

Brennstoffzellen

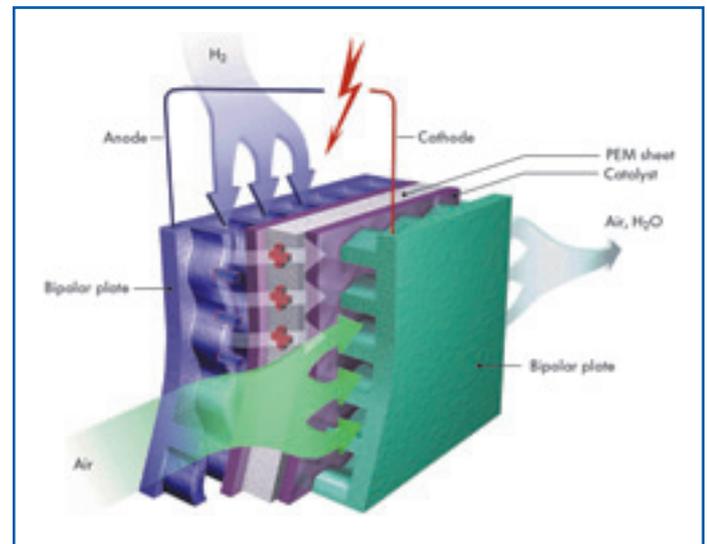
SAUBERE UND EFFIZIENTE STROMPRODUKTION DER ZUKUNFT

Über Brennstoffzellen berichtet die Presse häufig als eine Zukunftshoffnung für eine umweltfreundliche Stromproduktion, weil sie eine saubere Energieumwandlung ermöglichen. Die Wirkungsgrade der Brennstoffzelle liegen bereits bei 50 Prozent. Wissenschaftler des Instituts für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik (TFD) sowie vom Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (PCI) der Universität Hannover berichten über Möglichkeiten weiterer Effizienzsteigerungen und Anwendungspotenziale der Zukunft.

Das Prinzip der Brennstoffzelle ist bereits seit 1839 bekannt und wurde durch den deutsch-schweizerischen Chemiker Christian Friedrich Schönbein und von dem britischen Juristen und Naturwissenschaftler Sir William Robert Grove getrennt von einander entdeckt. Über die Jahre wurden unterschiedliche Brennstoffzellentypen entwickelt und gebaut. In Tabelle 1 sind diese aufgelistet und nach ihren Elektrolyten eingeteilt. Sie unterscheiden sich auch durch die unterschiedlichen Arbeitstemperaturen: Brennstoffzellen ab einer Temperatur von etwa 600 °C werden auch als Hochtemperatur-Brennstoffzellen bezeichnet, die darunter liegenden entsprechend Niedertemperatur-Brennstoffzellen. Das Arbeitssprinzip der Brennstoffzellentypen unterscheidet sich aber nur gering: Chemische Energie wird in elektrische umgewandelt (Abbildung 1).

Prototypen von Brennstoffzellensystemen werden heute, als kombinierte Strom- und Heizsysteme, stationär in Wohnhäusern eingesetzt (Abbildung 2). Sie werden tragbar für Stromquellen in Notebooks entwickelt oder mobil als Antriebssysteme für Fahrzeuge verwendet.

Die wichtigsten Vorteile einer Brennstoffzelle sind zum einen, wie in Tabelle 1 schon ersichtlich wird, der hohe Wirkungsgrad von über 50 Pro-



zent. Zum Vergleich: Moderne aufgeladene Diesel-Motoren erreichen einen maximalen Wirkungsgrad von 45 Prozent, moderne GuD-Kraftwerke (Gas- und Dampf-Kraftwerke) erreichen bereits einen Wirkungsgrad von 51 bis 58 Prozent, liegen aber immer noch unterhalb des möglichen erreichbaren Wirkungsgrades von beispielsweise Festoxid-brennstoffzellen (SOFC). Zum anderen liegen ihre Vorteile in einem leisen und vibrationsarmen Betrieb und in der sauberen Energiewandlung.

Um die hohen Wirkungsgrade einer Brennstoffzelle zu erreichen und die Zuverlässigkeit zu erhöhen, arbeitet auch das Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik (TFD) an unterschiedlichen Brennstoffzellensystemkonzepten und

an der Grundlagenforschung. Der reale, instationäre Betrieb von SOFC führt – gegenüber dem stationären Betrieb – zu einer Verringerung der Lebensdauer, weil die auftretenden thermischen Spannungen zur Materialermüdung und in Extremfällen zum Versagen beitragen. Dies liegt in erster Linie an den Materialeigenschaften des spröden Keramik-Elektrolyts.

Bisherige SOFC-Berechnungsmodelle sind hinsichtlich der Berechnung von Leistung und Wirkungsgrad weit entwickelt. Nur wenige Modelle machen verlässliche Berechnungen mechanischer Belastungen und der Wahrscheinlichkeit des Versagens dieser Keramik, insbesondere bei Änderungen der Leistung, beim Start und beim Abschalten.

Das Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik hat anhand der spezifischen Geometrie tubularer Brennstoffzellen (Aufbau, siehe Abbildung 3) eine Berechnungsmethode entwickelt, um den Wärmehaushalt [1] und die thermischen Spannungen [2] im realen, instationären Betrieb zu berechnen und das Kriechen der Keramik zu berücksichtigen. Mit Hilfe der gewonnenen Informationen können Vorhersagen über die mechanischen Belastungen getroffen und in der Auslegung der Zelle berücksichtigt werden, um so Schäden zu vermeiden.

Ein weiterer Schwerpunkt der Forschung am Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik ist die Druckaufladung

von Protonen-Austausch-Membran-Brennstoffzellen (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEM-FC), um den Wirkungsgrad und die Leistungsdichte zu erhöhen. Hierzu wurden und werden Forschungsprojekte mit Projektpartnern in der Luftfahrt- und Automobilbranche bearbeitet. Die Druckaufladung einer Brennstoffzelle ähnelt der eines Verbrennungsmotors. Mit Hilfe eines Verdichters wird Luft in die Brennstoffzelle gefördert, um deren Wirkungsgrad zu steigern. Um die Energie des Abgases aus der Brennstoffzelle zu nutzen, wandelt, wie bei Turboladern, eine Turbine die Abgasenergie in mechanische Arbeit um. Über eine gemeinsame Welle treibt die Turbine damit den Verdich-

ter an. Hierzu werden am Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik unterschiedlich Druckaufladungskonzepte entwickelt und getestet, die der Brennstoffzelle ermöglichen sollen, noch effizienter zu arbeiten.

Am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie (PCI) der Leibniz Universität Hannover befassen sich ebenfalls Wissenschaftler mit der PEM-FC. Schwerpunkt ist hier die Entwicklung chemisch-mechanisch stabiler, protonenleitender Hybridmembranen, die einen Betrieb unter wasserarmen Bedingungen und eine Erhöhung der Arbeitstemperaturen auf etwa 160 °C erlauben, was wiederum den Wirkungsgrad der PEM-FC erhöht.

Abbildung 1
Prinzipieller Aufbau einer Brennstoffzelle, verdeutlicht am Beispiel einer Protonen-Austausch-Membran (PEM = Proton Exchange Membrane)
Quelle: VW

Brennstoffzellen	Elektrolyt	Wirkungsgrad	Arbeitstemperatur
Alkalische Brennstoffzelle	Kalilauge	60–70 Prozent	20–90 °C
Polymerelektrolytbrennstoffzelle	Polymer Membran	40–60 Prozent	20–80 °C
Direktmethanolbrennstoffzelle	Polymer Membran	20–30 Prozent	80–130 °C
Phosphorsäurebrennstoffzelle	Phosphorsäure	55 Prozent	160–220 °C
Schmelzcarbonatbrennstoffzelle	Alkalcarbonatschmelze	65 Prozent	620–660 °C
Festoxidbrennstoffzelle	Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid	60–65 Prozent	800–1000 °C

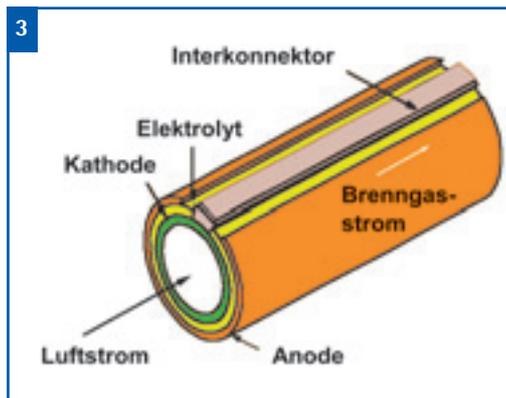


Tabelle 1
Brennstoffzellentypen und ihre Einteilung
Quelle: Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik, Leibniz Universität Hannover

Abbildung 2
Brennstoffzellensystem für ein Wohnhaus
Quelle: EWE AG

Abbildung 3
Aufbau der Geometrie einer turbulenten Brennstoffzelle
Quelle: Siemens

Heutige protonenleitende Membranen bestehen aus dem perfluorierten, sulfonierten Polymer Nafion® (Abbildung 4). In der PEM-FC übernimmt die Membran nicht nur die Aufgabe des Elektrolyten, sondern sie fungiert auch als Katalysatorträger und als Separation

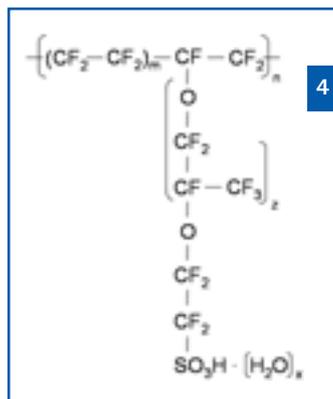


Abbildung 4
Chemische Struktur von Nafion®. An der hydrophilen SO_3H -Gruppe werden Wassermoleküle angelagert, die das Proton (H^+) ablösen und weitertransportieren. Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

Abbildung 5
Elektronenmikroskopische Draufsicht auf die etwa 3 Nanometer großen Kanäle eines SiO_2 -Nanopartikels (links). In diese Kanäle werden protonenleitende SO_3^- -Gruppen eingebracht, über welche die Protonen (blaue Punkte) transportiert werden. Quelle: Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz Universität Hannover

tor bzw. Sperrschicht für die gasförmigen Reaktionspartner Wasserstoff (H_2) und Sauerstoff (O_2). Um den Protonentransport zu realisieren, muss eine Nafion®-Membran große Menge an Wasser enthalten, da die Wassermoleküle den Protonen (H^+) als Vehikel dienen: Die Protonen werden zwischen den Wassermolekülen weitergereicht. Da Wasser bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ verdampft, ist die Arbeitstemperatur einer reinen Nafion®-Membran auf circa $90\text{ }^\circ\text{C}$ begrenzt.

Ein Problem stellt bei diesen niedrigen Arbeitstemperaturen die Vergiftung des Katalysators Platin (Pt) mit Kohlenmonoxid (CO) dar. Die starke Adsorption von CO am Pt behindert die Zerlegung des Brennstoffs Wasserstoff in Protonen und Elektronen. CO wird bei der heute am häufigsten verwendeten Methode der H_2 -Gewinnung aus Erdgas als Spurengas gebildet. Die Adsorption von CO am Pt kann bei Temperaturen größer als $120\text{ }^\circ\text{C}$ zurückgedrängt werden, und begründet das große Interesse an höheren Arbeitstemperaturen von PEM-FCs. Erforderlich ist nun, entweder die Protonenleitung in

der Membran unabhängig von Wassermolekülen zu machen oder aber Additive zu der Membran hinzu zu geben, die auch bei erhöhten Temperaturen eine speichernde Funktion für das Wasser übernehmen, welches an der Kathode als Produkt entsteht.

Ein Forschungsschwerpunkt am Institut für Physikalische Chemie verfolgt beide Wege: Zum einem werden PEM-FCs entwickelt, in denen die Protonenleitung über konzentrierte Phosphorsäure erfolgt, zum anderen werden hochporöse Siliziumdioxid (SiO_2)-Materialien (chemisch nichts anderes als Sand) mit protonenleitenden Gruppen funktionalisiert und mit Nafion® und anderen Polymeren vermischt. Die SiO_2 -Materialien verfügen über eine Vielzahl von Röhrenkanälen mit gleichförmigen Durchmessern von nur 3 Nanometer (nm, millionste Teil eines Millimeters), die eine innere Oberfläche von etwa 1000 Quadratmeter/Gramm ausbilden und sich sehr gut für die Speicherung von Wasser eignen. Um eine Protonenleitung zu erzielen, werden Sulfonsäure (SO_3H)- beziehungsweise Sulfonat (SO_3^-)-Gruppen in die Kanäle eingebracht (MARSCHALL); diese sind dieselben Gruppen, die auch im Nafion® vorhanden sind, und sehr leicht Protonen aufnehmen oder abgeben können.

Die Forschungsergebnisse zeigen, dass die Protonenleitung besonders hoch ist, wenn die porösen SiO_2 -Teilchen Abmessungen von nur etwa 100 Nanometer aufweisen (Abbildung 5). Die geringe Partikelgröße verhindert bei der Erzeugung der Polymer/ SiO_2 -



Hybridmembranen eine unerwünschte Segregation (Entmischung von unterschiedlichen Elementen). So können dünne und homogene Membranen mit verschiedenen organischen Polymeren erhalten werden.

Parallel werden mit einem Kooperationspartner an der Universität Bremen theoretisch-chemische Modellrechnungen zur Aufklärung des Mechanismus der Protonenleitung durchgeführt.

Ziel ist es, in wenigen Jahren auf der Basis von Hybridmembranen PEM-FCs zu entwickeln, die sowohl stabil bei circa $150\text{ }^\circ\text{C}$ arbeiten können als auch Wechsel des Betriebszustandes unbeschadet überstehen, und deren hohe Abgasenergie dann umso besser zu der am Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik entwickelten Druckaufladung eingesetzt werden kann.

Um die Brennstoffzellenforschung in Niedersachsen noch stärker zu fördern, war das TFD im September 2008 Ort der ersten Niedersächsischen Brennstoffzellen Summer School, die von der Niedersächsischen Landesinitiative Brennstoffzellen veranstaltet wurde. Die Summer School war eine wissenschaftliche Veranstaltung, um unter Studenten und jungen Wissenschaftlern Nachwuchs für die sich entwickelnde Brennstoffzellentechnologie zu gewinnen. Das Niveau der Veranstaltung wurde durch ausgewählte Experten aus der niedersächsischen Industrie und Wissenschaft sichergestellt.

Quellen

- [1] Fischer, K.; Seume, J.R. (2009a): Location and Magnitude of Heat Sources in Solid Oxide Fuel Cells Journal of Fuel Cell Science and Technology, Vol. 6, Issue 1 (Feb. 2009).
- [2] Fischer, K.; Seume, J.R. (2009b): Impact of the Temperature Profile on Thermal Stress in a Tubular Solid Oxide Fuel Cell Journal of Fuel Cell Science and Technology, Vol. 6, Issue 1 (Feb. 2009).
- [3] Wilhelm, M.; Jeske, M.; Marschall, R.; Cavalcanti, W.; Tölle, P.; Köhler, C.; Koch, D.; Frauenheim, T.; Grathwohl, G.; Caro, J.; Wark, M.; J. Membr. Sci. 316 (2008), 164.
- [4] Marschall, R.; Rathousky, J.; Wark, M.; Chem. Mater. 19 (2007), 6401.



Prof. Dr.-Ing. Jörg Seume

Jahrgang 1958, lehrt seit 2000 am Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik an der Leibniz Universität Hannover. Die Forschungsschwerpunkte des geschäftsführenden Institutsleiters liegen im Bereich der Strömungsmechanik und der Wärmeübertragung. Kontakt: seume@tfd.uni-hannover.de



Prof. Dr. Michael Wark

Jahrgang 1963, arbeitet seit 2002 als Akademischer Oberrat und seit 2007 als Außerplanmäßiger Professor am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie an der Leibniz Universität Hannover mit den Schwerpunkten Physikalische Chemie, Materialchemie und Materialanalytik. Kontakt: michael.wark@pci.uni-hannover.de



Dipl.-Ing. Oliver Kleppa

Jahrgang 1979, arbeitet seit 2007 als Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Turbomaschinen und Fluid-Dynamik an der Leibniz Universität Hannover. Kontakt: kleppa@tfd.uni-hannover.de