. Ohm'sche Überspannung.

5.1 Durchtrittsüberspannung

Die Durchtrittsüberspannung η_D einer Elektrode beruht auf der endlichen Geschwindigkeit des Ladungsdurchtritts der Elektronen durch die Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt (d.h. Elektronenleiter / Ionenleiter). Die Durchtritts-geschwindigkeit hängt sowohl von den an der Durchtrittsreaktion beteiligten Spezies, vom Elektrolyten als auch von den Elektrokatalysatoren (z.B. Edelmetallen) ab. Zwischen Stromdichte und Durchtrittsüberspannung besteht eine exponentielle Beziehung, die durch die BUTLER-VOLMER-Gleichung beschrieben wird. Sie lautet für jede Einzelelektrode:

$$i = i_+ - |i_-| = i_0 \left(\exp \left[\frac{\alpha z F}{RT} \eta_D \right] - \exp \left[- \frac{(1 - \alpha) z F}{RT} \eta_D \right] \right). \quad 5.1$$

Hierbei bedeuten:

i	Stromdichte [A cm^{-2}]
i_0	Austauschstromdichte [A cm^{-2}]
i_+	anodische Teilstromdichte der Elektrode [A cm^{-2}]
i_-	kathodische Teilstromdichte der Elektrode [A cm^{-2}]
α	ein Symmetriefaktor, der angibt, in welchem Bereich der HELMHOLTZ'schen Doppelschicht der zu aktivierende Übergangszustand der Reaktion entsteht
z	Zahl der in der Elektrodenreaktion übertragenen Elektronen
F	Faraday-Konstante [$F = 96487 \text{ C mol}^{-1}$]
η_D	Durchtrittsüberspannung [V].

An der Phasengrenze Elektrode / Elektrolyt herrscht ein dynamisches Gleichgewicht, d.h. auch im Gleichgewichtszustand ($\eta_D = 0$) wird die Phasengrenze ständig von

Ladungsträgern in beiden Richtungen überschritten, obwohl nach außen kein Strom durch die Elektrode fließt. Der für $\eta_D = 0$ in beide Richtungen gleich große Strom wird als Austauschstromdichte i_0 bezeichnet und ist somit ein Maß für die Geschwindigkeit, mit der das Gleichgewicht eingestellt wird. Die Austauschstromdichte bestimmt zusammen mit dem Faktor $\alpha z F / RT$ die Höhe der Durchtrittsüberspannung.

In elektrochemischen Systemen variiert die Größenordnung der Austauschstromdichte in einem weiten Bereich von Bruchteilen von $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (z.B. Sauerstoff-reduktion) bis zu einigen A/cm^2 (z.B. Reduktion von Silberionen zu Silber). Verglichen mit der Sauerstoffreduktion liegen die Austauschstromdichten der Wasserstoffoxidation um 3 bis 4 Größenordnungen höher (mA-Bereich). Im Gegensatz zur Konzentrationsüberspannung ist die Durchtrittsüberspannung eine für die jeweilige Elektrodenreaktion (Elektrokatalysator, Elektrolyt, Temperatur) charakteristische Größe, die auch durch optimiertes Elektrodendesign nicht verringert werden kann.

5.2 Die Konzentrationsüberspannung

An den Elektrodenoberflächen finden die elektrochemischen Reaktionen statt. Durch die Umwandlung sinkt die Konzentration der Edukte in der Nähe der Elektrodenoberfläche ab. Damit die Reaktion nicht zum Erliegen kommt, müssen die Edukte durch Diffusion nachgeliefert werden. Gleichzeitig steigt die Konzentration der Reaktionsprodukte an, welche abtransportiert werden müssen. Diese Stofftransportvorgänge, die in unmittelbarer Nähe der Elektrode ausschließlich über Diffusion erfolgen, werden im Allgemeinen durch das 1. FICK'sche Gesetz beschrieben. In eindimensionalen Systemen und unter der Voraussetzung eines linearen Konzentrationsabfalls, vereinfacht sich dieses für eine Komponente auf den Ausdruck:

$$\dot{n} = D \frac{(c_0 - c_s)}{\delta}. \quad 5.2$$

Hierbei bedeuten:

c_0	ungestörte Konzentration [mol dm^{-3}],
c_s	Oberflächenkonzentration [mol dm^{-3}],
D	Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$],
δ	Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht [cm],
\dot{n}_i	Mengenstrom der Spezies i [mol s^{-1}].

Durch den Stofftransport im Elektrolyten und den Elektronentransport in den elektrischen Leitern werden bei Stromfluss jeweils gleich große Ladungsmengen transportiert. Der Stoffumsatz in der Brennstoffzelle berechnet sich demnach wie folgt:

$$\dot{n} = \frac{i \cdot A}{zF}. \quad 5.3$$

Eingesetzt in die vorhergehende Gleichung, ergibt sich daraus:

$$i = zFD \frac{(c_0 - c_s)}{\delta}. \quad 5.4$$

Die maximale Stromdichte, mit der eine Brennstoffzelle belastet werden kann, ist dann erreicht, wenn die Reaktion an der Oberfläche der Elektrode im Vergleich zum

Stofftransport so schnell ist, dass die Konzentration an der Elektrodenoberfläche c_s auf Null absinkt. Man erhält für die so genannte Grenzstromdichte i_L den folgenden Ausdruck:

$$i_L = zFD \frac{c_0}{\delta}. \quad 5.5$$

Die Konzentrationsüberspannung, i.e. der durch den Stofftransport verursachte Spannungsabfall, berechnet sich aus der Differenz des konzentrationsabhängigen elektrochemischen Potentials innerhalb des Elektrolyten:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln c_0, \quad 5.6$$

und an der Elektrodenoberfläche:

$$E_s = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln c_s. \quad 5.7$$

Für die Konzentrationsüberspannung ergibt sich nun:

$$\eta_{\text{Konz}} = E - E_s = \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_s}{c_0}. \quad 5.8$$

bzw. nach Einsetzen der vereinfachten Form des 1. FICK'schen Gesetzes

$$\eta_{\text{Konz}} = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i\delta}{zFDc_0} \right). \quad 5.9$$

5.3 Die Ohm'sche Überspannung

Die Ohm'schen Verluste in der Zelle treten aufgrund der Transportwiderstände beim Ionentransport durch den Elektrolyten und beim Elektronentransport durch das Elektrodenmaterial sowie der Stromverteilerstruktur und der Stromableiter auf. Zur Beschreibung der Ohm'schen Überspannung gilt die Definitionsgleichung:

$$\eta_{\text{Ohm}} = iR_{\text{Ohm}}. \quad 5.10$$

In dieser Gleichung ist i die Stromdichte und R_{Ohm} der Gesamtwiderstand der Zelle, der sich aus elektronischem, ionischem und Kontaktwiderständen zusammensetzt.

6 Leistungs-Charakteristika

Mit diesen Kenntnissen über die Thermodynamik und die Kinetik in Brennstoffzellen können nun die leistungsbezogenen Kennzahlen von Brennstoffzellen diskutiert werden.

6.1 Die Strom-Spannungs-Kurve

Zur Charakterisierung von Brennstoffzellen werden üblicherweise so genannte Strom-Spannungs-Kurven betrachtet. Dabei wird, wie in Abb. 6.1 dargestellt, die Spannung gegenüber der Stromdichte aufgetragen. Die Kurve hat immer den dargestellten typischen Verlauf. Sie beginnt bei einer Spannung U^0 im unbelasteten Zustand. Die Spannung U^0 liegt unter der reversiblen Zellspannung U_{rev} , da schon im Ruhezustand irreversible Prozesse ablaufen. Aufgrund der Durchtritts-überspannung sinkt die Spannung bei niedriger Belastung relativ stark ab und durchläuft dann einen schwach abfallenden linearen Bereich. In diesem Bereich wird der Zellbetrieb durch die Ohm'sche Überspannung dominiert. Die Konzentrationsüberspannung limitiert dann die maximale Stromdichte der Brennstoffzelle. Die Spannung fällt stark ab, um die Elektroden mit Reaktanden zu versorgen und sinkt beim Erreichen der Grenzstromdichte auf null ab.

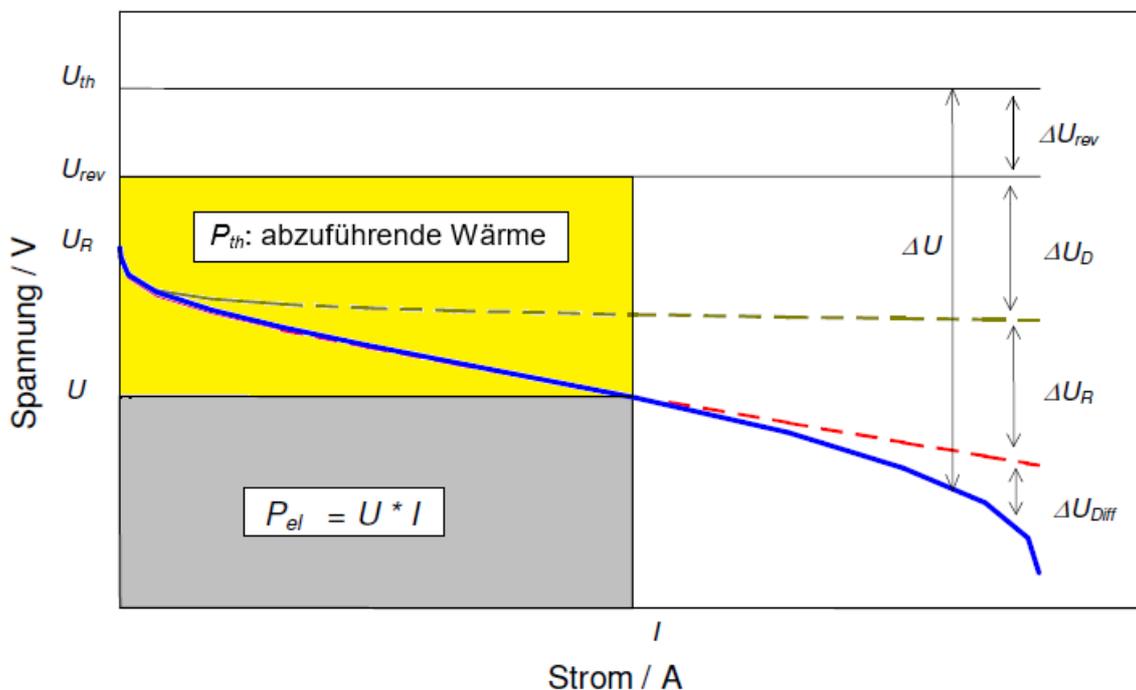


Abb. 6.1: Typische Strom-Spannungs-Kurve einer Brennstoffzelle

Hierbei bedeuten:

- ΔU_{rev} reversible Spannungsdifferenz,
- ΔU_D Durchtrittsüberspannung,
- ΔU_R Ohm'sche Überspannung,
- ΔU_{Diff} Konzentrationsüberspannung.

6.2 Wirkungsgradberechnung

Die effektive Zellspannung U_{eff} wird nach Abzug aller Verluste (reversible Spannungsdifferenz plus Überspannungen) von der reversiblen Zellspannung U_{rev} ermittelt:

$$U_{eff} = U_{rev} - \eta_D - \eta_{Konz} - \eta_{Ohm} \quad 6.1$$

Das Verhältnis der effektiven Zellspannung und der der reversiblen Zellspannung wird als **Spannungswirkungsgrad** η_U bezeichnet:

$$\eta_U = \frac{U_{eff}}{U_{rev}} = -\frac{U_{eff}}{\Delta_R G^0} zF. \quad 6.2$$

Der sogenannte **Umsatzgrad** η_{um} (bzw. Fuel Utilization) gibt Auskunft über die Ausnutzung des Brennstoffs in der Brennstoffzelle. Definiert ist der Umsatzgrad als Verhältnis von umgesetztem zu zugeführtem Wasserstoff:

$$\eta_{um} = \frac{\dot{n}_{H_2}^{um}}{\dot{n}_{H_2}^{ein}}. \quad 6.3$$

Multipliziert man den Spannungswirkungsgrad und den Umsatzgrad, so erhält man den **Gesamtwirkungsgrad** η_{ges} der Brennstoffzelle:

$$\eta_{ges} = \eta_U \cdot \eta_{um}. \quad 6.4$$

Aus technischer Sicht dagegen ist der **Leistungswirkungsgrad** η_P der Brennstoffzelle von größerer Relevanz. Dieser bezieht sich dabei direkt auf die elektrische Leistung, die man der Zelle entnehmen kann. Die Berechnung des Leistungswirkungsgrads η_P kann u.a. mithilfe der folgenden Gleichung durchgeführt werden:

$$\eta_P = -\frac{P_{el}}{\dot{n}_{Brenngas} \Delta_R H^0} = -\frac{U_{Stack} \cdot I}{\dot{n}_{Brenngas} \Delta_R H^0}. \quad 6.5$$

Eine andere Möglichkeit den Leistungswirkungsgrad η_P zu bestimmen ist das Verhältnis der effektiven Zellspannung zur *thermoneutralen Zellspannung*. Durch Multiplikation mit dem Umsatzgrad η_{um} (Fuel Utilization) erhält man ebenfalls den **Leistungswirkungsgrad** η_P der Brennstoffzelle:

$$\eta_P = \frac{U_{eff}}{U_{th}} \eta_{um} = -\frac{U_{eff}}{\Delta_R H^0} zF \eta_{um}. \quad 6.6$$

Der Leistungswirkungsgrad beschreibt den Anteil der eingesetzten Wasserstoffleistung, den die Brennstoffzelle in Form elektrischer Leistung nutzbar macht und ermöglicht so einen Vergleich der Brennstoffzelle mit anderen energietechnischen Anlagen.

Ebenfalls interessant ist die Menge der bei den Prozessen in der Brennstoffzelle produzierten Wärme. Die dazu herangezogene Kenngröße ist der **thermische Wirkungsgrad** η_{th} :

$$\eta_{th} = \frac{\Sigma \dot{Q}}{\dot{n}_{H_2}^{ein} \cdot \Delta h_u}. \quad 6.7$$

Der thermische Wirkungsgrad setzt die erzeugte Wärme ins Verhältnis zur eingesetzten Wasserstoffleistung. Darunter ist die gesamte Abwärme zu verstehen, die für den Betrieb bei konstanter Temperatur auf verschiedenen Wegen aus der Brennstoffzelle

abgeführt wird. Aufgrund verschiedener Verlusteffekte, wie nicht ausreichender Isolierung oder nicht nutzbarer, latenter Wärme in den Offgas-strömen, ist es meist nicht möglich, die gesamte thermische Leistung einer weiteren Nutzung zugänglich zu machen. Insofern ist der thermische Wirkungsgrad ebenfalls ein Maß für die Güte der Isolierung und der Nutzbarmachung der Abwärme der Brennstoffzelle.