

PEM-Brennstoffzellen

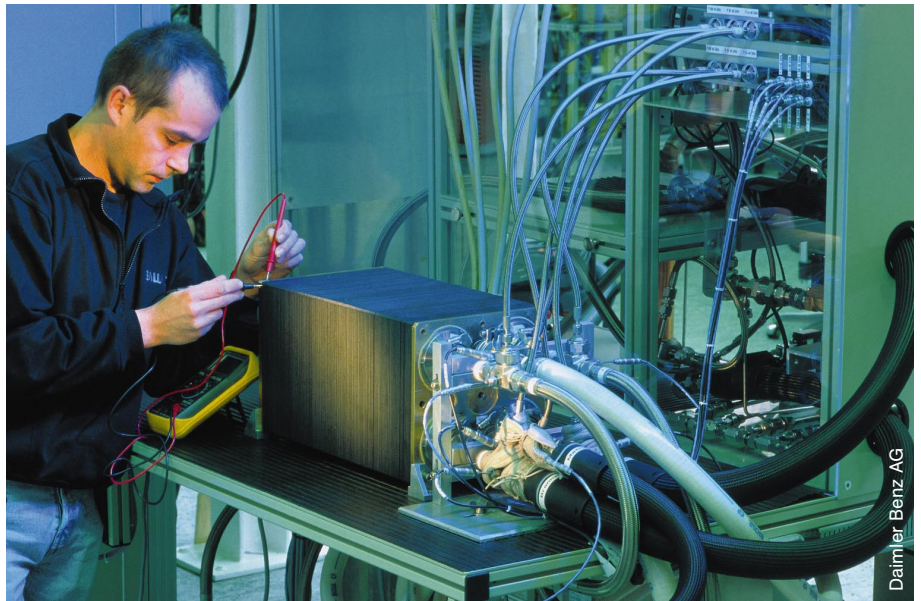


Abb. 1: Jeweils 150 Einzelzellen bilden einen der beiden 25 kW-stacks aus Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzellen für den PKW Nectar III (engl. „fuel cells“, Abk. PEMFC).

In Brennstoffzellen wird chemische Energie direkt und dadurch überaus effizient in elektrische Energie umgewandelt. Sie arbeiten geräuscharm, emittieren brennstoffabhängig außer Wasser keine bzw. kaum Schadstoffe und erzeugen Nutzwärme; je nach verwendetem Elektrolyt, dem wichtigsten Unterscheidungsmerkmal der fünf Brennstoffzellenarten, auf unterschiedlichem Temperaturniveau: Polymer-Elektrolyt-Membran- und alkalische Brennstoffzellen (BZ) bei 60-90° C, die phosphorsäuren BZ bei 160-220° C, die Schmelzkarbonat-BZ bei 600-650° C und oxidkeramische BZ bei 800-1000° C.

Polymer-Elektrolyt-Membran-BZ (PEMFC) zeichnen sich gegenüber anderen BZ-Typen vor allem durch Kompaktheit aufgrund hoher Leistungsdichte aus. Sie können sich zudem sekundenschnell einem geänderten Leistungsbedarf anpassen. Ihr elektrischer Wirkungsgrad ist insbesondere im Teillastbereich hoch. Dank des Feststoffelektrolyten entstehen keine Korrosionsprobleme. Diese Eigenschaften sowie die Möglichkeit, Luft und Wasserstoff sowie wasserstoffhaltige Gasgemische (durch Reformierung von z. B. Methanol, Benzin oder Erdgas) als Brenngas nutzen zu können, eröffnen den PEMFCs ein breites Einsatzfeld. Sie sind eine mögliche Alternative zu Verbrennungsmotoren in Fahrzeugen und in der Kraft-Wärme-Kopplung für Einfamilienhäuser, Großbauten und Wohnsiedlungen. Bei Hochleistungselektronikgeräten wie z. B. Mobiltelefonen und mobilen Computern können PEM-Brennstoffzellen in Kombination mit einem wiederaufladbaren Wasserstoffspeicher bald Akkus ersetzen.

Seit Anfang der 90er Jahre wird – häufig in internationaler Firmenkooperation – die PEMFC-Technologie, insbesondere mit Blick auf die steigenden Emissionsrestriktionen im Verkehrssektor, weltweit forciert entwickelt. Hierbei profitiert man stark von den Fortschritten in den Materialwissenschaften. Das Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) fördert bereits seit den 80er Jahren Brennstoffzellenforschung. 1994 wurde das vierjährige Verbundprojekt „PEMFC für mobile Anwendungen“ gestartet. Mehrere Institute und Firmen der Fahrzeug-, Elektro- und chemischen Industrie entwickelten kostengünstige, optimierte Komponenten und Verfahren zur Herstellung von PEMFC-Modulen und zur Methanolreformierung. Im folgenden werden der erreichte Entwicklungsstand und mögliche Einsatzbereiche skizziert.

Technik der PEM-Brennstoffzellen

Brennstoffzellen sind galvanische Elemente mit Gasdiffusionselektroden. Abb. 2 zeigt das Funktionsprinzip einer mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff betriebenen, idealen PEMFC. Sie erzielt eine Spannung von maximal 1,23 Volt. Gleichfalls thermodynamisch bedingt können höchstens 83% der von den Reaktanden bereitgestellten chemischen Energie in Gleichstrom verwandelt werden.

Wahl des Brennstoffes

Es gibt bislang kein in energiewirtschaftlichen Maßstäben praktikables Verteilsystem für reinen Wasserstoff (und Sauerstoff). Daher werden Brennstoffzellen kathodenseitig mit Luft nahe atmosphärischem Druck betrieben (Abb. 4). Zur Wasserstoffversorgung der Anode werden Reformierungsverfahren entwickelt, die aus Kohlenwasserstoffen hoher Energiedichte Wasserstoff erzeugen. In den USA und Deutschland werden z. B. *Erdgas-* und *Benzin-Reformer* entwickelt, letzterer ist allerdings noch nicht serienreif. Da diese Energieträger Substanzgemische sind, erfordern sie zum Schutz der Brennstoffzelle einen vergleichsweise hohen Gasreinigungsaufwand.

Für mobile PEMFC-Anlagen wird zumeist Methanol (CH_3OH) bevorzugt, das aus Erd- oder Biogas hergestellt und über das bestehende Tankstellennetz vertrieben werden könnte. In *Methanolreformern* wird der Alkohol bei Temperaturen unter 300°C katalytisch mit Hilfe von Wasserdampf in sog. Reformgas verwandelt, eine Mischung aus H_2 , CO (ca. 1%) und CO_2 . Letzteres beeinträchtigt die Anodenfunktion nicht, im Gegensatz zu CO , das die Platin-Katalysatoren blockiert. Aus diesem Grund muß es aus dem Anodengasstrom entfernt werden. Eine dem Dampfreformer nachgeschaltete Feinreinigungsstufe kann mit dem Verfahren der selektiven Oxidation oder mit Hilfe von Silber-Palladium-Membranen den CO -Gehalt auf 100 ppm verringern, was von rutheniumhaltigen Platin-Elektroden toleriert wird. Derzeit übliche Methanolreformer, die für ein 25 kW_{el} -Modul ausgelegt sind, benötigen etwa 15 bis 30 Minuten Startzeit. Diese soll (z. B. mit H_2 -Gasspeicher) auf eine tolerierbare, dem Dieselmotor ähnliche Vorglühzeit verkürzt werden.

Ein energie- und platzbeanspruchender Reformer wäre überflüssig, wenn Methanol direkt an der Elektrode umgesetzt würde. Für eine günstige Reaktionskinetik benötigt man Betriebstemperaturen von weit über 100°C , zu hoch für viele protonenleitende Kunststoffe. Ein Material, das als hitzeabschirmende Textilfaser verwendet wird, hat sich jedoch bis 200°C als gut ionenleitfähig und stabil erwiesen. Bei den heute verfügbaren Membranen ist jedoch die Durchlässigkeit für Methanol zu hoch und die Leistungsdichte zu klein. Daher wird in einem Verbundprojekt an neuen Katalysatoren, Membranen und verfahrenstechnischen Lösungen für die „Direkt-Methanolbrennstoffzelle“ gearbeitet.

Der Brennstoffzellen-Stapel („stack“)

Zwischen Anode und Kathode (Abb. 2 und 3) befindet sich der für Gase und Elektronen weitgehend undurchlässige Elektrolyt: eine protonenleitende Polymer-Membran (Handelsnamen z.B. Nafion[®], Dow Polymer[®], auch Gore[®]), die mit einem meist platinhaltigen Katalysator beschichtet ist. Sie grenzt an zwei Gasdiffusionselektroden: poröse, oft kohlenstoffhaltige Stromableiter, die den Gasmolekülen eine große innere, ebenfalls katalysatorbeschichtete Kontaktfläche bieten. Je schneller die Reaktions- und Transportvorgänge in der Zelle ablaufen, je größer Membranfläche, Ionisierungsrate und Protonen-Leitfähigkeit sind, umso größer sind Stromdichte und Gesamt-Zelleistung. Diese wird dem Bedarf entsprechend wesentlich über die Kathodengaszufuhr geregelt.

Die einzelnen, weniger als ein Millimeter dicken Membran-Elektroden-Einheiten werden durch sog. Separator- oder Bipolarplatten (auch Interkonnektoren genannt) elektrisch verbunden, gestapelt (s. Abb. 3) und in Serie geschaltet, so daß sich die realen BZ-Einzelspannungen, die zwischen ca. 0,5 und 1 Volt liegen, addieren. In den Bipolarplatten sind winzige Nuten eingefräst oder eingepreßt, die die Gaszufuhr und -abfuhr gewährleisten und zur Befeuchtung der Membran beitragen, damit deren Ionenleitfähigkeit erhalten bleibt. Zwischen den Bipolarplatten befindet sich ein Kühlkreislauf, der mit Wärmeübertragern in Kontakt steht. In Fahrzeugen kann der „stack“ aber auch kostengünstig mit Luft gekühlt werden. Das Leistungsgewicht eines mobilitätstauglichen BZ-Stapels liegt derzeit bei $0,5\text{ kW}$ pro Kilogramm. Ziel ist es, die Modulgröße zu halbieren, was die Werkstofftechnik herausfordert, denn bei hohen Leistungsdichten muß an den Elektroden auch für entsprechend hohen Gasdurchfluß und Wärmeabfuhr gesorgt werden. Zudem muß die „stack“-Stabilität bei der Montage und unter Rüttel- und Stoßeinwirkung gewahrt bleiben.

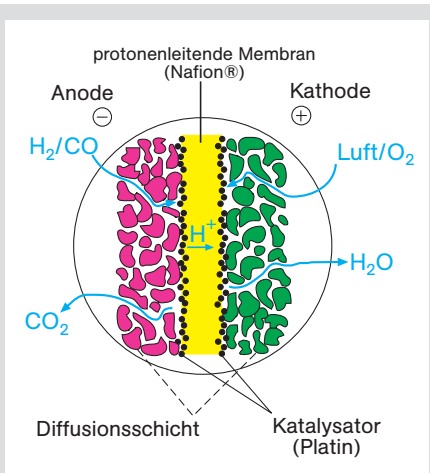


Abb. 2: Membran-Elektroden-Einheit. An der Anode wird H_2 zugeführt und katalytisch ionisiert. Die Elektronen gelangen über einen äußeren, nutzbaren Stromkreis zur Kathode, die Protonen diffundieren durch die etwa 0,1 mm dicke Membran dorthin, wo sie mit ebenfalls katalytisch erzeugten O^{2-} -Ionen zu Wasser rekombinieren.



Abb. 3: Die Polymer-Membran zwischen den beiden Bipolarplatten (mit eingefrästen Transportkanälen) ist beidseitig mit einer dünnen Katalysatorschicht aus Platin sowie einer gasdurchlässigen Elektrode aus Graphitpapier beschichtet. (Daimler Benz AG)

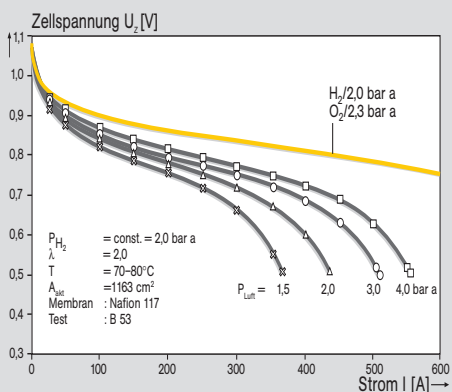


Abb. 4: Spannungs-Strom-Kennlinien einer H_2 -betriebenen PEMFC (mit Nafion 117-Membran) für Sauerstoff- (gelbe Linie) und Luftbetrieb. Bei geringem Druck verbessert sich durch eingesparte Verdichterleistung der Systemwirkungsgrad, allerdings zu Lasten des BZ-Wirkungsgrads. Für den mobilen Einsatz werden PEMFCs entwickelt, die bei Atmosphärendruck arbeiten. (Siemens AG)

Einsatzbereiche

Das erste H₂-O₂-versorgte PEMFC-Modul (Leistung 1 kW_{el}) wurde zu Beginn der 60er Jahre von General Motors für das Gemini-Raumfahrtprogramm konstruiert und u. a. für militärische Anwendungen weiterentwickelt. Um im zivilen Bereich mit konventionellen Verbrennungsmotorsystemen konkurrieren zu können, sind je nach Einsatzgebiet verschiedene Mindestlebensdauern der BZ-Systeme gefordert: während einer 10jährigen PKW-Lebensdauer werden rund 5.000 Fahrstunden absolviert. Ein Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerk-Modul muß mindestens 50.000 Betriebsstunden leisten. Mit der Zeit verringern sich Zellspannung und Wirkungsgrad einer PEMFC um durchschnittlich 1mV pro 1000 Betriebsstunden, da die Leitfähigkeit der Membran und der Elektroden durch Korrosion beeinträchtigt wird. Auch unvermeidbare Fremdstoffeinlagerungen, z. B. aus Gummidichtungen und Leitungen sowie Rest-CO, tragen dazu bei. Andererseits brauchen BZ-Systeme nur wenig oder gar keine Wartung, da sie keine beweglichen, reibungsverschleißanfälligen Teile enthalten. Im Bedarfsfall werden veraltete "stacks" ausgetauscht.

Kraftfahrzeuge

PEMFCs sind einsetzbar in Schiffen, PKWs, LKWs, Bussen und Straßenbahnen. Hinsichtlich der Wahl eines geeigneten Elektromotors werden verschiedene Bauarten wie z. B. Permanentmagnet-Synchronmotor, Asynchronmaschine und der kostengünstige Reluktanzmotor diskutiert. Die wichtigsten Qualitätskriterien eines mobilen PEMFC-Systems sind neben Stoßunempfindlichkeit und Kompaktheit vor allem eine schnelle Lastdynamik. Letzteres ist langfristig ein zusätzlicher Verschleißfaktor, da die BZ-Stapel wechselnden Betriebstemperaturen ausgesetzt sind. Zusätzlich müssen die Brennstoffzellen noch bei Außentemperaturen unter dem Gefrierpunkt von (destilliertem) Wasser funktionieren.

Nahezu alle großen Automobilhersteller entwickeln PEMFC-Fahrzeuge (s. a. Abb. 6). Busse, die innerstädtisch rund 200 km täglich verkehren, könnten auf Reformer verzichten und zentral mit Wasserstoff betankt werden, was einen abgasfreien Betrieb ermöglicht. NEBUS, ein Prototyp von Daimler Benz, wird seit 1997 in Stuttgart als Linienbus erprobt. Einige PKW-Konzepte (z. B. von Toyota) sehen ergänzende Akkus vor, die kurzfristig bei Spitzenleistungen aktiviert werden und sich bei Talfahrten oder beim Bremsen wieder aufladen. Akkus sind jedoch schwer und vergleichsweise kurzlebig. Im NECAR III (A-Klasse, Daimler Benz) begnügt man sich daher mit einem 40 Liter Methanoltank (Reichweite 400 km). Der Reformer, der bislang den Einbau der Rücksitze verhindert, soll auf die Größe von eines der beiden 25 kW-"stacks" (Abb. 1) schrumpfen. Der Vorgängerprototyp NECAR II, ein 1996 vorgestellter Großraum-PKW, erzielt einen Fahrzeugwirkungsgrad von 28,8% mit reinem Wasserstoff. Kraftfahrzeuge mit Otto- oder Dieselmotor nutzen den Treibstoff dagegen durchschnittlich nur zu 15-21% aus.

Stationäre Kraft-Wärme-Kopplung

PEMFC-Module eignen sich dank schneller Dynamik und Startdauer sowie Geräusch- und Abgasarmut in verschiedenen Leistungsbereichen zur - ggf. autarken - Strom- und Niedertemperaturwärme-Erzeugung mit hohen Stromkennzahlen. Für Ein- und Mehrfamilienhäuser sind sogenannte Brennstoffzellen-Heizgeräte mit 1 bis 5 kW_{th/el} in Entwicklung, die zusätzlich zum Brennstoffzellenmodul mit einem Spitzenlastkessel (10 bis 20 kW_{th}) ausgerüstet sind. Sie sind in bestehende Heizungsanlagen integrierbar und sollen in etwa 4 Jahren marktreif sein. Im höheren BHKW-Leistungsbereich konkurrieren PEMFC-Anlagen mit Hochtemperatur-Brennstoffzellen und den bereits kommerziell erhältlichen phosphorsauren BZ-Anlagen. Hochtemperatur-BZ können aufgrund ihrer höheren Betriebstemperatur Kohlenwasserstoffe intern reformieren. Bei stationären PEMFC-Anlagen mit Erdgasreformierung reduziert sich der elektrische Systemwirkungsgrad um rund 10% auf $\eta_{el} \approx 40\%$. Die BEWAG in Berlin will ab 1999 ein von der kanadischen Firma Ballard entwickeltes erdgasbetriebenes PEMFC-BHKW mit 250 kW_{el} und 237 kW_{th} (Gesamtwirkungsgrad 80%) betreiben. Es hat eine Größe von 2,4 x 2,4 x 6 m³ und wiegt 12 Tonnen (Abb. 7).

Kleingeräte

Im Frühjahr 1998 stellte das FhG-ISE eine flache 20 Watt-Streifenmembran-BZ (Abb. 8) vor. Sie versorgt ein handelsübliches Notebook bis zu 10 Stunden mit Strom, 2-3 mal länger als ein Lithium-Akku. Den Wasserstoff bezieht die Mini-BZ aus einem Metallhydridspeicher, der ausgetauscht oder mit Wasserstoff z. B. aus einem Elektrolyseur an der Steckdose wieder aufgeladen werden kann. Bei einer Großserienfertigung könnte diese Technologie, die sich im Leistungsbereich von 1 bis 500 Watt etablieren kann, schon in 2-5 Jahren mit Li-Akkus konkurrieren.

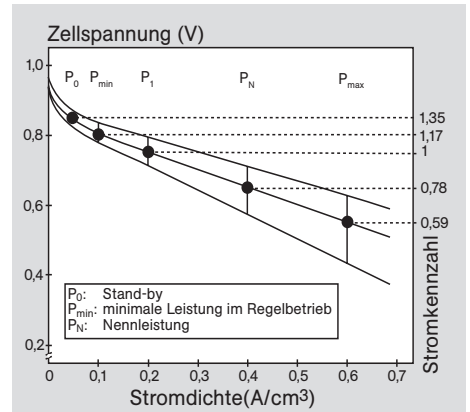


Abb. 5: Spektrum von Kennlinien moderner Polymer-Elektrolyt-Membran-BZ. Die Stromkennzahl, das Verhältnis von erzeugter Elektrizität zu Nutzwärme, kann bei PEMFC-Nutzung im stationären Bereich bedarfsgerecht variiert werden. Kurzfristige Überlasten sind möglich.



Abb. 6: PKW mit Methanol-PEMFC-Antrieb. Im Fahrzeug eingebaut sind der Methanol-Tank, ein Verdampfer und Reformer, eine Gasreinigungsstufe, die Brennstoffzellenstacks und ein Wassertank. (Daimler Benz AG)

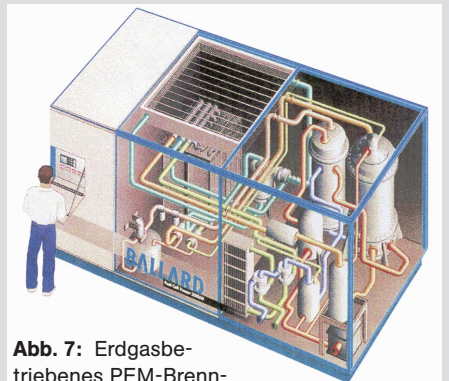


Abb. 7: Erdgasbetriebenes PEM-Brennstoffzellen-Aggregat zur Kraft-Wärme-Kopplung (250 kW_{el} und 237 kW_{th}) (BEWAG)

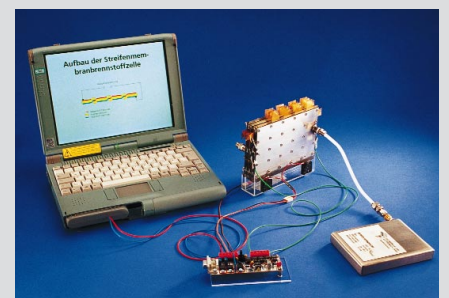


Abb. 8: Portables Brennstoffzellensystem (5 Zellen, insgesamt 20 W) zur Energieversorgung eines Notebooks. Vorne rechts ist die Metallhydridpatrone zur Wasserstoffspeicherung (FhG-ISE)

Ausblick

Brennstoffzellen gelten als Schlüsselkomponente für einen künftigen allmählichen Übergang zu einer regenerativen Wasserstoffenergiewirtschaft. (PEM)-Brennstoffzellen können zusammen mit (PEM)-Elektrolyseuren Bestandteil von Stromspeichersystemen sein. Sie sind kombinierbar mit Absorptionswärmepumpen - auch zur Kälteerzeugung - und eignen sich zur abgas- und geräuscharmen, stationären Stromerzeugung mit hohem elektrischen Wirkungsgrad. Der mobile Einsatz von PEMFCs (Busse und PKWs) befindet sich im Stadium der Prototypentwicklung. Die Serienproduktion von PEMFC-Batterien für Hochleistungskleingeräte wird u.a. von mehreren japanischen Firmen in Kürze angestrebt.

1995 wurden weltweit etwa 100 Millionen Dollar in die PEMFC-Technologie investiert, im Jahr 2000 werden es schätzungsweise 1 Milliarde sein. Ziel ist vor allem, den "stack"-Preis durch Massenproduktion, insbesondere für den Kfz-Sektor, um den Faktor Hundert auf 100 bis 300 Mark pro Kilowatt elektrische Leistung zu senken. In einer von Siemens angefertigten Studie könnte dies schon 2005 bei einer Produktion ab 100.000 Stück jährlich realisiert werden. Dies wäre auch für PEMFC-BHKW-Systeme vorteilhaft, deren Investitionskosten bei 1.000 bis 2.500 DM / kW_{el} liegen müssen, um wettbewerbsfähig zu sein. Grob kalkuliert entfallen etwa ein Viertel bis ein Drittel der Investitionskosten auf die Brennstoffzelle (stack) selber, der Rest muß für die Peripherie aufgewendet werden, für Gasaufbereitung, Stromkonditionierung, Steuerung, Regelung und ggf. Wärmenutzung. Kostenreduzierende Faktoren sind: Einsparung des Edelmetall-Katalysatorgehalts (derzeit ca. 1 mg pro Quadratzentimeter) auf etwa ein Zehntel des heutigen Bedarfs sowie ein komponentenarmes "stack"-Design, das zugleich ein ökonomisch sinnvolles Edelmetall-Recycling ermöglicht. Die Membranpreise können voraussichtlich von heute 1.000 Mark pro Quadratmeter auf deutlich unter 100 DM gesenkt werden. Zugleich soll die Leistungsdichte des BZ-Stapels erhöht werden. Entwicklungsbedarf besteht auch noch bei den Reformern hinsichtlich kürzerer Startzeiten und Kompaktheit.

Literatur

Verein Deutscher Ingenieure (VDI) – Gesellschaft für Energietechnik (Hrsg): Energieversorgung mit Brennstoffzellen '98 – Stand und Perspektiven. Tagung Essen, 24.-25. März 1998. Düsseldorf: VDI-Verl., 1998.

Weitere Informationen zu diesem und weiteren Forschungsvorhaben des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF) sowie zu Neuen Energietechniken, Nachwachsenden Rohstoffen und Umweltthemen sind erhältlich bei:

BINE-Projekt-Infos informieren mehrmals pro Jahr zu Forschungsvorhaben des BMBF im Bereich neuer Energietechnologien und zu Umweltthemen. Sie können abonniert werden. Dieser Service ist kostenfrei und wird gefördert vom BMBF.



Informations-
dienst

Mechenstraße 57
53129 Bonn

■ Tel. 02 28/9 23 79-0
■ Fax 02 28/9 23 79-29
■ bine@fiz-karlsruhe.de

Redaktion: Dipl.-Phys Susanne Schoofs; Dipl.-Ing. Johannes Lang

Herausgeber: Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen

Ein Nachdruck des Textes - auch auszugsweise - ist bei Angabe der Quelle und gegen Zusendung eines Belegexemplares zulässig, ein Nachdruck der Abbildungen nur mit Zustimmung der jeweils Berechtigten. Alle Abbildungen und Fotos sind - soweit nichts anderes vermerkt ist - von den Projektdurchführenden zur Verfügung gestellt worden

Projektorganisation

Förderkennzeichen:

0329567 A-H

Förderung des Vorhabens:

Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF)
Heinemannstr. 2
53175 Bonn

Projektentwicklung im Auftrag des BMBF:

Projektträger Biologie, Energie, Umwelt (BEO)
Forschungszentrum Jülich GmbH
Dr. Peter Malinowski
52425 Jülich

Projektdurchführung

Siemens AG, 91050 Erlangen
Daimler-Benz AG, 70567 Stuttgart
SGL Technik GmbH, 86405 Meitingen
Heraeus Elektrochemie GmbH,
63517 Rodenbach
Hoechst AG, 65926 Frankfurt
Degussa AG, 60287 Frankfurt
BASF AG, 67056 Ludwigshafen

Weitere Institutionen:

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme (FhG-ISE), 79100 Freiburg
Forschungszentrum Jülich,
Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik, 52425 Jülich