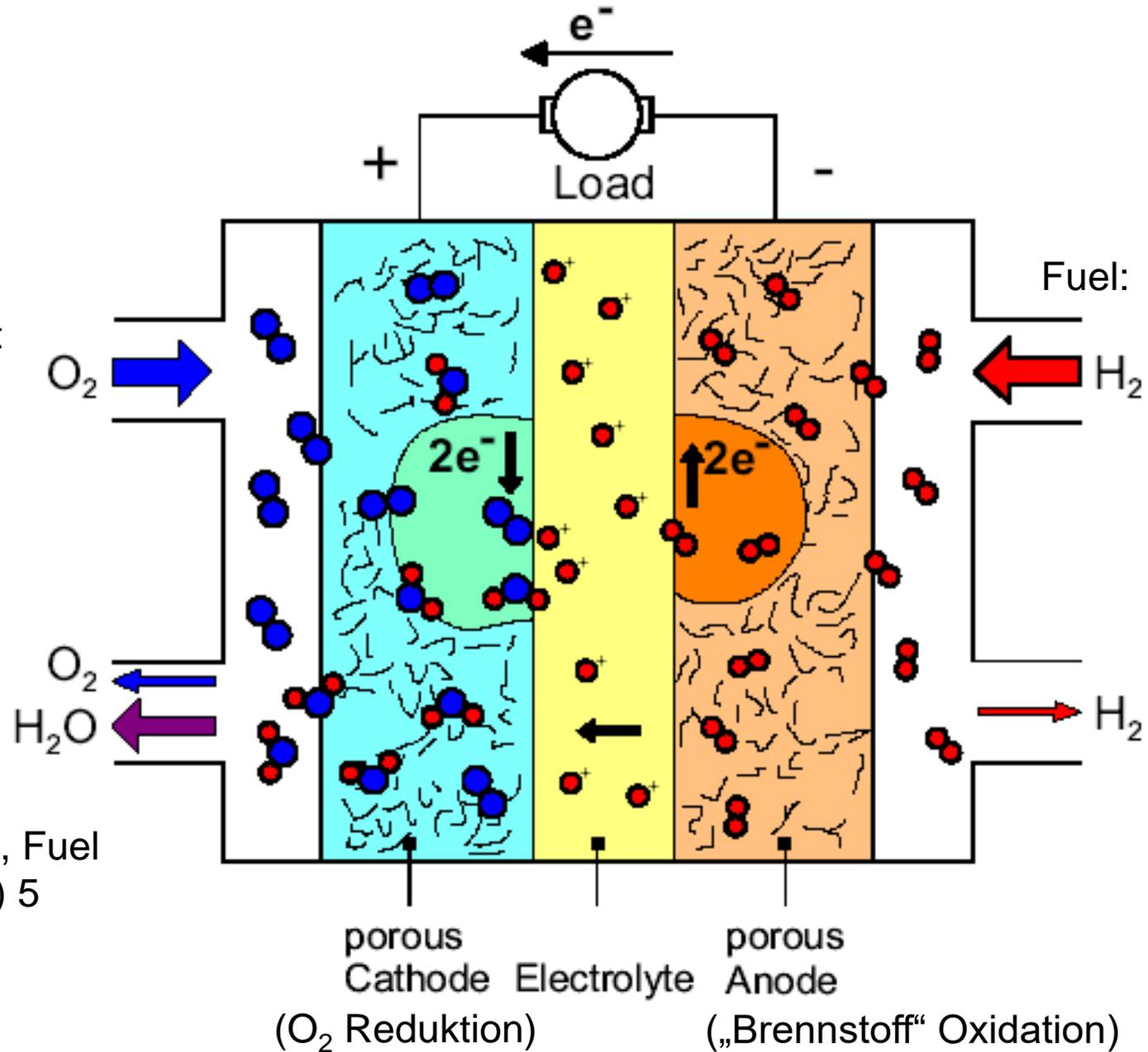


8 / 1 Brennstoffzellen

Themen:

- Grundlagen
- Reaktionen
- wichtigste Typen
- Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen
- Festkörperoxid Brennstoffzellen

Carrette et al., Fuel Cells 1 (2001) 5



Brennstoffzellen wandeln die in einem zugeführten “Brennstoff” gespeicherte chemische Energie direkt in elektrische Energie um.

Vorteile:

- höhere Energiespeicherdichten als Batterien
- höherer Wirkungsgrad als Verbrennungsmotoren

Nachteile:

- “Brennstoffe”
 - H_2 :
Herstellung, Speicherung, Betankung
 - Kohlenwasserstoffe, z.B. CH_3OH :
Reaktionen schwierig (Effizienz, Stabilität, „Vergiftung“)
- Materialien (Stabilität, Kosten)

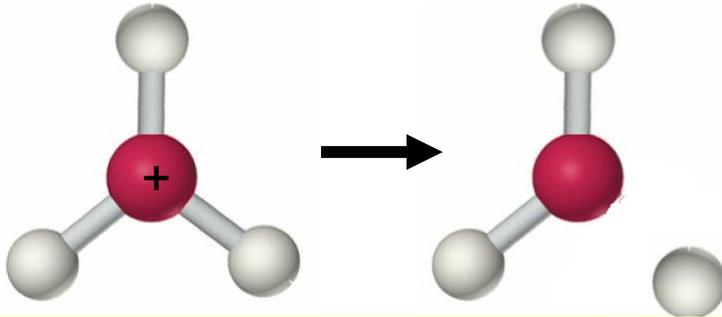
Mechanismen für

Wasserstoff-Oxidation (HOR):

- Saurer Elektrolyt:



- Alkalischer Elektrolyt:



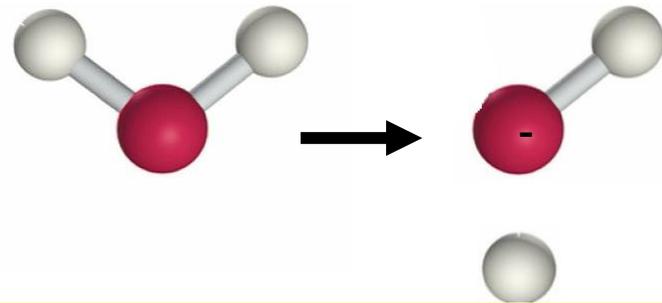
$$U_0 = 0 \text{ V}_{\text{RHE}}$$

Sauerstoff-Reduktion (ORR):

- Saurer Elektrolyt:



- Alkalischer Elektrolyt:



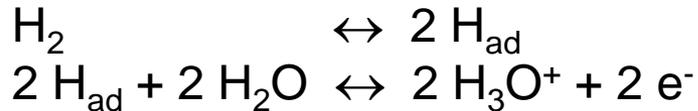
$$U_0 = 1,23 \text{ V}_{\text{RHE}}$$

Reversible Hydrogen Electrode (RHE): Potential von H^+/H_2 bei pH der Lösung

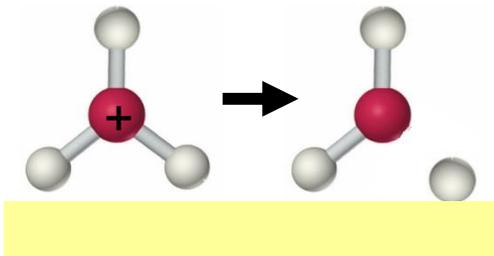
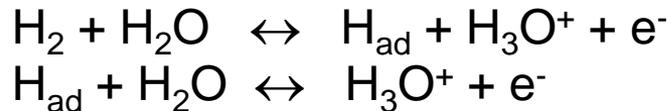
Mechanismen (in saurem Elektrolyten) für

Wasserstoff-Oxidation (HOR):
(abh. von Elektrodenmetall)

- Volmer-Tafel Mechanismus:



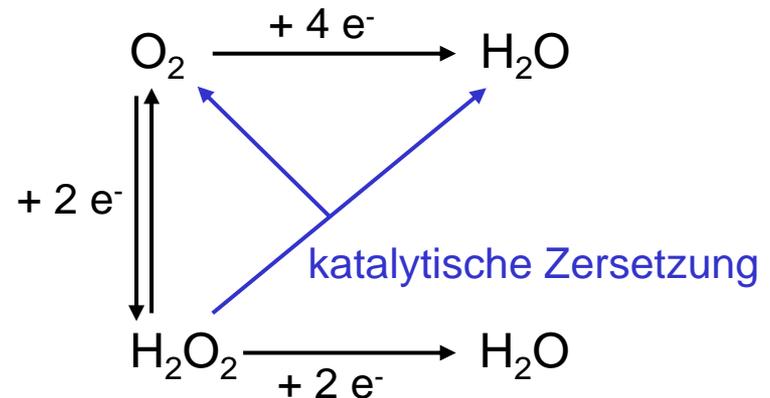
- Volmer-Heyrowsky Mechanismus:



Problem:

„Vergiftung“ der Katalysatoroberfläche
durch Adsorption von CO
Verunreinigungen

Sauerstoff-Reduktion (ORR):
Gesamtreaktion:



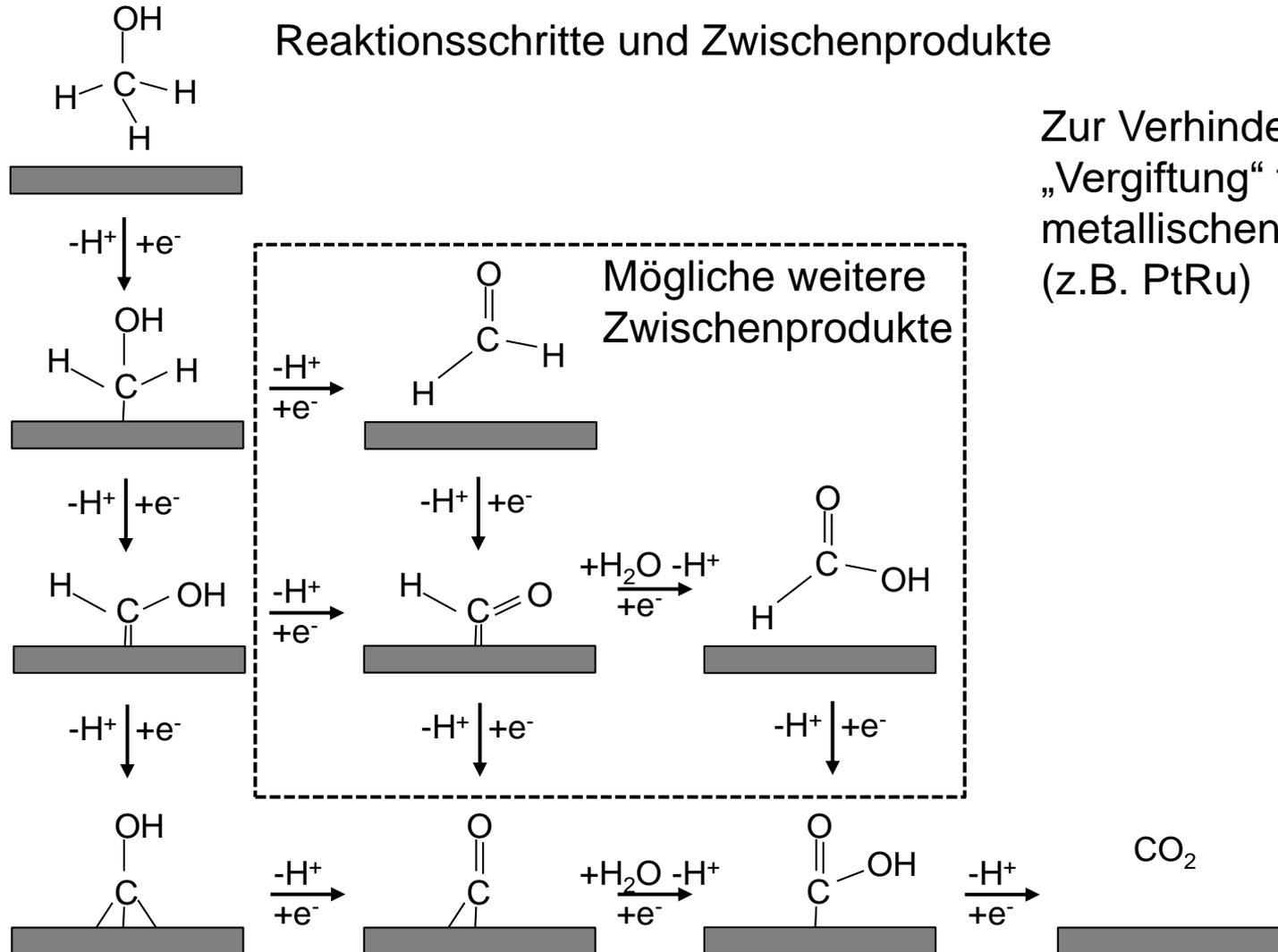
Problem:

Große Überspannungen (bessere
Kinetik in alkalischem Medium),
Stabilität des Katalysators (Oxidation)

Oxidation organischer Moleküle am Beispiel von Methanol:

Gesamtreaktion: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 6 \text{H}_3\text{O}^+ + 6 \text{e}^-$; $U_0 = 0.046 \text{ V}_{\text{RHE}}$

Reaktionsschritte und Zwischenprodukte

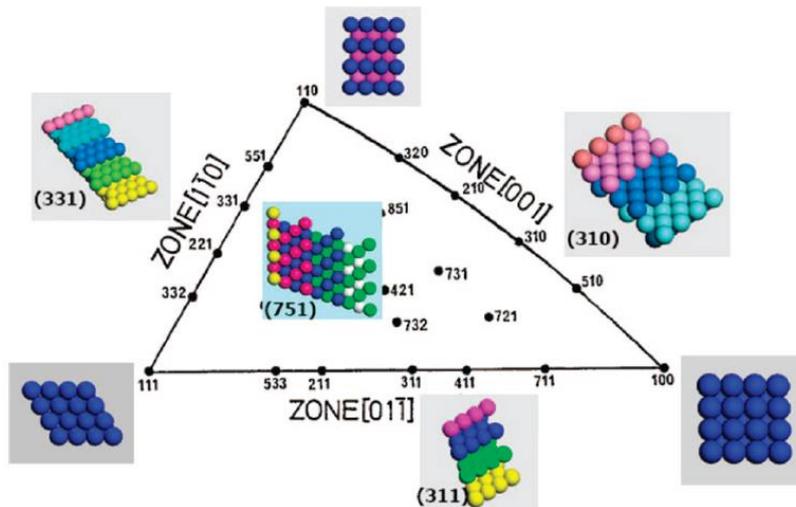
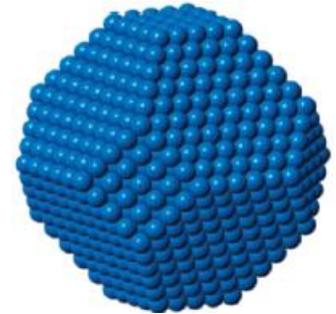


Zur Verhinderung von CO „Vergiftung“ typisch auf bi-metallischen Katalysatoren (z.B. PtRu)

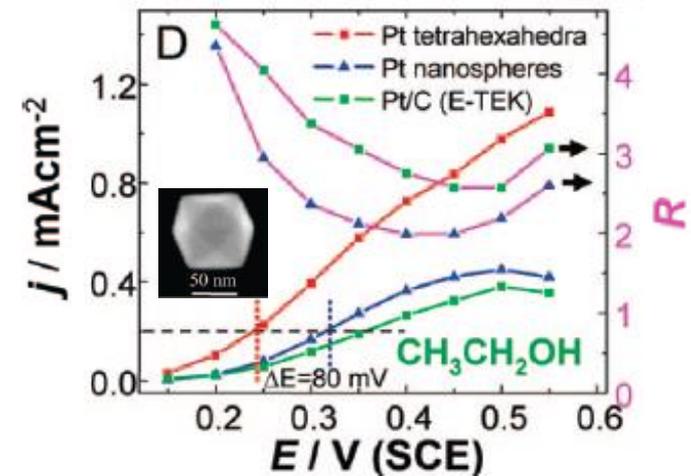
Beeinflussende Faktoren in elektrokatalytischen Reaktionen

Reaktionsrate, Stabilität, Vergiftungsanfälligkeit etc. sind stark von (Oberflächen)Struktur des Katalysators abhängig, z.B. von:

- Partikelgröße (typ. $1 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ nm}$)
- Partikelabstand (\rightarrow Belegung des Trägers mit Partikeln)
- Partikelform (\rightarrow „active sites“)
- Elektronische Struktur



Methanol-Oxidation



Verschiedene Typen von Brennstoffzellen wurden technisch realisiert:

Unterscheidung nach verwendetem Elektrolyt, Brennstoff, Temperaturbereich:

- Alkalische Brennstoffzelle (AFC)
- Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC)
- Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)
- Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)
- Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC)
- Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)

Hochtemperatur-FC:

- schnellere Kinetik der ORR
- Wenig/keine CO Vergiftung
- Wirkungsgrad kann durch Nutzung der Abwärme erhöht werden.
Bs. PAFC: $\eta \approx 40\%$ (rein elektrisch), $\eta \approx 80\%$ (elektrisch + thermisch)

	AFC (Alkaline)	PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane)	DMFC (Direct Methanol)
(FC = fuel cell)			
<i>Operating temp. (°C)</i>	<100	60–120	60–120
Electrodes	Ni, Pt/C		
<i>Anode reaction</i>	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$
<i>Cathode reaction</i>	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{3}{2} \text{O}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 3\text{H}_2\text{O}$
<i>Applications</i>	Transportation Space Military Energy storage systems		
<i>Realised Power</i>	Small plants 5–150kW modular	Small plants 5–250 kW modular	Small plants 5 kW
<i>Charge Carrier in the Electrolyte</i>	OH^- KOH solution	H^+	H^+

High purity gases required

	PAFC (Phosphoric Acid)	MCFC (Molten Carbonate)	SOFC (Solid Oxide)
<i>Operating temp. (°C)</i>	160–220	600–800	800–1000
Electrodes	Pt/C	NiO (Kath.) NiAl, NiCr (An.)	low temperature (500–600) possible
<i>Anode reaction</i>	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
<i>Cathode reaction</i>	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
<i>Applications</i>	Combined heat and power for decentralised stationary power systems	Combined heat and power for stationary decentralised systems and for transportation (trains, boats, ...)	
<i>Realised Power</i>	Small – medium sized plants 50kW – 11MW	Small power plants 100-kW- 2 MW	Small power plants 100–250kW
<i>Charge Carrier in the Electrolyte</i>	H^+ Konz. H_3PO_4	CO_3^{2-} $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$ Na_2CO_3 in LiAlO_2	O^{2-}

H₂ Erzeugung:

- Konventionell: chemische Reformierung von Kohlenwasserstoffen (partielle Oxidation, Dampfreformierung, ...) → CO Verunreinigungen
Aufreinigung durch katalytische selektive CO Oxidation zu CO₂ (→ 5 ppm CO)
- Elektrolyse von H₂O → H₂ hoher Reinheit (CO frei)
- Mikrobiologische Herstellung aus Biomasse
- Photokatalytische Herstellung aus Wasser (z.B. an TiO₂)

H₂ Speicherung:

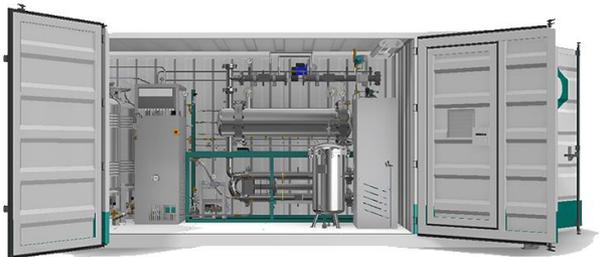
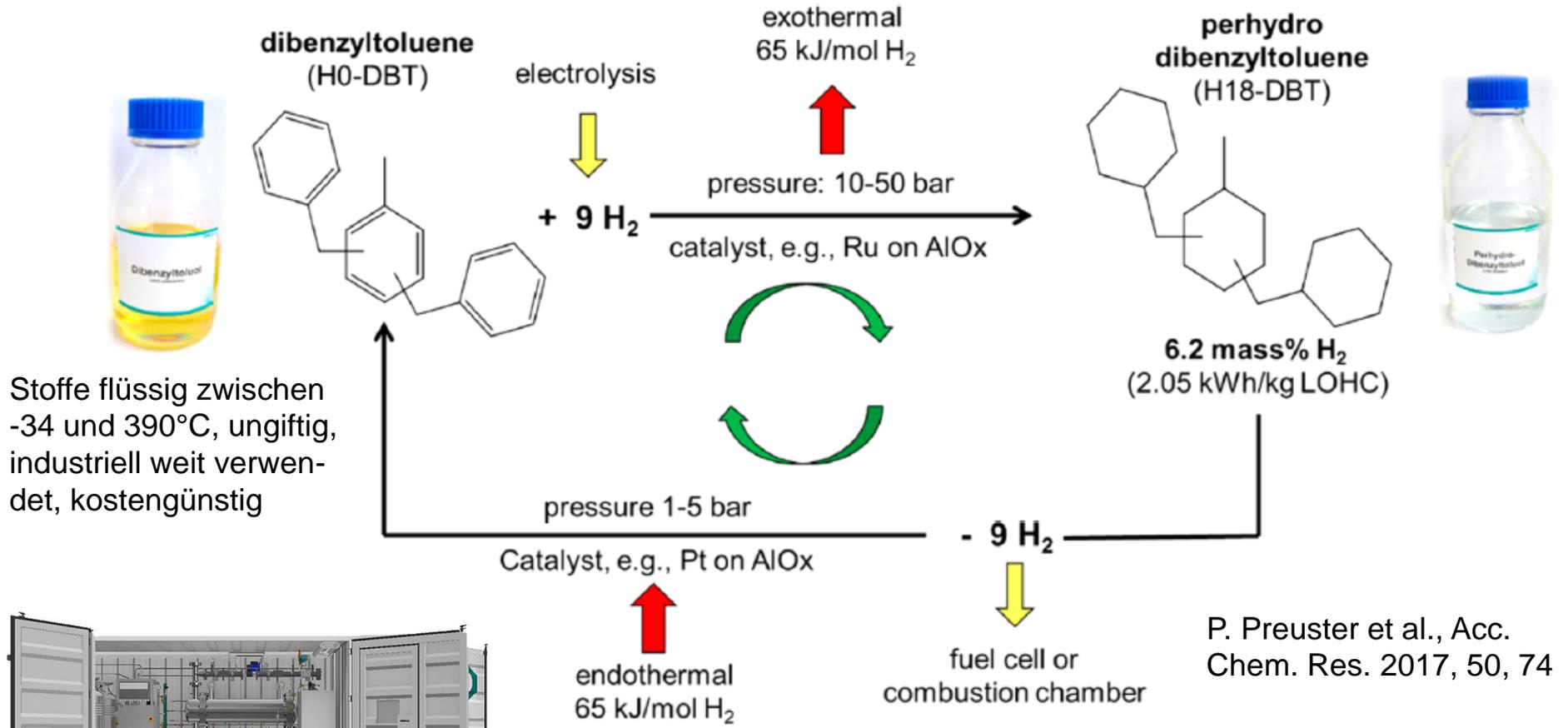
- Überdruck-Gastanks (z.Z. favorisiert, bei 350 bar <1 kWh/kg inkl. Tank)
- Metallhydrid-Tanks (hohe Sicherheit, langsame Betankung)
- Flüssigwasserstoff-Tanks (20 K → aufwändig, hohe Energiedichte von bis 2 kWh/kg inkl. Tank)
- Probleme:
 - hohe Flüchtigkeit von H₂ (H₂ Diffusion)
 - Sicherheit (endzündbar in weitem Konz. bereich)
- Infrastruktur:
 - Tankstellen notwendig
 - Flottenbetrieb einfacher



8 / 11 H₂ Prozessierung und Speicherung für Brennstoffzellen

H₂ Speicherung über Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHCs):

Speicherung von Wasserstoff durch chemische Bindung in Molekülen über katalytische Hydrierung/Dehydrierung

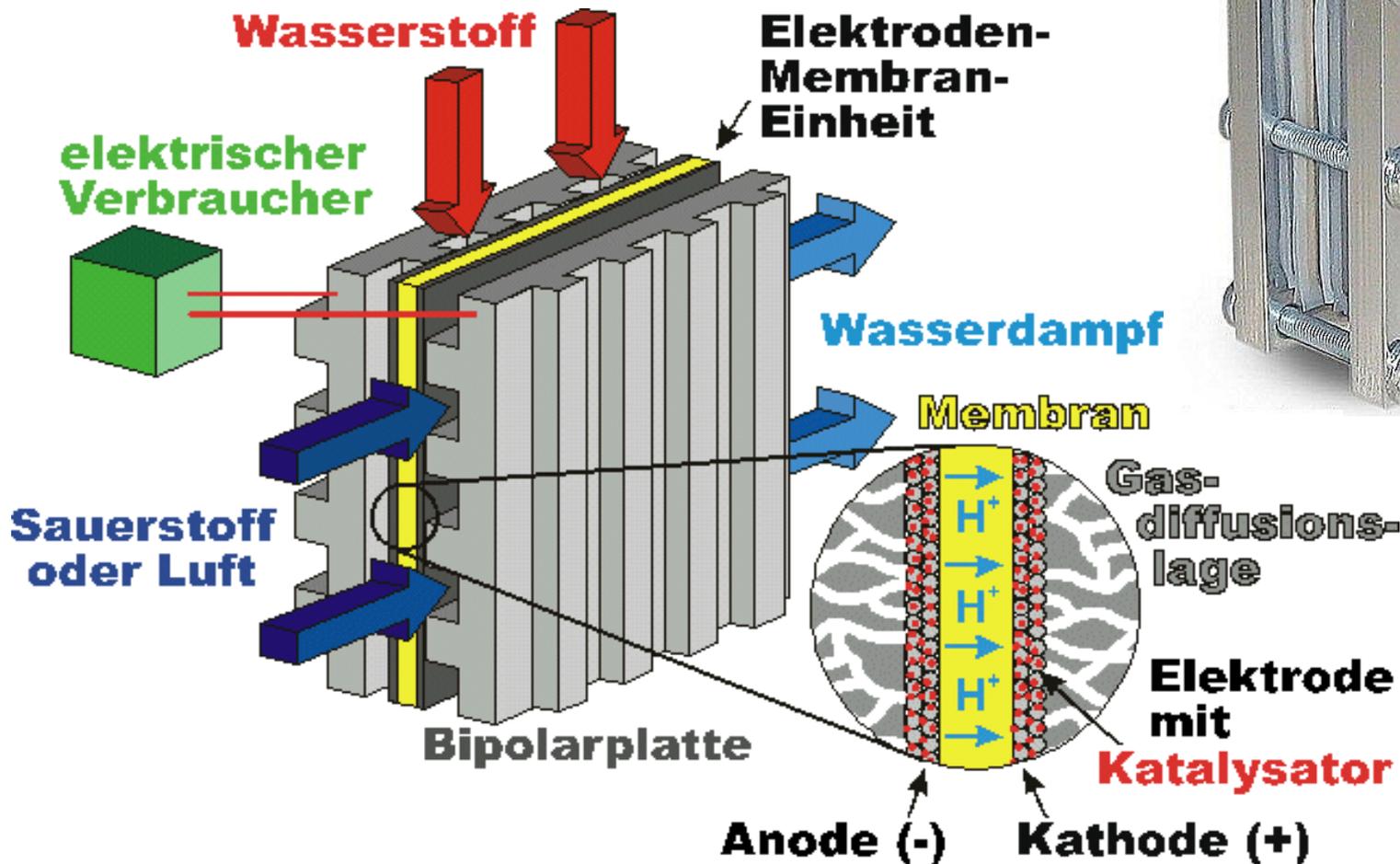


www.hydrogenious.net

Weiterentwicklungen:
Verringerung des Wärmeeinsatzes, direct-LOHC-FCs

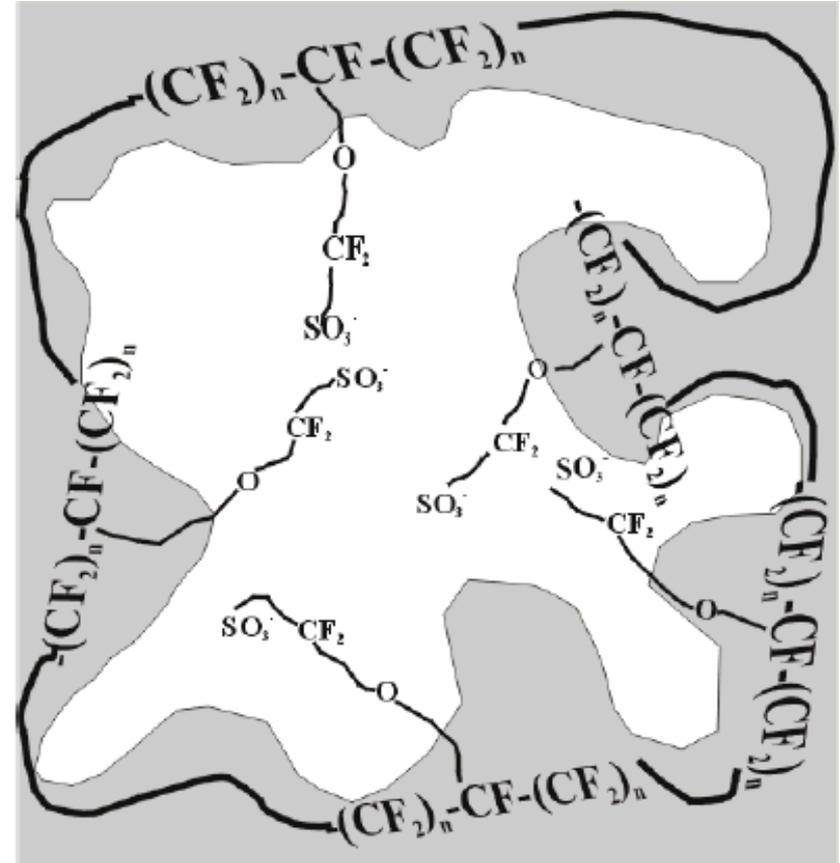
Stapel (stacks) aus Zellen, bestehend aus:

- Elektroden-Membran-Einheit (Elektroden + Elektrolyt)
- Bipolarplatten (Gaszuleitung)



Protonenleitende Membran:

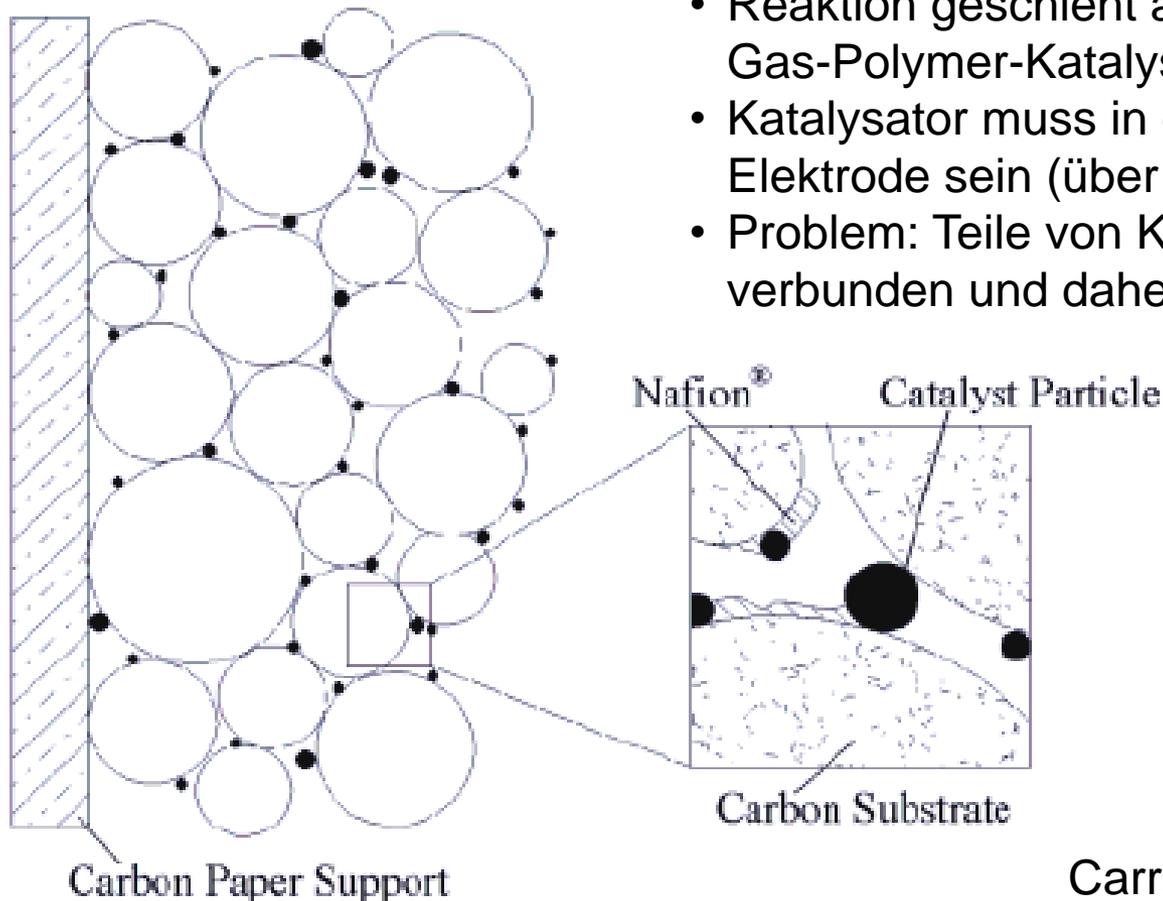
- Poröses, teflonartiges Material
- H^+ Leitfähigkeit \propto Wassergehalt (ändert sich durch H^+ Transport und Rückdiffusion von erzeugtem Wasser)
- kontrolliert durch Befeuchtung der Gase („water management“)



Nafion® von Dupont

Poröse Gasdiffusionselektroden mit aufgebrachtten Katalysatorpartikeln:

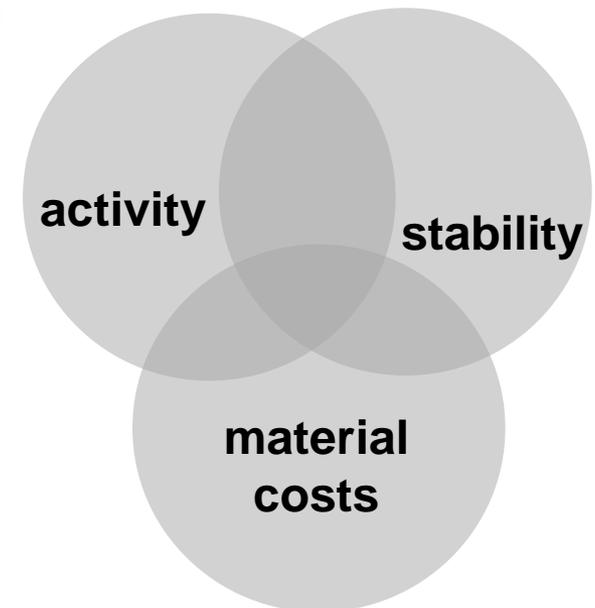
- Herstellung: Imprägnierung von Katalysator/Träger Pulver mit Bindemittel (Nafion Lösung), dann Pressung auf Membran → Membran-Elektroden Einheit (MEA)
- Zugabe von (hydrophoben) Teflon, um Gasdiffusionsschicht teilweise gasgefüllt zu halten



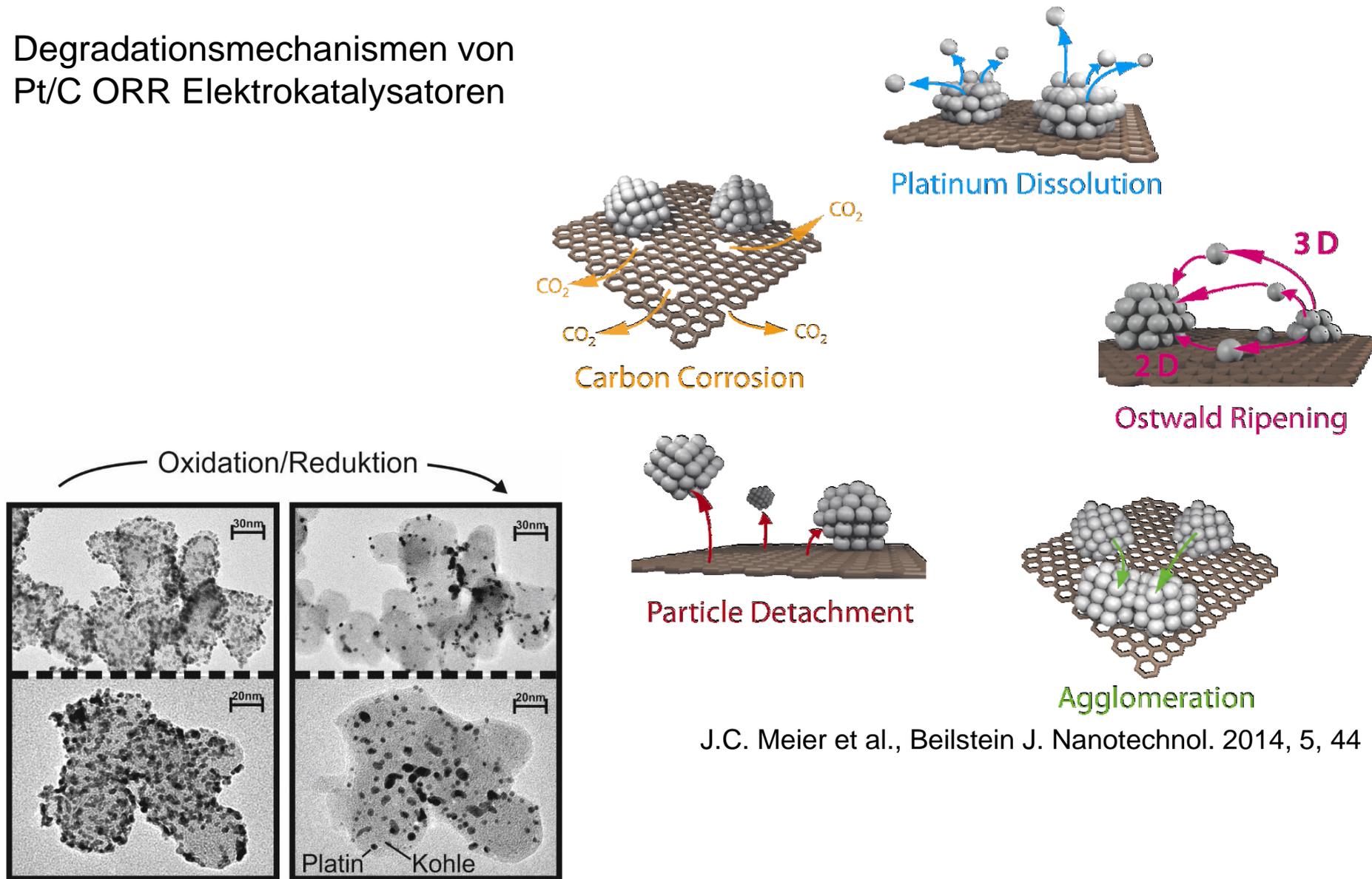
- Reaktion geschieht an 3-Phasen-Grenzfläche Gas-Polymer-Katalysator
- Katalysator muss in elektrischem Kontakt mit Elektrode sein (über C-Träger)
- Problem: Teile von Katalysator/Membran nicht verbunden und daher ungenutzt

Katalysatoren:

- Anode (HOR):
Probleme mit CO-Vergiftung durch CO-tolerante Katalysatoren (PtRu) weitgehend gelöst
- Kathode (ORR):
 - Sehr viele Materialien untersucht
 - beste Aktivität (geringste Überspannungen) haben Pt-Legierungen (z.B. PtNi₃), diese sind jedoch nicht langzeitstabil
 - hohe Aktivität und Stabilität bisher nur für reines Pt. Kommerzieller Einsatz erfordert möglichst geringe Mengen bei langer Stabilität → Optimierung von Partikelverteilung, -größen, -formen



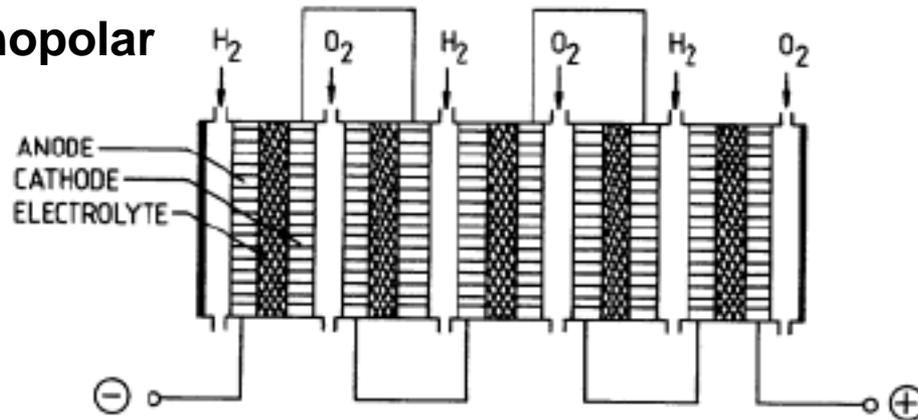
Degradationsmechanismen von Pt/C ORR Elektrokatalysatoren



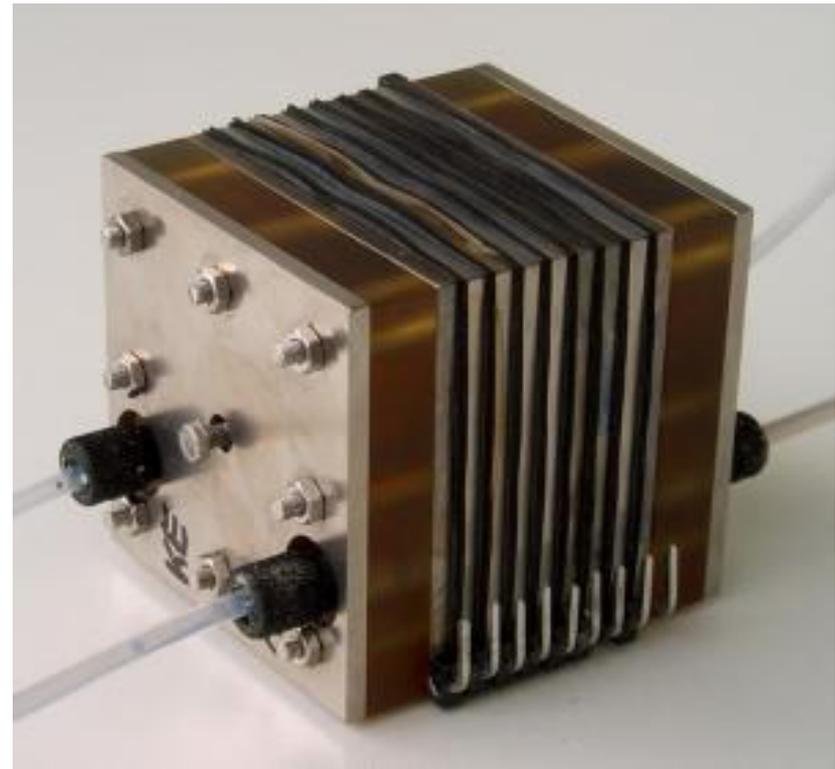
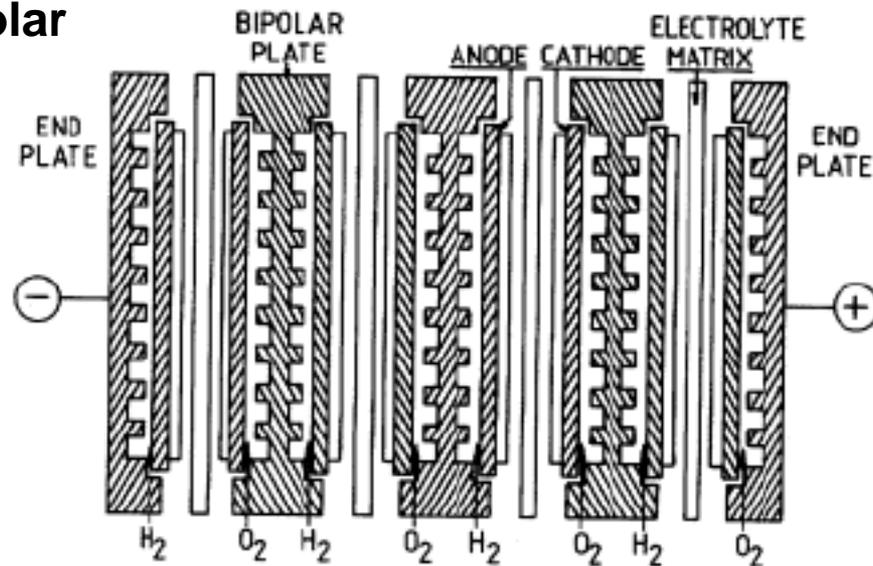
J.C. Meier et al., Beilstein J. Nanotechnol. 2014, 5, 44

Reihenschaltung der Einzelzellen in Stapel zur Spannungserhöhung

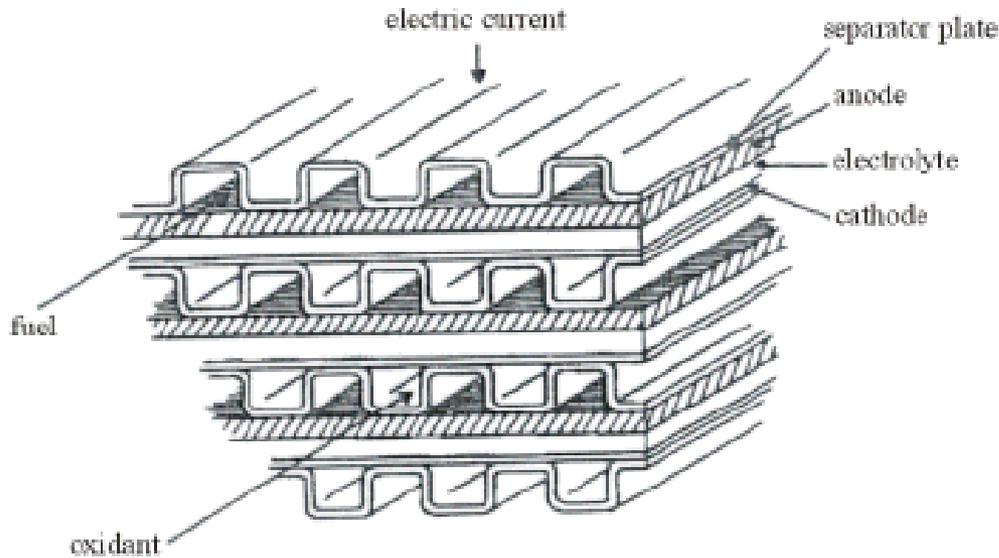
monopolar



bipolar

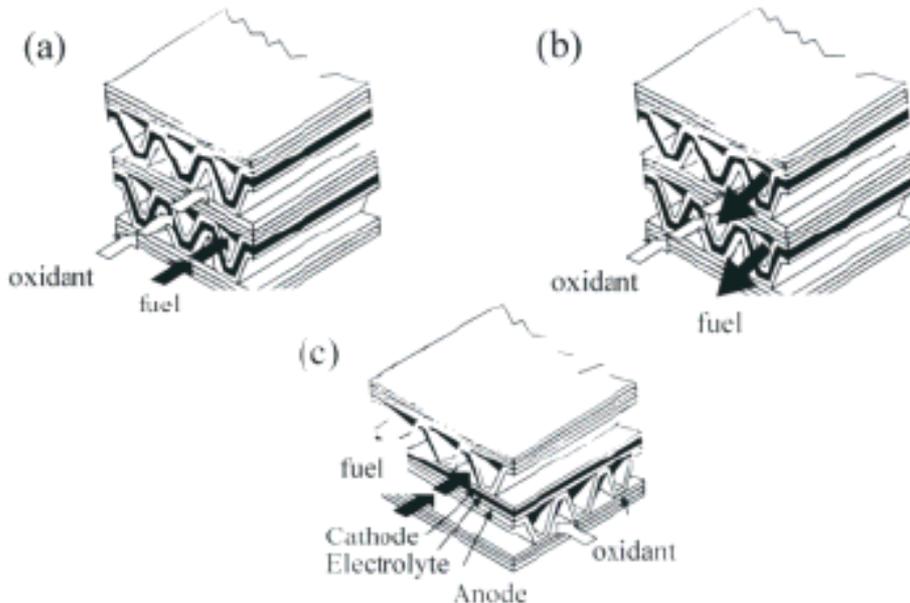


B

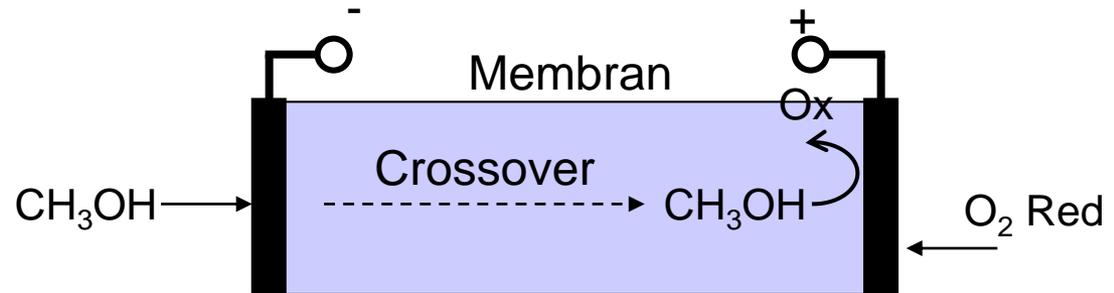


Möglichst gleichmäßige Gasverteilung notwendig →
 Verschiedene Designmöglichkeiten für Flussfelder in Gaszuleitungen:

- Co-flow
- Counter-flow
- Cross-flow



- Aufbau ähnlich PEMFC
- Statt H_2 , Zuführung von Methanol in Form flüssiger oder gasförmiger Wasser/Methanol Mischungen
- Nur ein kleiner Teil des Methanols wird verbraucht → Recycling und neue Anreicherung des Brennstoffs (auf konst. Methanolkonzentration) notwendig
- Etwas höhere Temperaturen (zur Leistungserhöhung)
- Hauptproblem: Katalysatoren. Verwendet werden Pt Legierungen (mit Ru, Re, Rh, Fe, Sn, ... → stärkere Adsorption von O, OH zur Unterstützung der CO Oxidation)
- Trotz hoher Katalysatorbelegung weit weniger effizient als PEMFC
- Weiteres Problem: Methanol-Crossover (→ Mischpotential → verringerte Leistung)



Elektrolyt ist ionenleitender Festkörper bei hoher Temperatur:

- Vorteile eines reinen Festkörpersystems:
 - Elektroden/Elektrolyt tragen sich selbst, kein mechanischer Träger notwendig
 - kein Lecken von Flüssigkeiten
 - kein Wassermanagement notwendig
- Schematischer Aufbau:



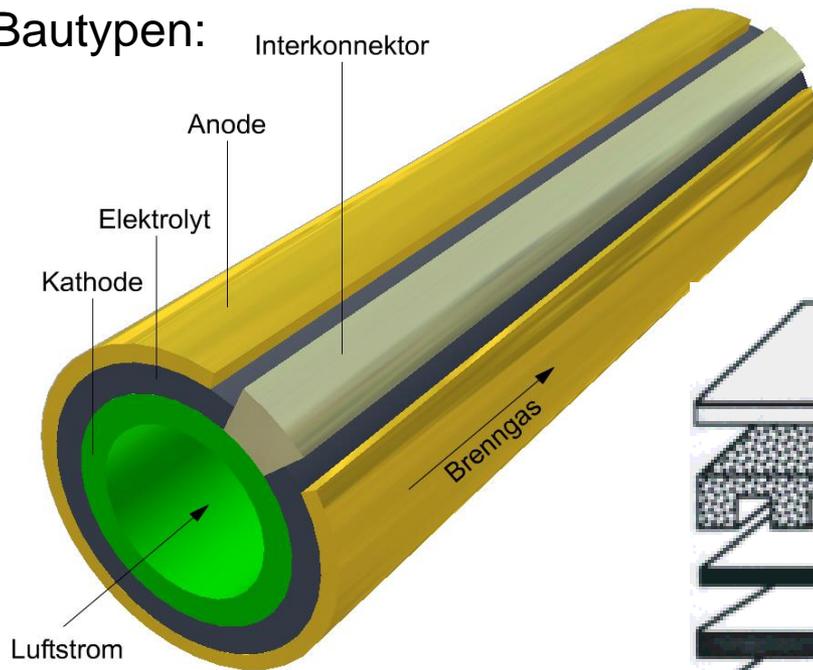
O²⁻ und e⁻ leitende Kathode:
 typisch LaSrMnO₃ (LSMO)
 hohe ORR Aktivität und Stabilität

Elektrolyt: O²⁻ leitende Keramik,
 typisch Y-stabilisiertes ZrO₂ (YSZ)

O²⁻ und e⁻ leitende Anode:
 typisch Ni bzw. NiO, eingesintert in
 YSZ zur Erhöhung der mech. Stabilität
 gegenüber thermischer Ausdehnung

- Wirkungsgrad: 50-60%,
 bis 70% bei Nutzung der heißen
 Abgase in Gasturbinen
- Als Brennstoff können konventionelle Brenngase genutzt werden wie Propan,
 Erdgas (Entschwefelung notwendig), Biogas

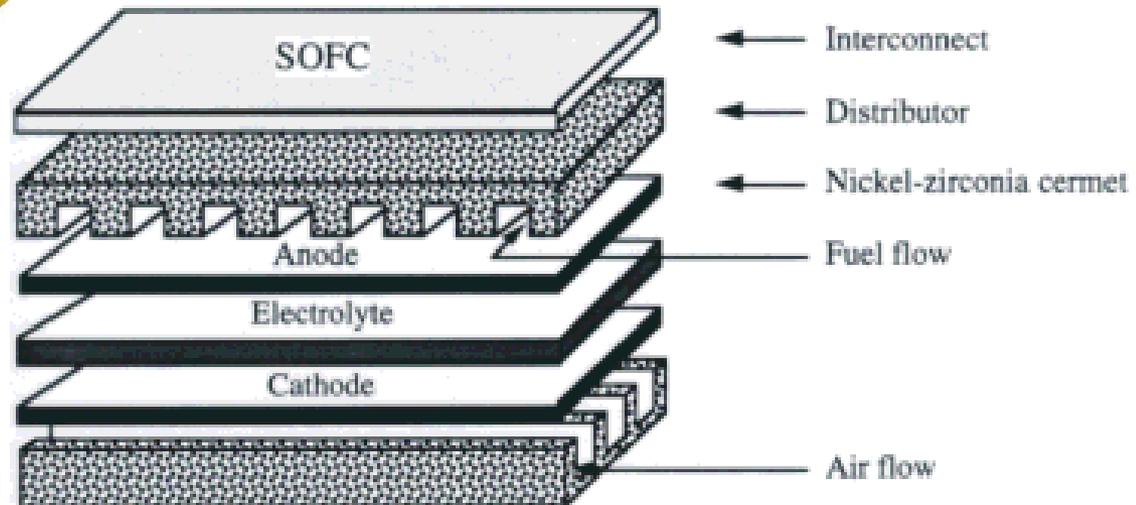
Bautypen:



Tubularer Aufbau (Siemens-Westinghouse)

Wikipedia

Planarer Aufbau



Carrette et al., Fuel Cells 1

Problem Abdichtung:

Muss chemisch stabil sein und thermische Ausdehnung 20 – 800°C überstehen.
Verwendet werden Gäser (Pyrex)/Glaskeramiken.

Weiter Unterscheidung:

- Substrat-getragen: An./Elektrolyt/Kath. Als Dünnschichten auf porösem Substrat
- Selbsttragend: 20 µm Elektrolyt auf poröser An. Od. Kath. Als Träger

Anwendung:
Brennstoffzellen-Heizgeräte für Hausenergieversorgung (Wärme + Strom)



Abb. 6.6 Installation eines Vaillant Brennstoffzellen-Heizgerätes im Rahmen des Demonstrationsprojektes ene.field in einem Einfamilienhaus in Deutschland. (Bild: Vaillant)