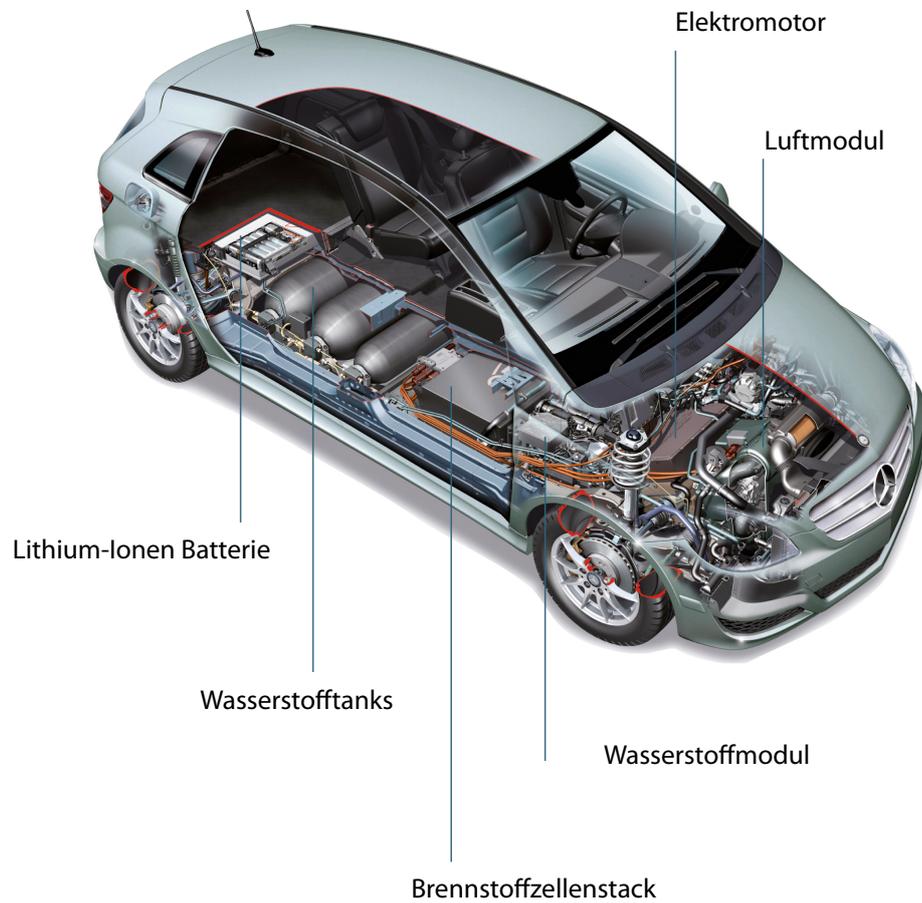


Batterien & Brennstoffzellen

Beispiel: Mercedes Benz F-Cell



Übersicht

Globale Klimaveränderungen aufgrund zunehmender CO₂-Emissionen und lokal ansteigende Umweltbelastungen haben dazu geführt, dass die Brennstoffzelle im vergangenen Jahrzehnt eine stürmische Entwicklung genommen hat. Der Grund: die Brennstoffzelle ist effizienter, sauberer und leiser als etablierte Technologien. Wertvolle Primärenergieträger wie Benzin, Diesel oder Erdgas werden langfristig von Brennstoffzellen am effizientesten umgesetzt. Daher sind sie eine vielversprechende Alternative zur Energieerzeugung im stationären und mobilen Bereich. Der erste Teil der Vorlesung behandelt die elektrochemischen und werkstoffwissenschaftlichen Grundlagen der gängigsten Niedertemperatur- und Hochtemperaturbrennstoffzellen sowie innovative Anwendungen in der Verkehrs- und Energietechnik. Im zweiten Teil der Vorlesung werden Hochleistungsbatterien besprochen, deren Hauptanwendungsgebiet in der Traktion von Automobilen liegt.

Vorlesungsinhalte

Thermodynamik

- Wärme, Arbeit und Entropie
- Thermodynamische Potentiale
- Thermodynamik chemischer Reaktionen
- Die ideale Wärmekraftmaschine
- Wirkungsgrad und theoretische Zellspannung der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen

- Grundlagen und Funktionsprinzip
- Entwicklungsgeschichte
- Anwendungsgebiete
- Baukonzepte und Werkstoffe
- Brennstoffzellentypen
- Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC
- Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle PEMFC
- Messtechnik und Modellierung von Brennstoffzellen

Traktionsbatterien für Elektrofahrzeuge

- Wichtige Kenngrößen und Funktionsprinzip
- Batterietypen – Werkstoffe und Funktion
- Lithium-Ionen-Batterie
- Messverfahren für Batterien
- Modellierung von Batterien

Vorlesungsbetreuung

Die Vorlesung wird betreut von

Dipl.-Ing. Jörg Illig, Tel.: 608-47714, Email: Joerg.Illig@kit.edu

Sprechstunden nach telefonischer Vereinbarung.

Weitere Informationen zur Vorlesung Batterien und Brennstoffzellen sowie alle Folien auf dem WWW-Server des IWE unter '<http://www.iwe.kit.edu>'.

Literatur

Grundlegende Werke

- *Hamann, C.H., Vielstich, W.:* Elektrochemie. Weinheim, Wiley-VCH, 4. Aufl. 2005
- *Ivers-Tiffée, E., v. Münch, W.:* Werkstoffe der Elektrotechnik. Wiesbaden, Teubner, 10. Aufl. 2007

Thermodynamik

- *Lucas, K.:* Thermodynamik: die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen, Berlin, Springer Verlag, 2001
- *Stephan, K., Mayinger, F.:* Thermodynamik – Band 1 Einstoffsysteme, Berlin, Springer-Verlag, 1998
- *Stephan, K., Mayinger, F.:* Thermodynamik – Band 2 Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, Berlin, Springer-Verlag, 1999
- *Langbein, W.:* Thermodynamik: Grundlagen und Anwendungen, Verlag Harri Deutsch, Frankfurt a.M. 1999

Brennstoffzellen

- *Larminie, J., Dicks, A.:* Fuel cell systems explained, New York, Wiley, 2003
- *Singhal, S.C., Kendall, K. (ed.):* High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and applications, Oxford, Elsevier Advanced Technology, 2003
- *Kordesch, K., Simader, G.:* Fuel Cells and their applications. Weinheim, VCH, 1996
- *Vielstich, W., Lamm, A., Gasteiger, H.A.:* Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications. New York, Wiley, 2003
- Fuel Cell Handbook. 7th ed., Morgantown, U.S Department of Energy, National Energy Technology Laboratory, 2004

Batterien

- *Jossen, A., Weydanz, W.:* Moderne Akkumulatoren richtig einsetzen. Untermeitingen, Reichardt Verlag 2006
- Handbook of Batteries. 4th ed., New York, MacGraw Hill 2011
- *Kahlen, H.:* Batterien. Essen, Vulkan, 1992

Inhaltsverzeichnis

1. Grundbegriffe der Thermodynamik	1
1.1. Wärme und Arbeit	1
1.2. Entropie	3
1.3. Innere Energie	4
1.4. Enthalpie	7
1.5. Freie Energie und freie Enthalpie	10
1.6. Thermodynamik chemischer Reaktionen	11
1.6.1. Das chemische Gleichgewicht	11
1.6.2. Reaktionsenthalpie	13
1.6.3. Reaktionsentropie	14
1.6.4. Freie Reaktionsenthalpie, Gibbssche Energie	15
1.7. Die ideale Wärmekraftmaschine	17
1.7.1. Perpetuum mobile 2. Art	17
1.7.2. Carnot-Prozess und Carnot-Wirkungsgrad	17
1.8. Thermodynamik der Brennstoffzelle	20
1.8.1. Wirkungsgrad	20
1.8.2. Theoretische Zellspannung	20
1.9. Thermodynamik der Brennstoffaufbereitung	25
1.9.1. Wasserstofferzeugung für PEM-Systeme	25
1.9.2. Interne Reformierung in MCFCs und SOFCs	30
2. Brennstoffzellen	33
2.1. Elektrische Energie aus Brennstoffzellen	33
2.2. Funktionsprinzip	36
2.3. Brennstoffzellentypen	45
2.3.1. Übersicht	45
2.4. Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC	50
2.4.1. Funktionsprinzip	50
2.4.2. Elektrolyt	52
2.4.3. Kathode	55
2.4.4. Anode	58
2.4.5. Messtechnik: Elektrische Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen	60
2.4.6. Baukonzepte	71
2.4.7. Systemtechnik	74
2.5. Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle PEMFC	79
2.5.1. Überblick	79
2.5.2. Funktionsprinzip	80
2.5.3. Baukonzept	84
2.5.4. Reformierung	85
2.5.5. Systemtechnik	89

2.6.	Brennstoffzellen mit flüssigem Elektrolyten	95
2.6.1.	Grundlagen	95
2.6.2.	Alkalische Brennstoffzelle AFC	97
2.6.3.	Phosphorsäure-Brennstoffzelle PAFC	98
2.6.4.	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle MCFC	99
3.	Batterien	103
3.1.	Geschichte und Entwicklung von Batterien	103
3.2.	Funktionsprinzip	109
3.3.	Grundlagen/wichtige Kenngrößen	113
3.3.1.	Kapazität	113
3.3.2.	Spannungsgrenzen	113
3.3.3.	Lade-/ Entladeprotokolle	113
3.3.4.	C-Rate	113
3.3.5.	Innenwiderstand	114
3.3.6.	Energie-/ Leistungsdichte	115
3.3.7.	Energie- und Leistungszellen	116
3.4.	Batterietypen	118
3.4.1.	Blei-Batterie	118
3.4.2.	Nickel-Cadmium-Batterie	122
3.4.3.	Nickel-Metall Hydrid (NiMH)	123
3.4.4.	Natrium-Schwefel-Batterie	124
3.4.5.	Natrium-Nickelchlorid-Batterie (ZEBRA-Batterie)	131
3.4.6.	Lithium-Ionen-Batterie	137
3.5.	Messtechnik	153
3.5.1.	OCV-Kennlinien	153
3.5.2.	Entladekennlinien	153
3.5.3.	Zyklische Voltammetrie	154
3.5.4.	Elektrochemische Impedanzspektroskopie	156
3.6.	Elektrochemische Modellierung von Batterien	160
3.6.1.	Ohmscher Widerstand	160
3.6.2.	Ideale Kapazität	160
3.6.3.	Induktivität	161
3.6.4.	Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Kapazität (RC-Element)	162
3.6.5.	Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Konstantphasenelement (RQ-Element)	162
3.6.6.	Modellierung von Diffusionsprozessen (Warburg-Element)	163
3.6.7.	Elektrochemisches Ersatzschaltbild für Lithium-Ionen Batterien	165
3.7.	Verhaltensmodellierung	168
A.	Anhang	175
A.1.	Glossar	175
A.2.	Vergleichstabelle für Gase und Brennstoffe	178
A.3.	Naturkonstanten und physikalische Größen	179

1. Grundbegriffe der Thermodynamik

Die theoretische Zellspannung einer idealen Brennstoffzelle (oder eines anderen elektrochemischen Energiewandlers) wird durch die freie Reaktionsenthalpie $\Delta_R G$ (Gibbssche Energie in Joule/mol) der Zellreaktion bestimmt. Allgemein gilt

$$U_{th} = -\frac{\Delta_R G}{nF}, \quad (1.1)$$

wobei n der Menge der bei der Reaktion transportierten Elektronen in *mol* entspricht und $F = e_0 N_A$ die Faraday-Konstante (Ladung eines Mols Elektronen) ist. Im Folgenden werden zunächst einige thermodynamische Größen erläutert und anschließend auf die Berechnung der Zellspannung aus diesen eingegangen. Des Weiteren wird für die Brennstoffveredelung die Abhängigkeit der Gaszusammensetzung von der freien Reaktionsenthalpie näher betrachtet.

Bei einer thermodynamischen Betrachtung von Systemen werden deren makroskopische Eigenschaften über Zustandsfunktionen (innere Energie, Enthalpie, Entropie, ...), die sich als Funktion von Zustandsvariablen (Temperatur, Druck, Zusammensetzung ...) ausdrücken lassen, beschrieben. Zustandsfunktionen sind wegunabhängige Funktionen. Es spielt keine Rolle, auf welchem Weg ein System seinen Zustand verändert und beispielsweise vom Zustand **1** mit der inneren Energie U_1 in den Zustand **2** mit der inneren Energie U_2 übergeht. Allgemein gilt für die Zustandsfunktion U somit

$$\oint dU = 0. \quad (1.2)$$

Dieses Kapitel basiert im Wesentlichen auf den Lehrbüchern [17]-[19]. Das Lehrbuch [25] bietet die Möglichkeit, den behandelten Stoff anhand von Aufgaben mit dazugehörigen Lösungen zu vertiefen, während [24] interessante historische Anmerkungen enthält. Die chemische Thermodynamik wird in [19] eingehend diskutiert.

1.1. Wärme und Arbeit

Die Energieänderung $\Delta U = U_2 - U_1$ kann in zwei Beiträge aufgeteilt werden. Diese Aufteilung wird durch folgende experimentellen Bedingungen definiert:

1. Energieübertrag bei konstanten äußeren Parametern x_i
2. Änderung äußerer Parameter bei gleichzeitiger thermischer Isolierung des Systems

Im ersten Fall werden die äußeren Parameter festgehalten; für ein Gas sind dies etwa das Volumen V und die Teilchenzahl N . Die unter diesen Bedingungen übertragene Energie ΔU wird als die dem System zugeführte **Wärmemenge** ΔQ definiert. Die Wärmemenge kann sowohl positiv als auch negativ sein; für $\Delta Q < 0$ gibt das System Energie ab. Die Energieänderung durch Änderung der äußeren Parameter x_i bei gleichzeitiger thermischer Isolierung ($\Delta Q = 0$) wird als die am System verrichtete **Arbeit** definiert. Bei der Kompression eines Gases wird der

äußere Parameter V geändert. Die dafür aufgewendete Arbeit vergrößert die Energie des Gases. Da Wärmezufuhr und Verrichtung von Arbeit gleichzeitig auftreten können, gilt

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W \quad \mathbf{1. \text{Hauptsatz der Thermodynamik}} \quad (1.3)$$

Häufig wird ΔW auch als die vom System verrichtete Arbeit definiert. Dann gilt $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$. Im abgeschlossenen System findet kein Austausch von Energie in Form von Wärme oder Arbeit mit anderen Systemen statt. Ein Prozess mit $\Delta Q = 0$ heißt **adiabatisch**. Wenn nach dem Übergang eines Systems vom Anfangszustand in den Endzustand der ursprüngliche Zustand durch erneutes Herstellen von Zwangsbedingungen nicht wieder erreichbar ist, spricht man von einem irreversiblen Prozess. Irreversible Prozesse führen über Nichtgleichgewichtszustände. Dagegen ist ein Prozess **reversibel**, wenn Anfangs- und Endzustand beliebig oft ineinander überführt werden können. Reversible Prozesse sind eine Idealisierung, die es streng genommen nicht gibt, denn wenn sich ein System im Gleichgewicht befindet, so ist dieser Zustand zeitunabhängig und es passiert makroskopisch nichts. Reversible Zustandsänderungen lassen sich jedoch durch kleine (infinitesimale) Änderungen der Zustandsvariablen simulieren, bei denen das Gleichgewicht nur leicht gestört wird. Wenn diese Änderungen genügend langsam erfolgen, hat das System genügend Zeit, immer wieder ins Gleichgewicht zu kommen.

1.2. Entropie

Ein System befindet sich mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit \mathcal{P} in einem Zustand m , der durch die Verteilung der Teilchen auf die dem System zugänglichen Energiezustände beschrieben wird. Es gibt viele Möglichkeiten der Verteilung der Teilchen auf die verschiedenen Energiezustände. In Metallen muss zum Beispiel für die Verteilung der Elektronen auf die Energiezustände im Leitungsband das Pauliprinzip beachtet werden. Jeder Verteilung n_m kann eine Wahrscheinlichkeit \mathcal{P}_m zugeordnet werden, mit der sich das System im Zustand m befindet. Der Gleichgewichtszustand, der von den Eigenschaften der Komponenten des Systems abhängt, entspricht der wahrscheinlichsten Verteilung der Teilchen auf die verschiedenen zur Verfügung stehenden Energiezustände. Ein System, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet, nimmt demnach einen Zustand geringerer Wahrscheinlichkeit ein, d.h. mit der Zeit entwickelt sich das System unter der Wechselwirkung der Teilchen zu einem Zustand höher Wahrscheinlichkeit hin bis es schließlich das Gleichgewicht erreicht. Zur Beschreibung dieser natürlichen Tendenz in Richtung statistisches Gleichgewicht durch Entwicklung zur Verteilung größter Wahrscheinlichkeit, wurde der wichtige Begriff der **Entropie** S eingeführt. Die Entropie ist als

$$S = k \ln \mathcal{P} \quad (1.4)$$

definiert, wobei die Boltzmann-Konstante k eingeführt wurde, um die Herleitungsgleichungen zu vereinfachen. Das Gleichgewicht ist der wahrscheinlichste Zustand, d.h. die Entropie ist im Gleichgewicht maximal. Diese Definition bedeutet, dass die Entropie eines Systems eine Eigenschaft des Zustandes ist, in dem sich das System befindet. Die Änderung der Entropie eines Systems, das von einem Zustand in einen anderen übergeht, ist unabhängig vom beschriebenen Weg, da sie nur von den Wahrscheinlichkeiten des Anfangs- und Endzustandes abhängt. Obwohl die Definition der Entropie nicht unmittelbar auf einen Zusammenhang mit anderen Größen wie Arbeit, Wärme oder Energie hinweist, besteht ein solcher Zusammenhang. Man kann zeigen, dass während eines isothermen ($T = \text{konst}$), reversiblen Prozesses die Änderung der Entropie, die aufgenommene Wärme und die absolute Temperatur des Systems über den Ausdruck

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T} \quad (\text{reversibler Prozess}) \quad (1.5)$$

miteinander verknüpft sind. Historisch wurde die Entropie durch diese Beziehung zum ersten mal definiert. Wenn ein System eine reversible Zustandsänderung von Zustand **1** nach Zustand **2** durchläuft, ist die Änderung der Entropie

$$S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T}. \quad (1.6)$$

Je nachdem, ob Wärme aufgenommen oder abgegeben wird, ist ΔS positiv oder negativ, da T positiv ist. Bei einer adiabatischen reversiblen Zustandsänderung ist $\Delta Q = 0$ und die Entropie bleibt erhalten, d.h. $\Delta S = 0$, und man sagt, der Prozess verlaufe **isentrop**.

1.3. Innere Energie

Die **innere Energie** U eines Systems setzt sich aus den verschiedenen Energiebeiträgen E_i der einzelnen Komponenten des Systems zusammen. Darunter fallen z.B. die Energie der Elektronen in den Atomen, die Bindungsenergie zwischen Atomen, die Translations- und Rotationsenergie der Moleküle in einem Gas oder die in dem System vorhandene Wärme. In einem abgeschlossenen System, d.h. einem System, das mit seiner Umgebung keine Energie austauschen kann, ist die innere Energie konstant, die einzelnen Energiebeiträge hingegen können sich durch physikalische oder chemische Prozesse, die in dem System ablaufen, verändern

$$U = \sum_i E_i = \text{const.} \quad \text{bzw.} \quad \Delta U = \sum_i \Delta E_i. \quad (1.7)$$

Die innere Energie eines beliebigen Systems lässt sich im einfachsten Fall als Funktion von Entropie S und Volumen V ausdrücken: $U = U(S, V)$. Die Änderung der inneren Energie vom Zustand **1** mit der Entropie S_1 und dem Volumen V_1 in den Zustand **2** mit S_2 und V_2 ergibt sich zu: $\Delta U_{12} = U_2 - U_1 = U(S_2, V_2) - U(S_1, V_1)$, wobei es aufgrund der Wegunabhängigkeit der Zustandsgröße keine Rolle spielt, ob zuerst die Temperatur und dann das Volumen oder umgekehrt oder beides zugleich geändert wird, d.h. dU ist ein vollständiges Differential und es gilt allgemein:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad \text{mit} \quad \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} \quad (1.8)$$

Der 1. Hauptsatz kann mit Hilfe von $dQ = TdS$ und $dW = -pdV$ umgeschrieben werden und lautet dann

$$dU = TdS - pdV. \quad (1.9)$$

Diese Gleichung wird auch als Fundamentalgleichung der inneren Energie bezeichnet.

Wenn die innere Energie U als Funktion ihrer sogenannten natürlichen Variablen (die Variablen, die als Differentiale auf der rechten Seite stehen) geschrieben wird, spricht man von einem thermodynamischen Potential und die Ableitung der inneren Energie nach einer natürlichen Variablen wird als thermodynamische Kraft bezeichnet. Es gilt:

$$T = \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial S} \right)_V \quad \text{und} \quad p = - \left(\frac{\partial U(S, V)}{\partial V} \right)_S. \quad (1.10)$$

Die Temperatur T ist die treibende Kraft für den Wärme- oder Entropieaustausch, der Druck p ist die treibende Kraft für den Volumenaustausch. Die thermodynamischen Kräfte werden als intensive Größen bezeichnet, während die mengenartigen Größen, die die natürlichen Variablen beschreiben, als extensive Größen bezeichnet werden. Werden zwei Systeme miteinander in Kontakt gebracht, so gleichen sich die intensiven Größen an, d.h. die Temperaturen gleichen sich an, so dass im Gleichgewicht $T = T_1 = T_2$ ist, oder es findet ein Druckausgleich statt mit $p = p_1 = p_2$. Intensive Größen addieren sich, so ist zum Beispiel $V = V_1 + V_2$. Für ein System mit konstantem Volumen V kann bei bekannter Wärmekapazität, einer messbaren Größe, die innere Energie bis auf die Integrationskonstante U_0 bestimmt werden. Für ideale Gase gilt:

$$U(T) = U_0 + \int_{0\text{K}}^T C_V dT \quad (1.11)$$

Die Bestimmung eines absoluten Wertes für die innere Energie eines realen Systems ist nicht möglich und auch nicht erforderlich, da nur die Änderung der inneren Energie ΔU während eines technischen Prozesses interessiert.

In einem System, das mit seiner Umgebung Energie nur in Form von Arbeit ΔW oder Wärme ΔQ austauschen kann, gilt der 1. Hauptsatz der Thermodynamik (Energieerhaltung) wie folgt:

$$\Delta U = \sum_i \Delta E_i = Q + W \quad \text{bzw.} \quad dU = dQ + dW \quad (1.12)$$

Dabei ist die Wärme ΔQ die Energie, die dem System zugeführt werden muss, um eine Temperaturerhöhung um ΔT zu erzielen: $\Delta Q = \int C_V dT$. C_V ist die Wärmekapazität eines Stoffes bei konstantem Volumen. Sie wird meistens auf die Masse des Stoffes bezogen. Arbeit ΔW kann einem System z.B. in Form von Volumenarbeit $dW_V = -pdV$ (z.B. Änderung des Volumens eines Behälters um dV) oder elektrischer Arbeit $dW_{el} = UI dt$ zugeführt werden. Bei Zufuhr elektrischer Energie muss unterschieden werden, ob die Energie in dem System als elektrische Energie erhalten bleibt (z.B. durch Aufladen eines Kondensators) oder in einem Widerstand in Wärmeenergie umgesetzt wird.

Bei vielen technischen Prozessen, speziell in Wärmekraftmaschinen, beschränkt sich der Energieaustausch eines Systems mit seiner Umgebung auf Wärmeenergie und Volumenarbeit. Man unterscheidet hier zwischen folgenden Fällen:

isotherm:	$T = \text{const.}$	$\Delta U = 0$	$\Delta Q = -\Delta W$
isochor:	$V = \text{const.}$	$\Delta U = \Delta Q$	$\Delta W = 0$
isentrop:	$S = \text{const.}$	$\Delta U = \Delta W$	$\Delta Q = 0$

Bei isochoren Prozessen, d.h. bei konstantem Volumen, ist die aufgenommene oder abgegebene Wärme gleich der Änderung der inneren Energie des Systems ($dU = dQ$). Der Zustand eines Systems bei einem isochoren Prozess lässt sich aus diesem Grund einfach über die innere Energie beschreiben.

Beispiel: Berechnung der zur Aufheizung von 1 l Wasser benötigten Wärmemenge ΔQ .

Hier wird der 1. Hauptsatz der Thermodynamik angewandt:

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W$$

Da hier keine Arbeit verrichtet wird, ist $\Delta W = 0$. Damit ergibt sich für ΔU :

$$\Delta U = \int_{T_0}^T C_V dT = \Delta Q$$

Für Flüssigkeiten ist die Wärmekapazität C_V näherungsweise unabhängig von der Temperatur, so dass die Gleichung sich vereinfacht zu:

$$\Delta U = C_V \cdot \Delta T = \Delta Q$$

Oder mit der massenspezifischen Wärmekapazität c_v :

$$\Delta U = c_v \cdot \rho \cdot V \cdot \Delta T = \Delta Q$$

Für Wasser ist die massenspezifische Wärmekapazität $c_v = 4,2 \text{ (kJ)/(kg K)}$. Mit der Dichte $\rho = 1 \text{ kg/l}$ ergibt sich für die Aufheizung von 1 l Wasser von 25°C auf 100°C die Wärmemenge:

$$\Delta Q = 4,2 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}} \cdot 1 \frac{\text{kg}}{\text{l}} \cdot 1 \text{ l} \cdot (100^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}) = 315 \text{ kJ}$$

1.4. Enthalpie

Zur Beschreibung von chemischen Reaktionen im durchströmten, offenen Gefäß bei konstantem Druck wie auch der elektrochemischen Prozesse in Brennstoffzellen und Batterien ist es zweckmäßiger, eine neue Zustandsfunktion einzuführen. Als neue Funktion, die das System vollständig beschreibt, wird die Enthalpie H definiert:

Definition:

$$H = U + pV \quad (1.13)$$

Das Produkt pV kann als Verschiebearbeit gedeutet werden, die nötig ist, um ein Volumenelement eines Fluides in unser offenes System hinein bzw. heraus zu schieben. Nach Gl. 1.13 ist diese Verschiebearbeit schon im Term für die Enthalpie „enthalten“ und muss nicht mehr berücksichtigt werden. Es gilt weiterhin:

$$dU = TdS - pdV = dH - d(pV) = dH - (pdV + Vdp) \quad (1.14)$$

Daraus folgt für die Fundamentalgleichung der Enthalpie H :

$$dH = d(U + pV) = dU + d(pV) = TdS + Vdp \quad (1.15)$$

Dabei gelten die Beziehungen

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \quad (1.16)$$

Bei konstantem Druck ist $dp = 0$ und $dH = TdS = dQ$, d.h. die aufgenommene oder abgegebene Wärme führt ausschließlich zu einer Änderung der Enthalpie. Dementsprechend ist die Wärmekapazität C_p bei konstantem Druck definiert als:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p. \quad (1.17)$$

Diese Größe kann wie auch C_V durch Messungen bestimmt werden. Die Wärmekapazität (als molare Wärmekapazität der Stoffmenge $1 \text{ mol} = 6,022 \cdot 10^{23}$ Teilchen) wird meist mit folgender Funktion approximiert:

$$c_p = a + bT + cT^{-2}. \quad (1.18)$$

Tabelle 1.1 gibt die Werte für einige Stoffe wieder, die für Reaktionen in Brennstoffzellen von Interesse sind. Mit Hilfe dieser Werte lässt sich der Verlauf der Enthalpie in Abhängigkeit von der Temperatur bis auf die additive Konstante H_0 angeben.

$$H(T) = H_0 + \int_{0\text{K}}^T C_p dT \quad (1.19)$$

Dieser Zusammenhang gilt nur innerhalb einer Phase. Bei einer Phasenumwandlung (z.B. fest-flüssig, flüssig-gasförmig) wird die Wärmekapazität unendlich groß, da sich die Temperatur bei der Aufnahme bzw. Abgabe von Wärme nicht verändert. Beim Überschreiten dieser Temperatur wird eine latente Umwandlungswärme umgesetzt, das ist die Energie, die für den Übergang von der einen in die andere Phase benötigt bzw. freigesetzt wird. Diese Energie wird beispielsweise beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand zum Aufbrechen der Bindungen zwischen

Substanz	$a \left[\frac{\text{J}}{\text{molK}} \right]$	$b \left[\frac{\text{J}}{\text{molK}^2} \right]$	$c \left[\frac{\text{JK}}{\text{mol}} \right]$
O ₂	29.96	$4.18 \cdot 10^{-3}$	$-1.67 \cdot 10^5$
N ₂	28.58	$3.76 \cdot 10^{-3}$	$-0.50 \cdot 10^5$
H ₂	27.28	$3.26 \cdot 10^{-3}$	$0.50 \cdot 10^5$
H ₂ O flüssig	75.48	-	-
H ₂ O gasförmig	30.54	$10.29 \cdot 10^{-3}$	-
CO	28.41	$4.10 \cdot 10^{-3}$	$-0.46 \cdot 10^5$
CO ₂	44.22	$8.79 \cdot 10^{-3}$	$-8.62 \cdot 10^5$
CH ₄	23.64	$47.86 \cdot 10^{-3}$	$-1.92 \cdot 10^5$

Tabelle 1.1.: Koeffizienten einiger Reaktanden und Reaktionsprodukte von Brennstoffzellenreaktionen unter Standardbedingung ($T = 25^\circ\text{C}$, $p = 1,013 \text{ bar}$) zur Berechnung der Wärmekapazität nach Gleichung 1.18, Quelle:[21].

den Atomen im Festkörper verbraucht. Bei bekannten Umwandlungswärmen oder Enthalpien lässt sich $H(T)$ wie folgt angeben:

$$H(T) = H_0 + \int_{0\text{K}}^{T_S} C_p^s dT + \Delta_S H + \int_{T_S}^{T_V} C_p^l dT + \Delta_V H + \int_{T_V}^T C_p^g dT \quad (1.20)$$

wobei T_S die Schmelz- und T_V die Siedetemperatur, $\Delta_S H$ die Schmelz- und $\Delta_V H$ die Verdampfungsenthalpie und C_p^s , C_p^l , C_p^g die Wärmekapazitäten der festen (solid), flüssigen (liquid) und gasförmigen (gaseous) Phase sind.

Beispiel: Abkühlung eines Gases mit Kühlwasser in einem idealen Wärmeübertrager
Bild 1.1 zeigt die durch den Wärmeübertrager gehenden Stoffströme

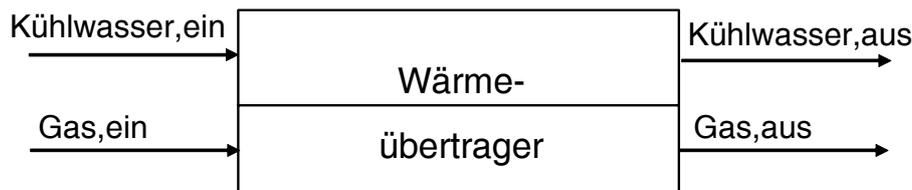


Bild 1.1.: Schematische Darstellung eines idealen Wärmeübertragers. Bei der Anwendung des 1. Hauptsatzes ist zu beachten, dass nur Energieströme bilanziert werden, die über die äußeren Grenzen des Systems treten.

Hier findet der erste Hauptsatz der Thermodynamik für offene (durchströmte) Systeme Anwendung. Dieser lautet:

$$\sum_i \dot{M}_i \cdot (\Delta h_i + \Delta e_{kin,i} + \Delta e_{pot,i}) = P + \dot{Q} \quad (1.21)$$

Dabei ist P die verrichtete Leistung (mechanisch oder elektrisch), $\dot{Q} = \frac{dQ}{dt}$ die pro Zeiteinheit übertragene Wärmemenge und $\dot{M}_i = \frac{dM_i}{dt}$ die pro Zeiteinheit durchströmende Masse des Stoffes i . h_i steht für die massenspezifische Enthalpie des Stoffes i und Δe_{kin} für die Änderung der massenspezifischen kinetischen bzw. Δe_{pot} für die Änderung der potentiellen Energie der

Stoffströme. In unserem idealen Wärmeübertrager sollen keine Wärmeverluste auftreten. Damit übertritt kein Wärmestrom die Systemgrenze (in diesem Fall ist das die äußere Wand des Wärmeübertragers) und es gilt: $\dot{Q} = 0$. Ebenso wird keine Leistung verrichtet ($P = 0$) und die Änderungen von potentieller und kinetischer Energie sind vernachlässigbar. Damit wird Gl.1.4 vereinfacht zu:

$$\sum_i \dot{M}_i \cdot \Delta h_i = 0$$

bzw.

$$\dot{M}_{Gas} \cdot \Delta h_{Gas} = \dot{M}_{KW} \cdot \Delta h_{KW}$$

Für die Änderung der spezifischen Enthalpie des Kühlwassers (KW) gilt: $\Delta h_{KW} = c_{p,KW} \cdot \Delta T_{KW}$. Für das Gas kann bei großen Temperaturdifferenzen nicht mehr angenommen werden, dass die spezifische Wärmekapazität unabhängig von der Temperatur ist. In erster Näherung kann aber mit einer gemittelten Wärmekapazität $\bar{c}_{p,Gas}$ gerechnet werden:

$$\Delta h_{Gas} = \int_{T_{ein}}^{T_{aus}} c_{p,Gas} dT \approx \bar{c}_{p,Gas} \cdot \Delta T$$

Daraus folgt:

$$\dot{M}_{KW} \cdot c_{p,KW} \cdot \Delta T_{KW} = \dot{M}_{Gas} \cdot \bar{c}_{p,Gas} \cdot \Delta T_{Gas}$$

Zahlenwerte: $\dot{M}_{Gas} = 0,001 \text{ kg/s}$, $\dot{M}_{KW} = 0,01 \text{ kg/s}$. Der Gasstrom solle von 800°C auf 200°C abgekühlt werden. Die mittlere massenspezifische Wärmekapazität betrage in diesem Temperaturbereich $\bar{c}_{p,Gas} = 1,12 \text{ kJ/(kg K)}$. Damit ergibt sich für die Temperaturzunahme des Kühlwassers mit $c_{p,KW} = 4,2 \text{ kJ/(kg K)}$:

$$\Delta T_{KW} = \frac{\dot{M}_{Gas} \cdot \bar{c}_{p,Gas} \cdot \Delta T_{Gas}}{\dot{M}_{KW} \cdot c_{p,KW}} = \frac{0,001 \text{ kg/s} \cdot 1,12 \text{ kJ/(kgK)} \cdot (800^\circ\text{C} - 200^\circ\text{C})}{0,01 \text{ kg/s} \cdot 4,2 \text{ (kJ/kgK)}} = 15,7^\circ\text{C}$$

1.5. Freie Energie und freie Enthalpie

Während die innere Energie U für abgeschlossene Systeme, d.h. kein Austausch von Wärme oder Volumina, und die Enthalpie H für Systeme mit konstantem Druck die adäquaten Zustandsfunktionen sind, wird zur Beschreibung von Systemen, die an ein Wärmereservoir gekoppelt sind (konstante Temperatur), die freie Energie F eingeführt. Bei zusätzlich konstant gehaltenem Druck wird die freie Enthalpie G (auch freie Gibbs-Energie genannt) zur Beschreibung des Systems (z.B. der Brennstoffzelle) genutzt. Zur Veranschaulichung betrachten wir ein System \mathcal{A} , das in thermischem Kontakt mit dem Wärmereservoir \mathcal{A}' steht, d.h. \mathcal{A} kann Wärme aufnehmen oder abgeben, ohne dass sich die Temperatur von \mathcal{A}' ändert. Die Temperatur von \mathcal{A}' betrage T . Unter isothermen Bedingungen wird die von \mathcal{A}' nach \mathcal{A} übertragene Wärme berechnet über:

$$dQ = TdS \quad (1.22)$$

Die Wärmemenge dQ steht dem System \mathcal{A} als Energie zum Verrichten von Arbeit zur Verfügung und der 1. Hauptsatz der Thermodynamik kann als

$$dU = dQ + dW \quad (1.23)$$

geschrieben werden. Wird nun Gl. 1.22 in Gl. 1.23 eingesetzt und Gl. 1.23 nach dW aufgelöst, so ergibt sich:

$$dW = dU - TdS \quad (1.24)$$

oder mit Einführung der **freien Energie** $F = U - TS$:

$$dW = dU - TdS + SdT - SdT = d(U - TS) + SdT = F + SdT \quad (1.25)$$

In unserem isothermen Fall ist $SdT = 0$ und somit ist *die im reversiblen (=verlustfreien) Fall gewinnbare Arbeit gleich der Änderung der freien Energie: $dW = dF$* . In der Realität kann diese Energie aber aufgrund von verschiedenen Verlustmechanismen (Wärmeleitungsverluste, elektrische Leitungsverluste (= Umwandlung von Arbeit in Wärme,..)) nicht vollständig genutzt werden, so dass gilt:

$$dW \leq dF \quad (1.26)$$

Bei konstantem Druck und konstanter Temperatur wird die **freie Enthalpie** G definiert als:

$$G = H - TS \quad (1.27)$$

Analog zu Gl. 1.26 gilt auch in diesem Fall:

$$dW \leq dG \quad (1.28)$$

So lässt sich die maximal gewinnbare Arbeit von elektrochemischen Energiewandlern wie Brennstoffzellen über die freie Enthalpie berechnen (s. Kap. 1.6.4).

1.6. Thermodynamik chemischer Reaktionen

1.6.1. Das chemische Gleichgewicht

Die bisherigen Betrachtungen bezogen sich nur auf Systeme, in denen keine chemischen Reaktionen stattfinden, das heißt, dass die Stoffmenge n_i der Komponente i konstant ist. Da in der Brennstoffzelle und bei der Wasserstoffherzeugung jedoch chemische Reaktionen ablaufen, müssen die thermodynamischen Potentialfunktionen um die extensive Variable n_i erweitert werden. Für Systeme mit K Komponenten lautet die thermodynamische Potentialfunktion für die innere Energie:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_K) \quad (1.29)$$

Für das vollständige Differential ergibt sich:

$$dU = \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V, n_i}}_T dS + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S, n_i}}_{-p} dV + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq i} dn_i \quad (1.30)$$

Die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Stoffmenge n_i im letzten Summanden ist definiert als das **chemische Potential** μ_i der Komponente i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V, S, n_j \neq i} \quad (1.31)$$

Die Fundamentalgleichung für die innere Energie lautet dann

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1.32)$$

mit $H = U + pV$ ergibt sich für die Fundamentalgleichung der Enthalpie:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1.33)$$

Für die freie Enthalpie lautet die Fundamentalgleichung mit $G = H - TS$:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1.34)$$

Bei konstantem Druck (mechanisches Gleichgewicht) und konstanter Temperatur (thermisches Gleichgewicht) fallen die ersten beiden Summanden weg und man erhält:

$$dG|_{(T,p)} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1.35)$$

Im Gleichgewicht ist $dG = 0$, so dass die Bedingung für das **chemische Gleichgewicht** lauten muss:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dG = 0 \quad (1.36)$$

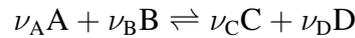
Das chemische Potential der Komponente i kann durch die **Zustandsgleichung für das chemische Potential idealer Gase in Mischungen** berechnet werden [19]:

$$\mu_i(p, T) = \mu_{oi}(p_0, T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \quad (1.37)$$

Dabei steht μ_{oi} für die Konzentration des reinen Stoffes unter Standardbedingungen. p_0 bezeichnet den Standarddruck. Um nun die **Gaszusammensetzung nach einer chemischen Gleichgewichtsreaktion** zu berechnen, wird Gl. 1.37 in Gl. 1.36 eingesetzt.

$$\sum_{i=1}^K \left(\mu_{oi}(p_0, T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \right) dn_i = 0 \quad (1.38)$$

Für eine allgemeine Reaktion mit der Reaktionsgleichung



können die differentiellen Änderungen der Stoffmengen der Komponenten dn_i beschrieben werden durch

$$dn_i = \nu_i d\zeta \quad (1.39)$$

Dabei ist ζ die Reaktionslaufzahl in mol, die ein Maß für den Formelumsatz der Reaktion ist. Sie besitzt zu Beginn der Reaktion den Wert Null und nimmt im Verlauf der Reaktion zu, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Der stöchiometrische Koeffizient ν_i der einzelnen Komponenten ist positiv für Produkte (entstehende Stoffe C und D) und negativ für Edukte (verschwindende Stoffe A und B). Es ergibt sich somit

$$\sum_{i=1}^K \left(\nu_i \mu_{oi}(p_0, T) + RT \nu_i \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \right) d\zeta = 0 \quad (1.40)$$

Division durch $d\zeta$ und Umformung der Gleichung führt zu

$$RT \ln \left(\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \right) = \sum_i \nu_i \mu_{oi} = \Delta_R \mu_0 \quad (1.41)$$

und

$$\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_R \mu_0}{RT} \right) = K(T) \quad (1.42)$$

Gl 1.42 ist das **Massenwirkungsgesetz für homogene Reaktionen idealer Gase**. $K(T)$ ist die **Gleichgewichtskonstante**. Sie ist abhängig von der Temperatur und von der Änderung des chemischen Potentials der reinen Stoffe $\Delta_R \mu_0$ durch die Reaktion. Es gilt

$$\Delta_R \mu_0 = \Delta_R G_0 \quad (1.43)$$

Auf die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_0$ wird in Kapitel 1.6.4 eingegangen. Für ideale Gase gilt: $p_i = y_i p$. Dabei ist y_i der Stoffmengenanteil der Komponente i ($y_i = \frac{n_i}{n_{ges}}$). Einsetzen des Ausdrucks in Gl 1.42 führt zu

$$\prod_i \left(y_i \frac{p}{p_0} \right)^{\nu_i} = \prod_i y_i^{\nu_i} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\Delta_R \nu} = K(T) \quad (1.44)$$

Dabei ist $\Delta_R \nu = \sum_i \nu_i$. Eine weitere Umformung der Gleichung soll die Druckabhängigkeit der Gaszusammensetzung im Gleichgewicht veranschaulichen:

$$\prod_i \left(\frac{y_{i, \text{Produkte}}^{\nu_i}}{y_{i, \text{Edukte}}^{\nu_i}} \right) = K(T) \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\Delta_R \nu} \quad (1.45)$$

Aus Gl. 1.45 ist ersichtlich, dass eine Druckerhöhung für *Reaktionen, in denen die Stoffmenge zunimmt* ($\Delta_R \nu > 0$) zu einer Verkleinerung des Terms auf der linken Seite der Gleichung führen muss (da K unabhängig vom Druck ist). Dies führt zu einer Erhöhung der Stoffmengenanteile der Edukte im Verhältnis zu den Stoffmengenanteilen der Produkte. Eine Druckerhöhung verschiebt in diesem Fall somit das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte, eine Druckabsenkung auf die Seite der Produkte. Umgekehrt führt eine Druckerhöhung für Reaktionen, in denen die Stoffmenge abnimmt, zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte und eine Druckabsenkung zu einer Verschiebung in Richtung der Edukte. Mit der Annahme, dass die Entropie- und die Enthalpieänderungen, $\Delta_R S_0$ bzw. $\Delta_R H_0$, unabhängig von der Temperatur sind, gilt für die freie Enthalpie die Beziehung $\Delta_R G_0 = \Delta_R H_0 - T \Delta_R S_0$. Es ergibt sich somit

$$\prod_i y_i^{\nu_i} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\Delta_R \nu} = \exp \left(-\frac{\Delta_R H_0}{RT} + \frac{\Delta_R S_0 T}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{\Delta_R H_0}{RT} + \frac{\Delta_R S_0}{R} \right) = K(T) \quad (1.46)$$

Für exotherme Reaktionen (Wärme erzeugende Reaktionen, $\Delta_R H_0 < 0$) nimmt der erste Term im Exponenten mit einer Temperaturerhöhung ab. Dies führt zu einer Erniedrigung der Gleichgewichtskonstante mit steigender Temperatur und zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Eduktseite (Komponenten mit $\nu_i < 0$). Umgekehrt nimmt K für endotherme Reaktionen mit steigender Temperatur zu und das Gleichgewicht wird in Richtung der Produkte verschoben. Werden die Stoffmengenanteile der Edukte in Gleichung 1.44 nun durch Zufuhr von Edukten erhöht (Dies führt zu einer Vergrößerung des Nenners), so muss der Zähler ebenfalls erhöht werden, damit Gl. 1.44 erfüllt bleibt. Diese Erhöhung wird durch die Reaktion erzielt, in welcher die Stoffmengen bzw. Stoffmengenanteile der Edukte abnehmen und die Anteile der Produkte zunehmen, bis die Gleichgewichtsbedingung wieder erfüllt ist. Es zeigt sich so, dass eine Erhöhung der Eingangsstoffmenge eines Eduktes zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Produkte führt. Umgekehrt verursacht eine Erhöhung der Produktmenge eine Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung der Edukte. Allgemein lässt sich sagen, *dass die Ausübung eines äußeren Zwanges auf das System (Temperaturerhöhung, Druckerhöhung oder Erhöhung der Stoffmenge einer oder mehrerer Komponenten) zu einem Ausweichen des Gleichgewichts in die Richtung führt, in welcher die Wirkung der Änderung verringert wird (Prinzip von LeChatelier)*.

1.6.2. Reaktionsenthalpie

Bei einer chemischen Reaktion verschwinden zusammen mit den Teilchen einer Komponente auch deren innere Energie und Entropie. Die neue Komponente entsteht komplett mit innerer Energie und Entropie. Die additiven Konstanten der Energie und Entropie, die bisher nicht betrachtet wurden, werden jetzt wichtig. Beispielsweise gilt für die Enthalpie bei konstantem Druck Gleichung (1.19). Die Reaktionswärme $dQ = T dS = dH - V dp$ entspricht der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$, wenn die Reaktion isobar verläuft.

$$\int_1^2 dQ = Q_{12} = \int_1^2 dH = H_2 - H_1 = \Delta_R H \quad (1.47)$$

Wenn $\Delta_R H$ positiv ist, spricht man von einer endothermen Reaktion. Es muss Energie zugeführt werden, um den Endzustand zu erreichen. Für $\Delta_R H < 0$ spricht man von einer exothermen Reaktion, d.h. es wird Energie frei.

Die Reaktionsenthalpie hängt von der Temperatur und dem Druck ab, bei denen die Reaktion abläuft. Man gibt daher die Reaktionsenthalpie für den sogenannten Standardzustand an. Als Standardzustände wählt man bei Gasen den idealen Zustand, bei festen und flüssigen Stoffen den Zustand reiner Phase, jeweils bei 1,013 bar=1 atm und 298 K=25 °C. Für die molare Standardreaktionsenthalpie (Einheit: kJ/mol) wird das Symbol $\Delta_R H_0$ verwendet.

Da sich immer nur Enthalpieänderungen messen lassen, muss ein Nullpunkt der Enthalpieskala gewählt werden. Dieser wurde folgendermaßen definiert: *Die stabilste Form eines Elements bei 25 °C und einem Druck von 1,013 bar besitzt die Enthalpie Null.* Dadurch erhält man die Enthalpie einer Verbindung aus der Reaktionswärme die bei ihrer Bildung aus den Elementen auftritt. *Die molare Reaktionsenthalpie bei Standardbedingungen wird **Standardbildungsenthalpie** genannt und mit $\Delta H_{B,0}$ abgekürzt.*

Die Standardreaktionsenthalpie für eine beliebige Reaktion wird aus den Standardbildungsenthalpien berechnet über

$$\Delta_R H_0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{B,0} \quad (1.48)$$

Es ist natürlich zu beachten, dass unterschiedliche Aggregatzustände auch unterschiedliche Standardbildungsenthalpien aufweisen, da Phasenübergänge auch durch Abgabe oder Aufnahme von Wärmeenergie gekennzeichnet sind.

Beispiel: Auslegung eines Wasserstoffbrenners

Hierzu soll der Volumenstrom an Wasserstoff berechnet werden, der zur Erzeugung einer Wärmeleistung von 10 kW benötigt wird. Dabei wird der Wasserstoff, vom Standardzustand ausgehend, in der Verbrennungsreaktion: $\text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ umgesetzt. Der 1. Hauptsatz für den Brenner lautet:

$$\dot{Q} = \dot{N}_{\text{H}_2} \Delta_R H_{0, \text{Verbr}, \text{H}_2}$$

Dabei ist $\dot{N}_{\text{H}_2} = dN_{\text{H}_2}/dt$ die pro Zeiteinheit umgesetzte Wasserstoffmenge und $\Delta_R H_{0, \text{Verbr}, \text{H}_2}$ die molare Reaktionsenthalpie für die Wasserstoffverbrennung, oder auch **Heizwert** des Wasserstoffs. Dieser berechnet sich nach Gl. 1.48 zu:

$$\begin{aligned} \Delta_R H_{0, \text{Verbr}, \text{H}_2} &= \Delta H_{B,0, \text{H}_2\text{O}} - (\Delta H_{B,0, \text{H}_2} + 1/2 \Delta H_{B,0, \text{O}_2}) \\ &= -242 \text{ kJ/mol} - (0 + 0) \text{ kJ/mol} \\ &= -242 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den benötigten Wasserstoff-Stoffmengenstrom:

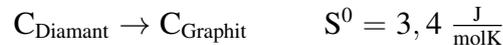
$$\dot{N}_{\text{H}_2} = \frac{\dot{Q}}{|\Delta_R H_{0, \text{Verbr}, \text{H}_2}|} = 0,041 \text{ mol/s}$$

Das molare Volumen für Wasserstoff unter Standardbedingungen beträgt $v = 22,4$ l/mol. Für die Erzeugung von 10 kW Wärmeleistung wird so ein Wasserstoffvolumenstrom von 0,93 l/s benötigt.

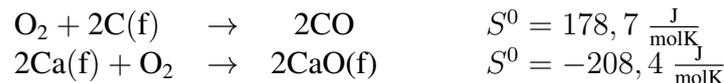
1.6.3. Reaktionsentropie

Im Gegensatz zur Enthalpie können für die Entropie Absolutwerte angegeben werden. Als Standardentropie S^0 ist die Entropie von einem Mol einer reinen Phase bei 25 °C und 1,013 bar

festgelegt worden. Für Gase wird ideales Verhalten vorausgesetzt. Ein Festkörper mit einer regelmäßigen Anordnung der Gitterbausteine hat einen höheren Ordnungsgrad als ein Gas, d.h. beim Phasenübergang in ungeordnetere Aggregatzustände nimmt die Entropie sprunghaft zu. Zum Beispiel hat Diamant eine höhere Gitterordnung als Graphit.



Große Entropieänderungen treten auch auf, wenn bei der Reaktion eine Änderung der Stoffmenge der gasförmigen Reaktionsteilnehmer erfolgt.



Bei Reaktionen mit negativer Entropiedifferenz muss die Entropie der Umgebung zunehmen.

1.6.4. Freie Reaktionsenthalpie, Gibbssche Energie

Die Gleichgewichtslage einer chemischen Reaktion hängt sowohl von der Reaktionsenthalpie $\Delta_R H$ als auch von der Reaktionsentropie $\Delta_R S$ ab. Für eine chemische Reaktion, die bei der Temperatur T abläuft, ist die freie Reaktionsenthalpie

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S. \quad (1.49)$$

Bei Abnahme der Entropie um $\Delta_R S$ bei einer chemischen Reaktion muss von der freiwerdenden Reaktionsenthalpie mindestens der Betrag $T \Delta_R S$ der Umgebung zugeführt werden, damit insgesamt die Entropiebilanz positiv oder gleich Null (reversibler Prozess) ist.

Ebenso wie die Absolutwerte der Enthalpie sind auch die Absolutwerte der freien Enthalpie der Elemente in den Standardzuständen Null gesetzt. Die freie Standardbildungsenthalpie ΔG_B^0 ist die freie Bildungsenthalpie, die bei der Bildung von 1 mol einer Verbindung im Standardzustand aus den Elementen im Standardzustand auftritt.

Eine Reaktion läuft nur ab, solange $\Delta_R G < 0$ ist. Je mehr Reaktionswärme frei wird und je mehr die Entropie zunimmt, um so weiter liegt bei der chemischen Reaktion das Gleichgewicht auf der Seite der Endstoffe. Bei tiefen Temperaturen laufen nach LeChatelier nur exotherme Reaktionen freiwillig ab, da $\Delta_R G \approx_R H$ ist. Bei sehr hohen Temperaturen ist $\Delta_R G \approx -T \Delta_R S$ und es können dagegen nur solche Reaktionen ablaufen, bei denen die Entropie der Endstoffe größer als die der Ausgangstoffe ist.

Beispiel: Berechnung der Gleichgewichtskonstante für die H_2 -Oxidation

Für die freie Reaktionsenthalpie gilt in erster Näherung:

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S$$

Im Falle der H_2 -Oxidation berechnet sich $\Delta_R G$ zu:

$$\begin{aligned} \Delta_R G_{0, \text{H}_2, \text{Ox}} &= -242 \text{ kJ/mol} - T \cdot (0.1888 \text{ kJ}/(\text{mol K}) - 0.1307 \text{ kJ}/(\text{mol K}) \\ &\quad - 0.5 \cdot 0.2051 \text{ kJ}/(\text{mol K})) \\ &= -242 \text{ kJ/mol} + 0.045 \text{ kJ}/(\text{mol K}) \cdot T \end{aligned}$$

Die freie Reaktionsenthalpie nimmt also mit steigender Temperatur zu und die Reaktion läuft daher am besten bei niedrigen Temperaturen ab. Bei Standardbedingungen ($T=298\text{ K}$) liegt der Wert bei $\Delta_R G_{0,H_2,Ox} = -228\text{ kJ/mol}$. Für die Gleichgewichtskonstante ergibt sich:

$$K(298\text{ K}) = \frac{p_{H_2O(g)}\sqrt{p_0}}{p_{H_2(g)}\sqrt{p_{O_2(g)}}} = \exp\left(-\frac{\Delta_R G_{0,H_2,Ox}}{R \cdot 298\text{ K}}\right) = 1.14 \cdot 10^{40}$$

Das Gleichgewicht liegt also sehr weit auf der Produktseite, so dass der Wasserstoff praktisch vollständig umgesetzt werden kann.

chem. Verbindung	ΔH_B^0 [kJ/mol]	ΔG_B^0 [kJ/mol]	S^0 [J/molK]
H	+218.0	+203.3	114.7
F	+79.0	+61.9	158.8
Cl	+121.7	+105.7	165.2
O	+249.2	+231.8	161.1
N	+472.7	+455.9	153.3
C(f)(Graphit)	0	0	5.8
C(f)(Diamant)	+1.895	+2.9	2.4
H ₂	0	0	130.7
F ₂	0	0	202.8
N ₂	0	0	161.6
Cl ₂	0	0	223.1
O ₂	0	0	205.1
O ₃	+142.8	+163.3	239.0
H ₂ O(g)	-242.0	-228.7	188.8
H ₂ O(fl)	-286.0	-237.3	70.0
HF	-271.3	-273.4	173.8
HCl	-92.4	-95.4	186.9
NO	+90.3	-86.6	210.8
NH ₃	-46.1	-16.5	192.5
CO	-110.6	-137.2	197.7
CO ₂	-393.8	-394.6	213.8

Tabelle 1.2.: Standardbildungsenthalpien ΔH_B^0 , freie Standardbildungsenthalpien ΔG_B^0 und Standardentropien S^0 einiger chemischer Verbindungen bzw. Elemente [20],[21].

1.7. Die ideale Wärmekraftmaschine

1.7.1. Perpetuum mobile 2. Art

Eine ideale Wärmekraftmaschine kann man sich als ein System aus Wärmereservoir mit Temperatur T und Maschine denken, die während eines Zyklus die Wärmemenge ΔQ absorbiert und diese in Nutzarbeit ΔW umwandelt. Ein Zyklus ist dadurch gekennzeichnet, dass das System Maschine nach dem Verrichten der Nutzarbeit sich wieder im Ausgangszustand befindet, d.h. es gilt

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 0. \quad (1.50)$$

Diese Umwandlung von Wärme in Arbeit ist mit dem 1. Hauptsatz der Thermodynamik verträglich. Dem 1. Hauptsatz widersprechen würde dagegen eine Vorrichtung, die aus dem Nichts Arbeit erzeugt; eine solche hypothetische Maschine wird als Perpetuum mobile 1. Art bezeichnet. Für das System Maschine gilt nach einem Zyklus $\Delta S_M = 0$. Dem Wärmereservoir wird die Wärmemenge ΔQ entzogen, d.h. die Entropie ändert sich um $\Delta S_R = -\Delta Q/T$. *Nach dem 2. Hauptsatz der Thermodynamik muss die Entropie des Gesamtsystems entweder zunehmen oder gleich bleiben.* Da aber die Entropie des Wärmereservoirs abnimmt, gilt für die Entropie des Gesamtsystems

$$\Delta S = \Delta S_R + \Delta S_M = -\frac{\Delta Q}{T} < 0. \quad (1.51)$$

Dies steht im Widerspruch zum 2. Hauptsatz. Eine solche Wärmekraftmaschine bezeichnet man als Perpetuum mobile 2. Art. Die Unmöglichkeit, eine solche periodische Maschinen zu bauen, drückt aus, dass die Energieform „Wärme“ (ungeordnete Bewegung) minderwertig gegenüber der Energieform „Arbeit“ (geordnete Bewegung) ist.

1.7.2. Carnot-Prozess und Carnot-Wirkungsgrad

Die Verletzung des 2. Hauptsatzes kann umgangen werden, wenn das System Maschine zusätzlich an ein zweites Wärmereservoir \mathcal{R}_2 angeschlossen ist, das die Verringerung der Entropie in Reservoir \mathcal{R}_1 kompensiert. Bestenfalls ist die Entropieänderung gleich Null und man hat eine ideale Wärmekraftmaschine. Zur Realisierung einer solchen Carnot-Maschine wird die Maschine zwischen zwei Wärmereservoirs unterschiedlicher Temperatur geschaltet. Die Wärme fließt von selbst vom wärmeren System mit der Temperatur T_1 zum kälteren mit T_2 . Dieses Verhalten ist analog zum elektrischen Stromfluss, der vom hohen elektrischen Potential zum niedrigen fließt. Während eines Zyklus nimmt die Maschine die Wärmemenge ΔQ_1 auf, gibt ΔQ_2 ab und verrichtet die Arbeit $-\Delta W$. Das Minus kommt daher, dass dem System Maschine beim Verrichten der Arbeit Energie entzogen wird. Der 1. Hauptsatz lautet dann:

$$\Delta U = \Delta Q_1 - \Delta Q_2 - \Delta W = 0 \quad (1.52)$$

Nach dem Zyklus befindet sich das System wieder im Ausgangszustand, d.h. $\Delta U = 0$ und $\Delta S_M = 0$. Die Differenz der Wärmemengen

$$\Delta Q_1 - \Delta Q_2 = \Delta W \quad (1.53)$$

wurde in Arbeit umgewandelt. Die Entropieänderung der Wärmereservoirs beträgt

$$\Delta S_{\mathcal{R}_1} = -\frac{\Delta Q_1}{T_1} \quad \text{und} \quad \Delta S_{\mathcal{R}_2} = \frac{\Delta Q_2}{T_2}. \quad (1.54)$$

Für das gesamte System gilt dann

$$\Delta S = \Delta S_{\mathcal{R}_1} + \Delta S_M + \Delta S_{\mathcal{R}_2} = \frac{\Delta Q_2}{T_2} - \Delta Q_1 T_1 \geq 0. \quad (1.55)$$

Dies kann auch in der Form

$$\Delta Q_2 \geq \Delta Q_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (1.56)$$

geschrieben werden. Diese Ungleichung besagt, dass es eine untere Grenze für die Wärmemenge gibt, die das System Maschine wieder an das Reservoir \mathcal{R}_2 abgeben kann. In einem Kraftwerk muss die auf hohem Temperaturniveau T_1 entnommene Wärmemenge ΔQ_1 fortlaufend ersetzt werden; dies geschieht zum Beispiel durch die Verbrennung von Kohle. Man definiert daher einen Wirkungsgrad η als Quotient der Nutzarbeit und der zur Erzeugung der nutzbaren Arbeit aufgewendeten Energie (Wärme):

$$\eta = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgewendete Wärme}} = \frac{\Delta W}{\Delta Q_1} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = 1 - \frac{\Delta Q_2}{\Delta Q_1}. \quad (1.57)$$

Man erhält die Ungleichung

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}. \quad (1.58)$$

Der **maximal erreichbare Wirkungsgrad** ist daher

$$\eta_{ideal} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (1.59)$$

Das Standardbeispiel für einen Prozess mit idealem Wirkungsgrad ist der **Carnot-Prozess**,

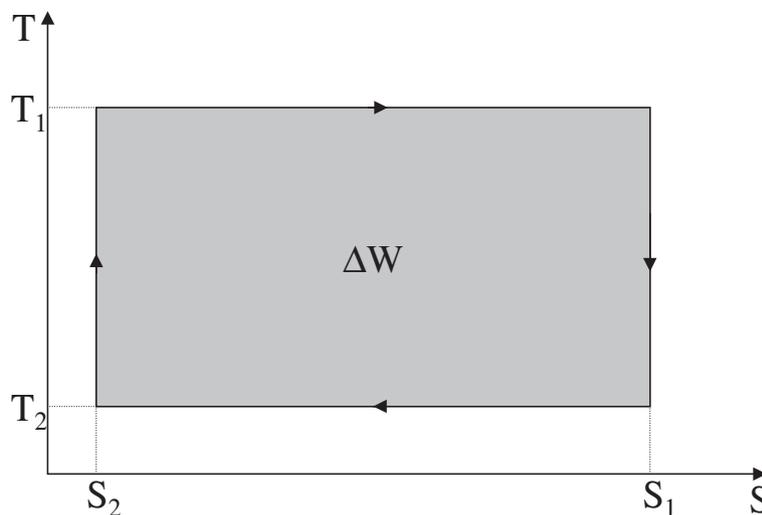


Bild 1.2.: Der Carnot-Kreisprozess im TS -Diagramm stellt sich als Rechteck dar.

bei dem ein Gas als Arbeitssubstanz genutzt wird. Daher wird der ideale Wirkungsgrad auch als **Carnot-Wirkungsgrad** bezeichnet. Im TS -Diagramm stellt sich dieser Kreisprozess als Rechteck mit zwei isothermen und zwei isentropen (adiabatischen) Teilprozessen dar.

Der Kreisprozess unterteilt sich in folgende vier Teilschritte:

1. Die Maschine wird thermisch isoliert und das Volumen des Gases wird reversibel komprimiert, bis sich die Temperatur des Arbeitsgases von T_2 auf T_1 erhöht hat. Hier muss Arbeit investiert werden (z.B. im Verdichter, isentroper Schritt).

2. Jetzt wird zwischen Maschine und Reservoir \mathcal{R}_1 ein thermischer Kontakt hergestellt. Das Volumen wird weiter komprimiert, wobei das Gas auf der Temperatur T_1 bleibt und dafür die Wärmemenge $T_1\Delta S$ aufnimmt (isothermer Schritt).
3. Die Maschine wird wieder thermisch isoliert. Anschließend wird das Gas adiabatisch entspannt, bis es die Temperatur T_2 des zweiten Wärmereservoirs erreicht hat. Hier wird Arbeit verrichtet.
4. Jetzt wird wieder thermischer Kontakt mit dem Reservoir und der Maschine hergestellt und das Volumen entspannt sich weiter auf seinen ursprünglichen Wert unter Abgabe der Wärmemenge $T_2\Delta S$. Die Maschine befindet sich nun wieder im Ausgangszustand und hat während dieses Kreisprozesses die Arbeit ΔW verrichtet. Diese Nutzarbeit entspricht der Fläche, die von dem Diagramm umschlossen ist.

1.8. Thermodynamik der Brennstoffzelle

1.8.1. Wirkungsgrad

Die Brennstoffzelle ist keine Wärmekraftmaschine. Deshalb ist hier der Carnot-Wirkungsgrad nicht relevant. Die Brennstoffzelle verwandelt direkt chemische Energie in elektrische Energie ohne den Umweg über die Erzeugung von Wärme. Es ist also nötig, den Wirkungsgrad auf eine andere Art und Weise zu berechnen. Die ideale und verlustfreie Brennstoffzelle wird bei konstanter Temperatur und Druck betrieben. Also ist die maximal nutzbare Arbeit gleich der freien Enthalpie. Die Energie, die in der chemischen Bindung steckt ist die Enthalpie und entspricht der aufgewendeten Energie. Der maximale Wirkungsgrad ergibt sich wieder aus dem Verhältnis von nutzbarer Energie zu aufgewendeter Energie.

$$\eta_{BZ} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.60)$$

1.8.2. Theoretische Zellspannung

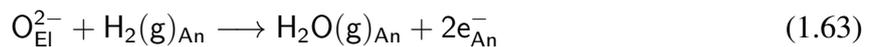
Im einfachsten Fall, bei Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel, wird in einer Brennstoffzelle (BSZ) die Reaktion:



in eine kathodenseitige Teilreaktion:



und eine anodenseitige Teilreaktion aufgespalten:



Bei Verwendung anderer meist kohlenstoffhaltiger Brenngase wie beispielsweise Erd- oder Braunkohlegas finden wesentlich kompliziertere Reaktionsvorgänge statt. In diesem Fall muss das Brenngas in der BSZ intern reformiert werden. Im unbelasteten Fall findet, abgesehen von den vernachlässigbar geringen Leckströmen, kein Ionentransport durch den Elektrolyten statt. Demzufolge muss das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen $\tilde{\mu}$ in der Zelle konstant sein.

$$\tilde{\mu} = \text{const.} \quad (1.64)$$

Das **elektrochemische Potential** setzt sich aus dem chemischen Potential μ und dem elektrischen Potential Φ (in der Elektrotechnik häufig mit V bezeichnet) zusammen.

$$\tilde{\mu} = \mu + nF\Phi \quad (1.65)$$

Das elektrochemische Potential ist eine molare Größe mit der Dimension einer Energie. Die elektrochemische Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten beschreibt die zur Verschiebung eines Mols der entsprechenden Ionen zwischen diesen Punkten benötigte bzw. freigesetzte Energie. Das elektrische Potential Φ in (1.65) muss demzufolge mit der Ladung nF eines Mols dieser Ionen multipliziert werden. (Faraday-Konstante $F = 96485,3 \text{ As/mol}$, im Falle von Sauerstoffionen: $n = 2$)

Da im Elektrolyten eine sehr hohe Anzahl von beweglichen Sauerstoffionen vorhanden ist, nimmt man an, dass deren Konzentration und damit auch das chemische Potential, abgesehen von einer dünnen Schicht an den Elektroden, konstant ist. Dann ist nach (1.64) und (1.65) auch das elektrische Potential Φ_{el} konstant, der Elektrolyt ist im Inneren feldfrei. Ebenso sind die Elektroden, bis auf eine elektrochemisch aktive Grenzschicht zum Elektrolyten, im unbelasteten Fall feldfrei. Die Zellspannung fällt vollständig in dieser schmalen elektrochemisch aktiven Grenzschicht zwischen Elektrode und Elektrolyt ab.

In diesen Bereichen der Zelle werden aufgrund der chemischen Potentialdifferenz des Sauerstoffs bzw. der Sauerstoffionen Raumladungen aufgebaut, die eine elektrische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt erzeugen. Da die räumliche Ausdehnung dieser Zonen gering ist, können sie auch als eine Art elektrische Doppelschicht betrachtet werden. Unter der Annahme, dass es sich um eine ideale reversibel arbeitende Zelle handelt, lässt sich die Zellspannung im unbelasteten Fall über die Halbzellenpotentiale an den Elektroden berechnen. Im Gleichgewicht wird für die Teilreaktionen (1.62) und (1.63) die Summe der mit den stöchiometrischen Zahlen gewichteten elektrochemischen Potentiale der Reaktionspartner gleich dieser der Reaktionsprodukte.

$$\frac{1}{2}\tilde{\mu}_{O_2(g)Kat} + 2\tilde{\mu}_{e_{Kat}^-} = \tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} \quad (1.66)$$

$$\tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} + \tilde{\mu}_{H_2(g)An} = \tilde{\mu}_{H_2O(g)An} - 2\tilde{\mu}_{e_{An}^-} \quad (1.67)$$

Die elektrochemischen Potentiale können nach (1.65) bestimmt werden. Bei ungeladenen Stoffen ist das elektrochemische Potential gleich dem chemischen Potential.

$$\tilde{\mu}_{O_2(g)Kat} = \mu_{O_2(g)Kat} \quad (1.68) \quad \tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} = \mu_{O_{El}^{2-}} - 2F\Phi_{El} \quad (1.71)$$

$$\tilde{\mu}_{e_{Kat}^-} = \mu_e - F\Phi_{Kat} \quad (1.69) \quad \tilde{\mu}_{H_2(g)An} = \mu_{H_2(g)An} \quad (1.72)$$

$$\tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} = \mu_{O_{El}^{2-}} - 2F\Phi_{El} \quad (1.70) \quad \tilde{\mu}_{H_2O(g)An} = \mu_{H_2O(g)An} \quad (1.73)$$

$$\tilde{\mu}_{e_{An}^-} = \mu_e - F\Phi_{An} \quad (1.74)$$

Aus diesen Gleichungen ergeben sich die Halbzellenpotentiale Φ_{Kat} und Φ_{An} :

$$\Delta\Phi_{Kat} = \Phi_{Kat} - \Phi_{El} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2}\mu_{O_2(g)Kat} + 2\mu_e - \mu_{O_{El}^{2-}} \right) \quad (1.75)$$

$$\Delta\Phi_{An} = \Phi_{An} - \Phi_{El} = \frac{1}{2F} \left(\mu_{H_2O(g)An} - \mu_{O_{El}^{2-}} + 2\mu_e - \mu_{H_2(g)An} - \mu_{O_{El}^{2-}} \right) \quad (1.76)$$

$$U_{th} = \Delta\Phi_{Kat} - \Delta\Phi_{An} = \Phi_{Kat} - \Phi_{An} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2}\mu_{O_2(g)Kat} + \mu_{H_2(g)An} - \mu_{H_2O(g)An} \right) \quad (1.77)$$

Die **theoretische Zellspannung** U_{th} entspricht der Differenz der Halbzellenpotentiale. Die chemischen Potentiale lassen sich nach (1.37) durch die Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Gase ausdrücken (bezogen auf $p_0 = 10^5$ Pa).

$$\mu_{O_2(g)Kat} = \mu_{0,O_2} + RT \ln p_{O_2(g)Kat} \quad (1.78)$$

$$\mu_{H_2(g)An} = \mu_{0,H_2} + RT \ln p_{H_2(g)An} \quad (1.79)$$

$$\mu_{H_2O(g)An} = \mu_{0,H_2O} + RT \ln p_{H_2O(g)An} \quad (1.80)$$

Dann ergibt sich für die theoretische Zellspannung folgender Ausdruck:

$$U_{th} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2}\mu_{0,O_2} + \mu_{0,H_2} - \mu_{0,H_2O} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)Kat}}} \quad (1.81)$$

Das chemische Potential des Sauerstoffs an der Anode stellt sich entsprechend dem Gleichgewicht der Reaktion (1.61) ein.

$$\frac{1}{2}\mu_{O_2(g)An} + \mu_{H_2(g)An} = \mu_{H_2O(g)An} \quad (1.82)$$

Für die chemischen Potentiale der Gase auf der Anodenseite gilt:

$$\mu_{O_2(g)An} = \mu_{0,O_2} + RT \ln p_{O_2(g)An} \quad (1.83)$$

$$\mu_{H_2(g)An} = \mu_{0,H_2} + RT \ln p_{H_2(g)An} \quad (1.84)$$

$$\mu_{H_2O(g)An} = \mu_{0,H_2O} + RT \ln p_{H_2O(g)An} \quad (1.85)$$

Damit lässt sich der erste Summand von (1.81) in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung an der Anode darstellen.

$$\frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2}\mu_{0,O_2} + \mu_{0,H_2} - \mu_{0,H_2O} \right) = \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} \quad (1.86)$$

Mit (1.86) in (1.81) folgt für die theoretische Zellspannung:

$$U_{th} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{p_{O_2(g)Kat}}}{\sqrt{p_{O_2(g)An}}} \quad (1.87)$$

Dieser Gleichung zufolge scheint die Zellspannung mit der Temperatur zu steigen. Da der Sauerstoffpartialdruck an der Anode aber von Temperatur und Brenngaszusammensetzung abhängt, ist in den meisten Fällen das Gegenteil der Fall. Die Zellspannung lässt sich entsprechend (1.81) als Summe einer Standardzellspannung $U^0(T)$ und eines partialdruckabhängigen Ausdrucks darstellen. Die Standardzellspannung stellt sich für den Fall atmosphärischen Druckes aller Reaktionspartner und Produkte ein. An der Anode herrscht im unbelasteten Fall ein Gleichgewichtszustand, die freie Reaktionsenthalpie ΔG wird zu Null.

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} = 0 \quad (1.88)$$

Das Massenwirkungsgesetz für die Gesamtreaktion (1.61) beschreibt den Zusammenhang zwischen den Partialdrücken der Reaktanden und Produkte an der Anode.

$$K(T) = \frac{p_{H_2O(g)An} \sqrt{p_0}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} \quad (1.89)$$

Damit ist für die freie Standardreaktionsenthalpie ΔG_0 dieser Reaktion

$$-\Delta G_0 = \left(\frac{1}{2}\mu_{0,O_2} + \mu_{0,H_2} - \mu_{0,H_2O} \right) = RT \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} \quad (1.90)$$

Diese ist über die Standardreaktionsentropie ΔS_0 von der Temperatur abhängig.

$$\Delta G_0(T) = \Delta H_0 - T \Delta S_0 \quad (1.91)$$

Damit wird die Temperaturabhängigkeit der Standardzellspannung von Größe und Vorzeichen der Reaktionsentropie bestimmt.

$$\Delta U_0(T) = \frac{\Delta G_0(T)}{2F} \quad (1.92)$$

Bild 1.3 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Standard-Zellspannung für unterschiedliche Brenngase. Für Methan ist U_0 nahezu von der Temperatur unabhängig, da die Standardreaktionsentropie der Methanoxidation sehr klein ist. Damit wird $\Delta G_0 \approx \Delta H_0$ und somit liegt der thermodynamische Wirkungsgrad im gesamten Temperaturbereich bei ≈ 1 . Für die elektrochemische Wasserstoff- und CO-Oxidation ist die Standardreaktionsentropie dagegen negativ und somit nehmen Zellspannung und der thermodynamische Wirkungsgrad für diese Reaktionen mit steigender Temperatur ab.

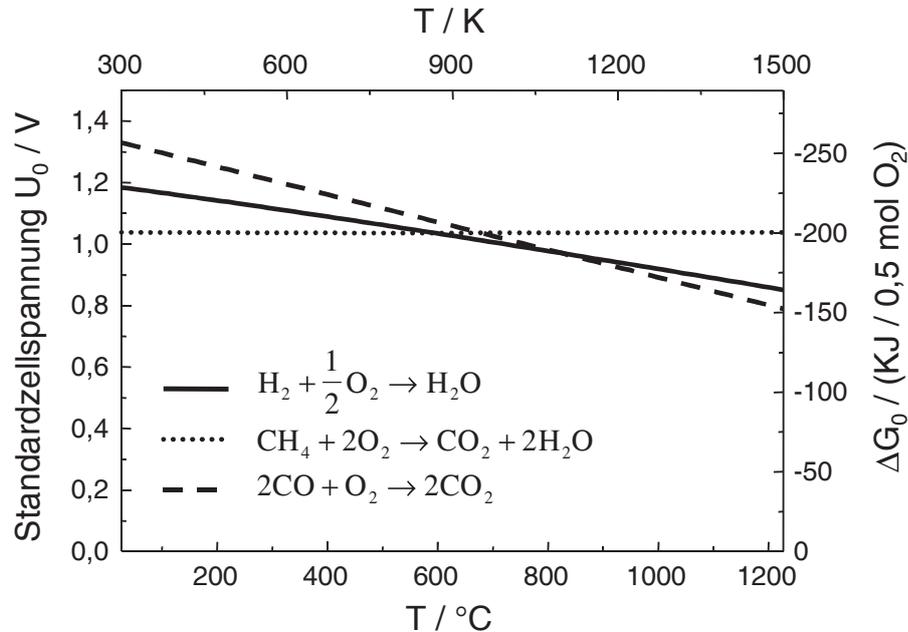


Bild 1.3.: Standard-Zellspannung und freie Standardreaktionsenthalpie für verschiedene Brenngase in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Belastung der Zelle mit einem Strom führt zu einem Gradienten des elektrochemischen Potentials. Die Zellspannung sinkt aufgrund verschiedener innerer Verluste ab, welche in ohmsche

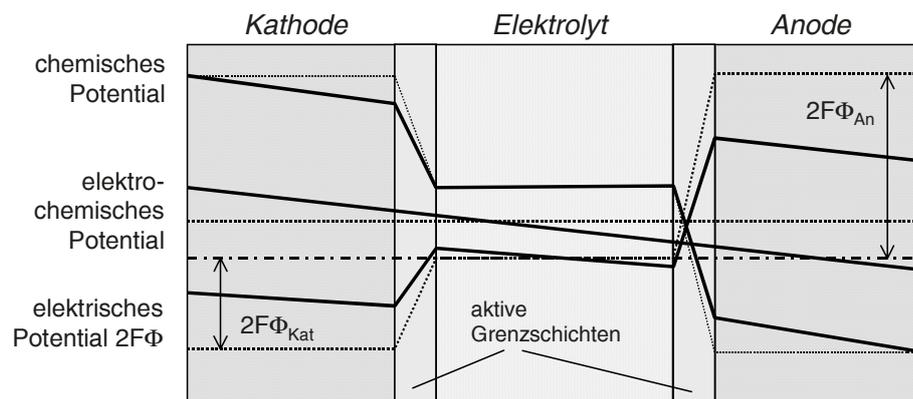


Bild 1.4.: Prinzipieller Verlauf der Potentiale in der SOFC: unbelastet (gestrichelt) und belastet

und Polarisationsverluste aufgeteilt werden können. Die ohmschen Verluste treten in den Elektroden, hauptsächlich aber im Elektrolyten auf. Da die Ladungsträgerkonzentration im Elektrolyten sehr hoch ist, bleibt das chemische Potential der Sauerstoffionen praktisch konstant, es stellt sich eine dem elektrochemischen Potentialgradienten entsprechende elektrische Feldstär-

ke ein. Polarisationsverluste werden durch Konzentrationsänderungen der Reaktanden in den aktiven Schichten der Elektroden hervorgerufen. Die chemische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt sinkt, was nach (1.68) und (1.69) zu einem Absinken der Halbzellenpotentiale führt. Die Aufteilung der Zellspannung auf die Halbzellenpotentiale Φ_{An} und Φ_{Kat} sowie die Höhe der Polarisationsverluste an Anode und Kathode hängen von der Reaktionskinetik der Elektroden ab.

1.9. Thermodynamik der Brennstoffaufbereitung

Dieses Kapitel ist Gegenstand des 2. Teils der Vorlesung

In diesem Kapitel wird die Thermodynamik der Brennstoffaufbereitung für Brennstoffzellen diskutiert. Dabei wird zunächst die Wasserstofferzeugung und CO-Reinigung eines PEM-Systems betrachtet. Anschließend liegt der Fokus auf der internen Reformierung in MCFCs und SOFCs. Es ist dabei zu beachten, dass in der Thermodynamik nur Gleichgewichtszustände betrachtet werden. In der Realität muss das Gleichgewicht aber nicht in jedem Fall erreicht werden, da die Reaktionen kinetisch gehemmt sein können. Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung kann aber erste Aussagen über maximal erzielbare Umsätze liefern und die Frage beantworten, ob die Reaktionen unter den zu untersuchenden Bedingungen überhaupt ablaufen können.

1.9.1. Wasserstofferzeugung für PEM-Systeme

Der für die elektrochemische Oxidation benötigte Wasserstoff wird heutzutage hauptsächlich durch Reformierung von Erdgas erzeugt. Da das im Reformat enthaltene CO bei der PEM zu einer Deaktivierung der Platinkatalysatoren führt, muss es in mehreren Stufen entfernt werden. Hierzu wird es in einer oder mehreren Shift-Stufen mit Wasserdampf teilweise zu Kohlendioxid und Wasserstoff umgesetzt. Anschließend wird die Konzentration des Kohlenmonoxids in einer Feinreinigung bis in den ppm-Bereich gesenkt. Bild 1.5 zeigt ein einfaches PEM-System, dessen Komponenten im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

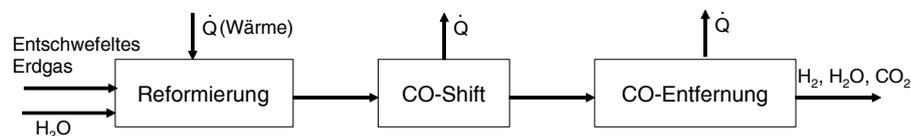
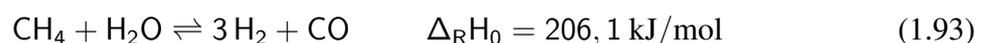


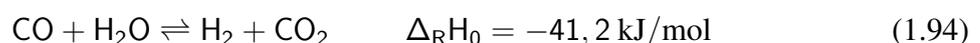
Bild 1.5.: Vereinfachte Darstellung der Brennstoffaufbereitung für ein PEM-System

Reformer

Im Reformer wird unter anderem der Hauptbestandteil des Erdgases, Methan, mit Wasserdampf zu Synthesegas nach Gleichung 1.93 umgesetzt (Dampfreformierung):



Die Reformierungsreaktion wird zumeist von der Shift-Reaktion begleitet, in welcher ein Teil des in der Reformierung gebildeten Kohlenmonoxids mit Wasserdampf abreagiert:



Zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung des Reformats wird das Massenwirkungsgesetz nach Gl. 1.44 herangezogen. Es lautet für die beiden Reaktionen:

$$K_{\text{ref}}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{R}}G_{0,\text{ref}}(T)}{RT}\right) = \frac{y_{\text{CO}}y_{\text{H}_2}^3}{y_{\text{H}_2\text{O}}y_{\text{CH}_4}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \quad (1.95)$$

$$K_{shift}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_R G_{0,shift}(T)}{RT}\right) = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{H_2O} y_{CO}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^0 \quad (1.96)$$

Integration von Gl. 1.39 liefert für jede Komponente i und die Reaktion j („shift“ und „ref“)

$$n_i = n_i^e + \nu_{i,j} \sum_j \zeta_j \quad (1.97)$$

Dabei ist n_i^e die Stoffmenge der Komponente i am Reformereintritt. Mit $y_i = \frac{n_i}{\sum_i n_i}$ können nun die Stoffmengenanteile in den Gleichungen 1.95 und 1.96 auf die Variablen ζ_{shift} und ζ_{ref} reduziert werden:

$$K_{ref}(T) = \frac{(n_{CO}^e + \zeta_{ref} - \zeta_{shift})(n_{H_2}^e + 3\zeta_{ref} - \zeta_{shift})^3}{(n_{H_2O}^e - \zeta_{ref} - \zeta_{shift})(n_{CH_4}^e - \zeta_{ref})(\sum n_i^e + 2\zeta_{ref})} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \quad (1.98)$$

$$K_{shift}(T) = \frac{(n_{CO_2}^e + \zeta_{shift})(n_{H_2}^e + \zeta_{shift} + \zeta_{ref})}{(n_{CO}^e - \zeta_{shift} + \zeta_{ref})(n_{H_2O}^e - \zeta_{ref} - \zeta_{shift})} \quad (1.99)$$

Gln. 1.98 und 1.99 liefern ein nichtlineares Gleichungssystem mit den Variablen ζ_{ref} und ζ_{shift} , das numerisch gelöst werden muss. In Bild 1.6 sind die Ergebnisse für die Gaszusammensetzung im Gleichgewicht für eine Temperatur von 700 °C und verschiedene H₂O/CH₄-Eintrittsstoffmengenverhältnisse („S/C-Verhältnisse“) dargestellt.

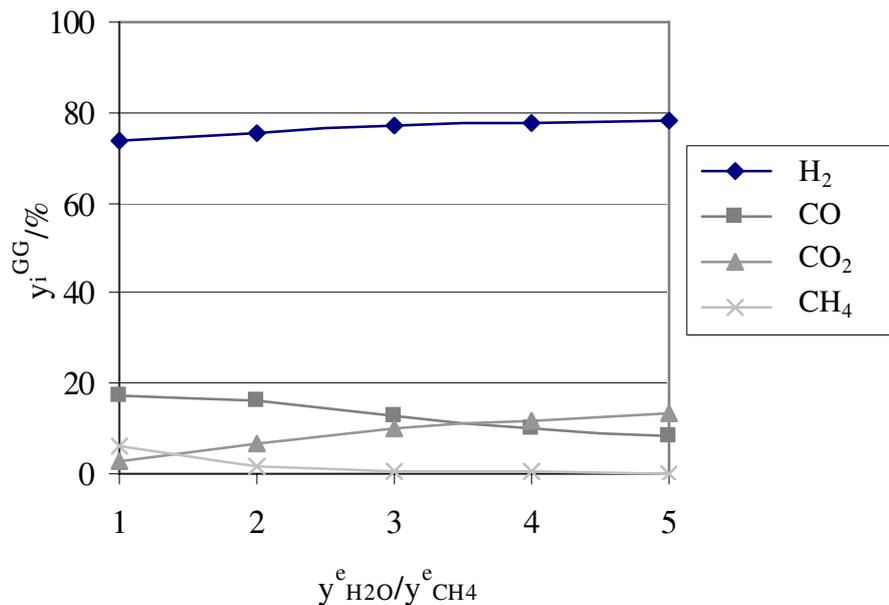


Bild 1.6.: Stoffmengenanteile nach der Reformierung im Gleichgewicht für verschiedene S/C-Verhältnisse ($y_{H_2O}^e / y_{CH_4}^e$)

Der Wasserstoffanteil steigt hier mit dem Wasserdampfgehalt am Eintritt aufgrund des höheren Umsatzes von Methan in der Reformierungsreaktion (erkennbar an der Abnahme des Methanstoffmengenanteils im Gleichgewicht) und aufgrund der Verschiebung des Gleichgewichtes der Shift-Reaktion in Richtung von Wasserstoff und Kohlendioxid.

Bild 1.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes im Gleichgewicht für verschiedene H₂O/CH₄-Eintrittsstoffmengenverhältnisse. Der Methanumsatz ist definiert als:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}^e - n_{CH_4}}{n_{CH_4}^e} \quad (1.100)$$

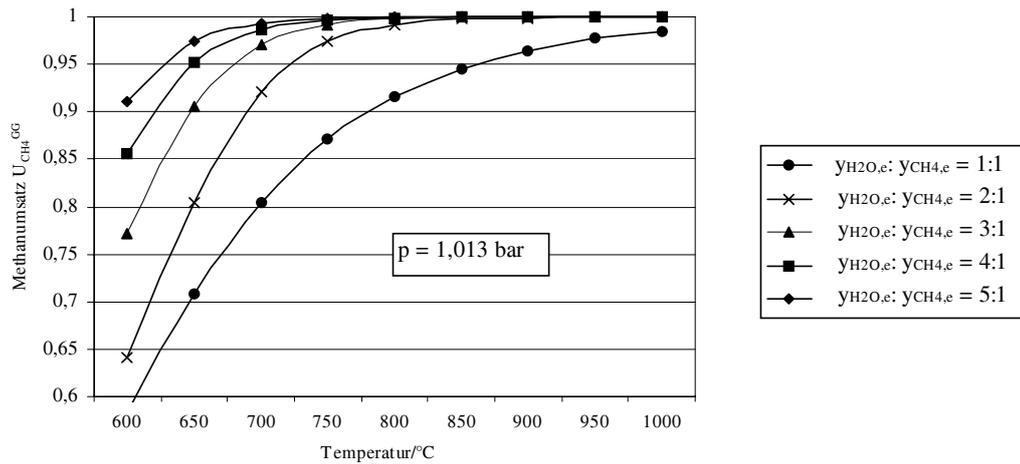
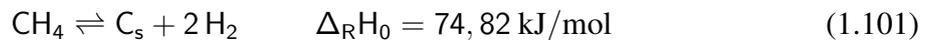


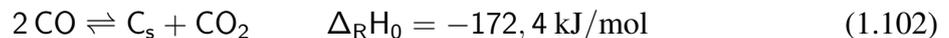
Bild 1.7.: Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes im Gleichgewicht für verschiedene S/C-Verhältnisse

Zu erkennen ist ein Anstieg des Umsatzes mit der Temperatur, der in der endothermen Reformierungsreaktion begründet ist. Eine Erhöhung des S/C-Verhältnisses verschiebt das Gleichgewicht in Richtung der Produkte. Für hohe S/C-Verhältnisse kann so ein Methanumsatz von bis zu 100% erzielt werden.

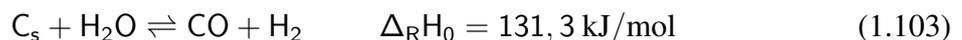
Weitere wichtige Reaktionen, die im realen Betrieb ablaufen können, sind die Aufkohlungsreaktionen



und



In diesen Reaktionen wird fester Kohlenstoff gebildet, der den Katalysator degradieren oder sogar zerstören kann. Die Kohlenstoffablagerungen können in der Reaktion



wieder vergast werden. Bild 1.8 zeigt die Bedingungen, unter denen die Bildung von festem Kohlenstoff bei der Dampfreformierung thermodynamisch möglich ist (hierbei wird in der Kohlenstoffausbeute die gebildete Kohlenstoffmenge auf die Methanmenge am Eingang bezogen:

$$Y_C = \frac{n_C^{GG}}{n_{\text{CH}_4}^e}.$$

So ist erkennbar, dass ab einem S/C-Verhältnis von 2 kein Kohlenstoff im Gleichgewicht mehr entsteht. Für ein S/C-Verhältnis von 1 sinkt die gebildete Kohlenstoffmenge mit steigender Temperatur und verschwindet ab einer Temperatur von 900 °C. Dieser Temperaturverlauf ist auf Reaktion 1.102 zurück zu führen, da diese Reaktion exotherm (wärmeerzeugend) ist und somit bei tieferen Temperaturen bevorzugt abläuft.

An den gezeigten Ergebnissen ist erkennbar, dass hohe Temperaturen und hohe Wasserdampfgehalte am Reaktoreingang den Methanumsatz begünstigen und so zu einer hohen Wandlungsrate des Methans zu einem wasserstoffreichen Gas in den Reaktionen 1.93 und 1.94 führen. Ein hoher Wasserdampfanteil verhindert außerdem die Bildung von schädlichem Kohlenstoff.

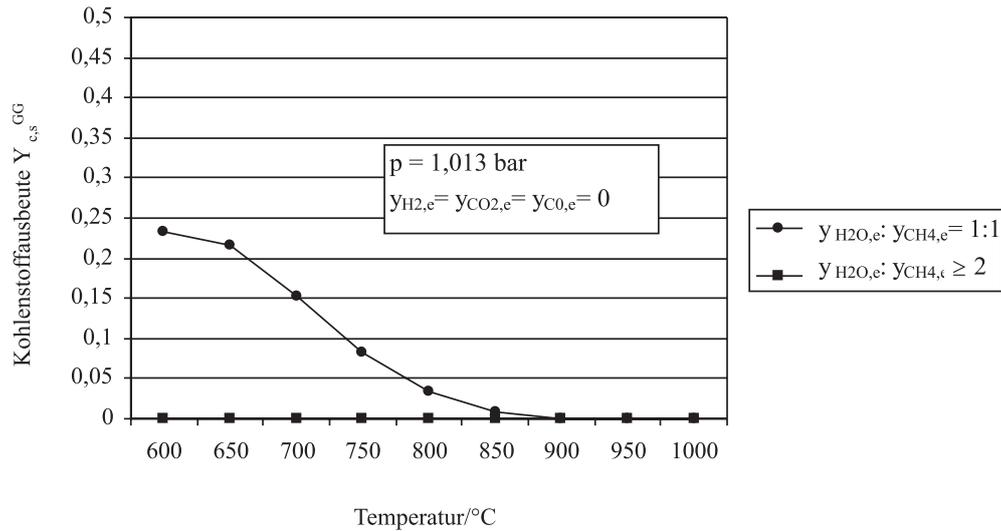


Bild 1.8.: Kohlenstoffausbeute im Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur und des S/C-Verhältnisses

Shift-Stufe

Der am Austritt des Reformers erhaltene CO-Anteil von 10-17 % ist noch deutlich zu hoch für die PEM, so dass eine 2. Stufe, die CO-Shift, oder auch CO-Konvertierung genannt, nachgeschaltet wird, in der ein Teil des CO in der Shiftreaktion (1.94) zu CO_2 umgewandelt wird. Bild 1.9 zeigt den CO-Anteil nach der Shift-Stufe in Abhängigkeit der Temperatur und des S/C-Verhältnisses am Reformereintritt bei einer Reformertemperatur von 700 °C. Für die Berechnung wurde das Massenwirkungsgesetz für die Shift-Reaktion herangezogen.

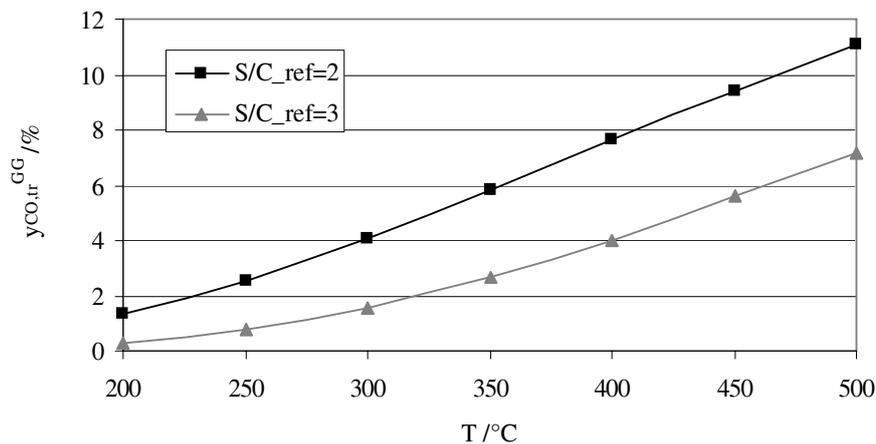


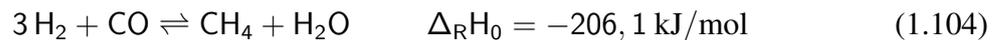
Bild 1.9.: CO-Anteil im trockenen Gas $y_{CO,tr}^{GG}$ nach der Shift-Stufe im Gleichgewicht für 2 verschiedene S/C-Verhältnisse des Reformers in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine Erhöhung des Wasserdampfanteils am Reformereintritt verschiebt das Gleichgewicht der Shift-Reaktion in Richtung CO_2 und H_2 . Dies führt zum einen zu der gewünschten Abnahme des CO-Anteils und gleichzeitig zu einer weiteren Erhöhung der Wasserstoffausbeute. Da die Shift-Reaktion leicht exotherm ist, läuft sie bei niedrigeren Temperaturen am besten ab. Thermodynamisch begünstigen also ein hoher Wasserdampfanteil am Reformereintritt und eine

niedrige Temperatur die CO-Konvertierung, so dass bei 200 °C der CO-Anteil im Gleichgewicht auf bis zu 0,3% gesenkt werden kann.

CO-Feinreinigung

Nach der Shift-Stufe muss der CO-Anteil weiter gesenkt werden, da eine Adsorption des CO die freie Katalysatoroberfläche der PEM-Anode blockieren und somit zu einem deutlichen Leistungsverlust führen würde. Daher wird hinter der Shift-Stufe eine CO-Feinreinigung angeschlossen, in der der CO-Anteil weiter reduziert wird. Dies kann über zwei Reaktionen geschehen. Zum einen kann das CO mit H₂ in der Methanisierungsreaktion reagieren:



Diese Reaktion ist die Umkehrung der Reformierungsreaktion. Sie steht in Konkurrenz zu der CO₂-Methanisierung nach Gleichung



Der Umsatz in Reaktion 1.104 kann durch eine vorgeschaltete CO₂-Entfernung erhöht werden. Bild 1.10 zeigt die Gaszusammensetzung nach der Methanisierungsreaktion mit und ohne vorheriger CO₂-Entfernung. Die Reaktion ist exotherm und läuft daher am besten bei niedrigeren Temperaturen ab. In dieser Stufe kann der CO-Anteil so bis auf wenige ppm reduziert werden.

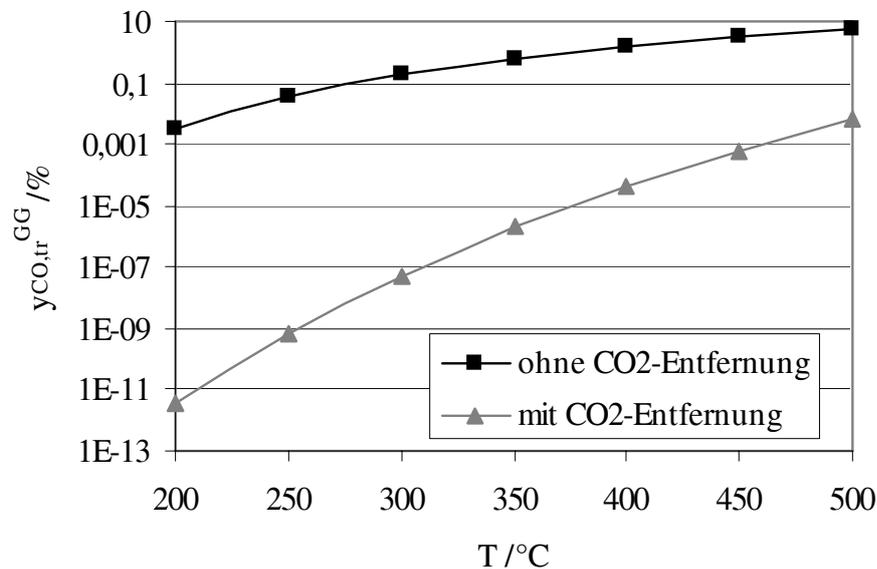
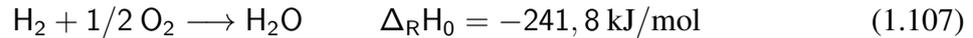


Bild 1.10.: CO-Anteil im trockenen Gas $y_{\text{CO},\text{tr}}^{\text{GG}}$ nach der Methanisierung im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur

Eine weitere Möglichkeit der CO-Feinreinigung ist die Oxidation des CO mit O₂ nach Reaktion



Diese Reaktion steht jedoch in Konkurrenz zu der H₂-Oxidation



Die Werte für die freien Standard-Reaktionsenthalpien dieser Reaktionen liegen sehr dicht beieinander, so dass die CO-Oxidation thermodynamisch nicht gegenüber der H₂-Oxidation begünstigt ist (Bild 1.11). Daher ist es hier besonders wichtig, dass in realen Systemen selektive Katalysatoren eingesetzt werden, die (fast) nur das CO oxidieren, so dass ein möglichst geringer H₂-Verlust entsteht.

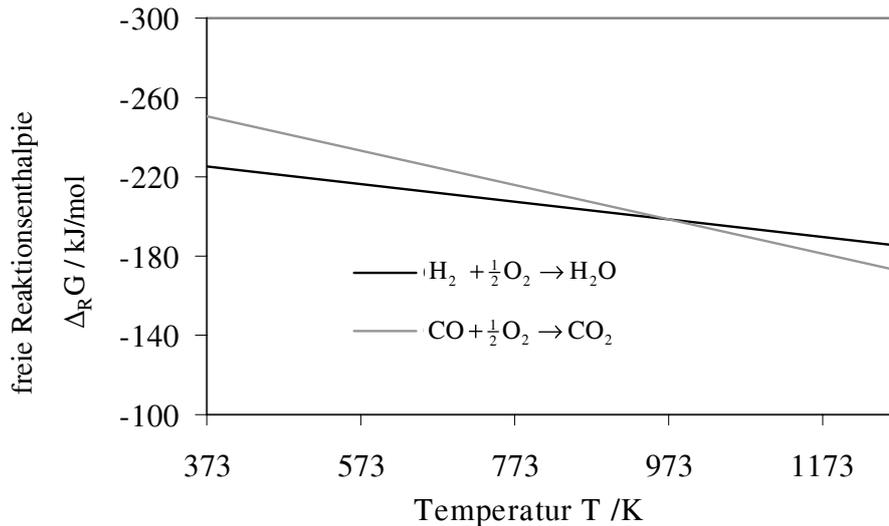
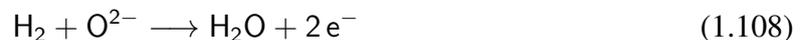


Bild 1.11.: Freie Reaktionsenthalpien für die Oxidation von H₂ und CO

1.9.2. Interne Reformierung in MCFCs und SOFCs

Die hohen Temperaturen von 650-1000 °C in der SOFC und 650 °C in der MCFC bieten gute Voraussetzungen für die Reformierungsreaktion, so dass in diesen Zelltypen die Reformierung an der Anode ablaufen kann („interne Reformierung“). In der SOFC können im Gleichgewicht bei 950 °C und $S/C = 2$ Methanumsätze von bis zu 99 % und in der MCFC bei 650 °C Umsätze von bis zu 87 % erzielt werden (s. Bild 1.7). Hinzu kommen die elektrochemischen Reaktionen von H₂ und CO. In der SOFC lauten die Reaktionsgleichungen für diese Reaktionen:



Der durch die H₂-Oxidation gebildete Wasserdampf kann wiederum in der Reformierungs- bzw. in der Shift-Reaktion weiterreagieren. So ist es in der SOFC theoretisch möglich, trockenes Methan zu verwenden, das in der Zelle elektrochemisch nach Reaktion



oxidiert und in der Reformierungsreaktion weiter durch den elektrochemisch gebildeten Wasserdampf umgesetzt wird. Die benötigte Reaktionsenthalpie der Reformierungsreaktion kann dabei durch die exotherme Oxidation des gebildeten Wasserstoffs und Kohlenmonoxids erzeugt

werden. Die direkte elektrochemische Oxidation des Methans hätte den Vorteil, dass diese Reaktion einen deutlich höheren thermodynamischen Wirkungsgrad besitzt als die elektrochemische Wasserstoff- und CO-Oxidation (vgl. Bild 1.12). Das Ablaufen dieser Reaktion ist in der Realität in Wasserdampfatosphäre aber eher unwahrscheinlich, da für diese Reaktion 8 Elektronen für die Sauerstoffreduktion benötigt werden, so dass der Umsatz des Methans in der Reformierungsreaktion überwiegen wird.

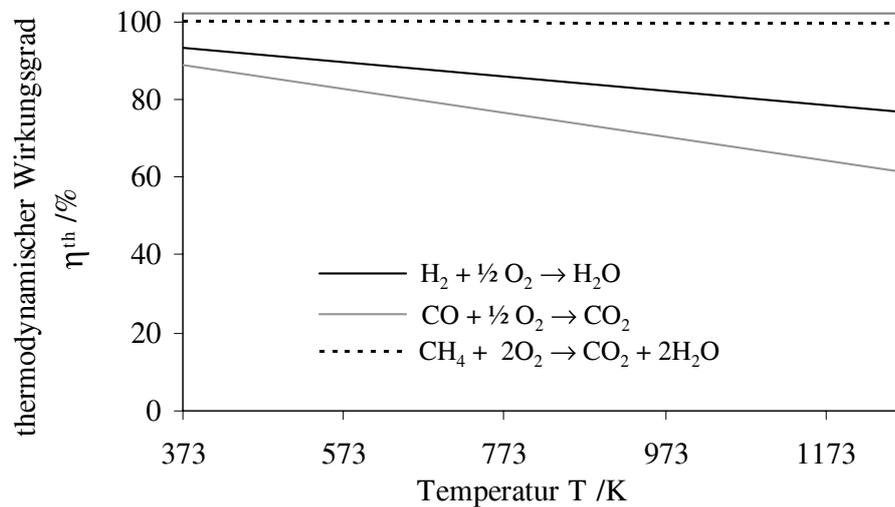


Bild 1.12.: Thermodynamische Wirkungsgrade für die elektrochemischen Oxidationen verschiedener Brenngase

Der thermodynamische Wirkungsgrad für die interne Reformierung kann über das Verhältnis der freien Reaktionsenthalpien der elektrochemischen Wasserstoff- und CO-Oxidationen zu der Reaktionsenthalpie des Methans bei vollständiger Oxidation zu Kohlendioxid und Wasserdampf (=“Heizwert“) berechnet werden. Bei vollständigem Methanumsatz entstehen pro umgesetztem Methanmolekül 3 Wasserstoff-Moleküle und ein Kohlenmonoxid-Molekül. Daraus folgt:

$$\eta_{int.ref} = \frac{3\Delta_R G_{H_2,el} + \Delta_R G_{CO,el}}{\Delta_R H_{CH_4}} \quad (1.111)$$

So ergibt sich bei 950 °C ein maximal erzielbarer thermodynamischer Wirkungsgrad der internen Reformierung von 92 %.

2. Brennstoffzellen

2.1. Elektrische Energie aus Brennstoffzellen

Die Tatsache, dass sich zwischen zwei durch einen Elektrolyten verbundenen Metallen eine elektrische Spannung aufbaut, wurde von A. VOLTA gegen Ende des 18. Jahrhunderts erkannt. Vorausgegangen waren die bekannten Versuche an Froschschenkeln von L. A. GALVANI. Diese Versuche ergaben, dass in Froschschenkeln Zuckungen stattfanden, wenn sie gleichzeitig Kupfer und Eisen berührten und beide Metalle leitend verbunden waren. VOLTA brachte ein mit verdünnter Schwefelsäure getränktes Stück Filz zwischen zwei Platten aus verschiedenen Metallen. Mit einem Elektroskop konnte er eine Spannung und einen elektrischen Strom feststellen. Durch Übereinanderlegen solcher Platten erzielte er höhere Spannungen. Diese Vorrichtung wurde *Voltasche Säule* genannt und war die erste Gleichstromquelle, aus der eine bestimmte Zeitlang ein elektrischer Strom entnommen werden konnte. Der Zusammenhang zwischen der Erzeugung elektrischer Energie und dem chemischen Vorgang, bei dem diese Energie freigesetzt wird, wurde erst viel später bekannt.

Die Geschichte der Brennstoffzelle beginnt im Jahre 1839, als der Engländer SIR WILLIAM GROVE die erste Brennstoffzellenbatterie vorstellte, in der er durch „Umkehrung der Elektrolyse“ aus Wasserstoff und Sauerstoff elektrischen Strom erzeugen konnte (Bild 2.3). Die erste Dynamomaschine wurde erst im Jahre 1866 von WERNER VON SIEMENS gebaut; damit wurde es großtechnisch möglich, Bewegungsenergie in elektrische Energie umzuwandeln. Seit dieser Zeit basiert die Erzeugung elektrischer Energie zum Großteil auf der Umwandlung von chemischer Energie fossiler Brennstoffe in Wärme, aus der anschließend in Wärmekraftmaschinen Bewegungsenergie und mittels eines Generators elektrische Energie gewonnen wird (Bild 2.1). Obwohl also das Prinzip der Brennstoffzelle schon 27 Jahre vor dem Bau der ersten Dynamomaschine bekannt war, konnte sie sich nicht gegen das „elektrodynamische Prinzip“ durchsetzen und besetzt bis heute nur Nischen in der Energieerzeugung. In der Technik hat sich die

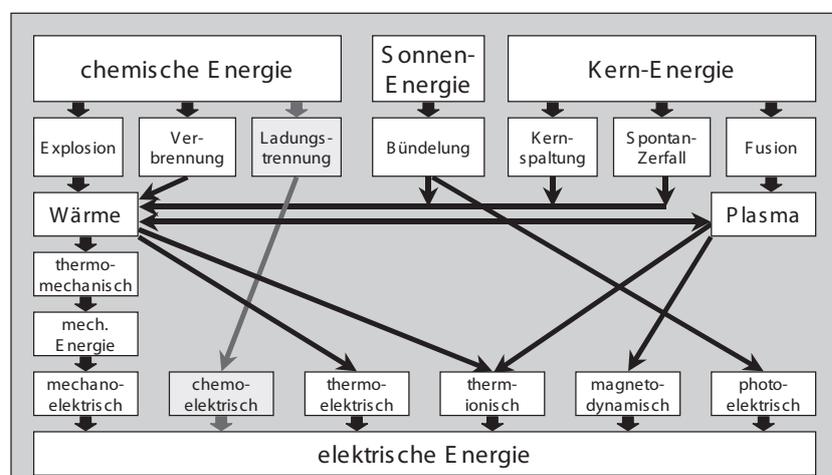


Bild 2.1.: Erzeugung elektrischer Energie

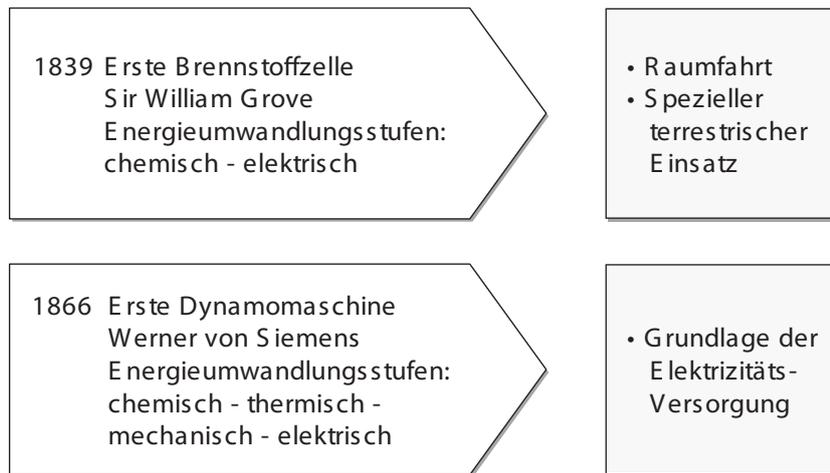


Bild 2.2.: Meilensteine der Energieumwandlung und Anwendungen heute

Dampfturbine bzw. der Ottomotor durchgesetzt. Die Gründe dafür liegen auf der Hand: trotz schlechteren Wirkungsgrades handelt es sich um die bis dato leichter beherrschbaren und günstiger produzierbaren Technologien. Weil sich damit rasch hohe Leistungen erreichen lassen, bieten sie auch die spezifisch kostengünstigere Energie. Die Anforderungen konventioneller Verbrennungstechnologien an den eingesetzten Brennstoff sind zudem meist sehr gering.

Für Spezialanwendungen wie die Raumfahrt und Untersee-Boote, bei denen nicht in erster Linie die Kosten entscheiden, werden Brennstoffzellen bereits erfolgreich eingesetzt (PEMFC). Ein viel größeres Anwendungspotenzial liegt aber im Kraftwerks-, Hausenergie- und Verkehrsbereich. Hierfür sind die heutigen Anlagenkosten von Brennstoffzellen noch zu hoch. Daher zielt die aktuelle Entwicklungsarbeit vor allem auf die Senkung der Kosten (kostengünstige Materialien und Fertigungstechnologien, einfache Baukonzepte), um mit etablierten Technologien konkurrieren zu können.

GROVE erkannte als erster die Möglichkeit, in Brennstoffzellen chemische Energie direkt in

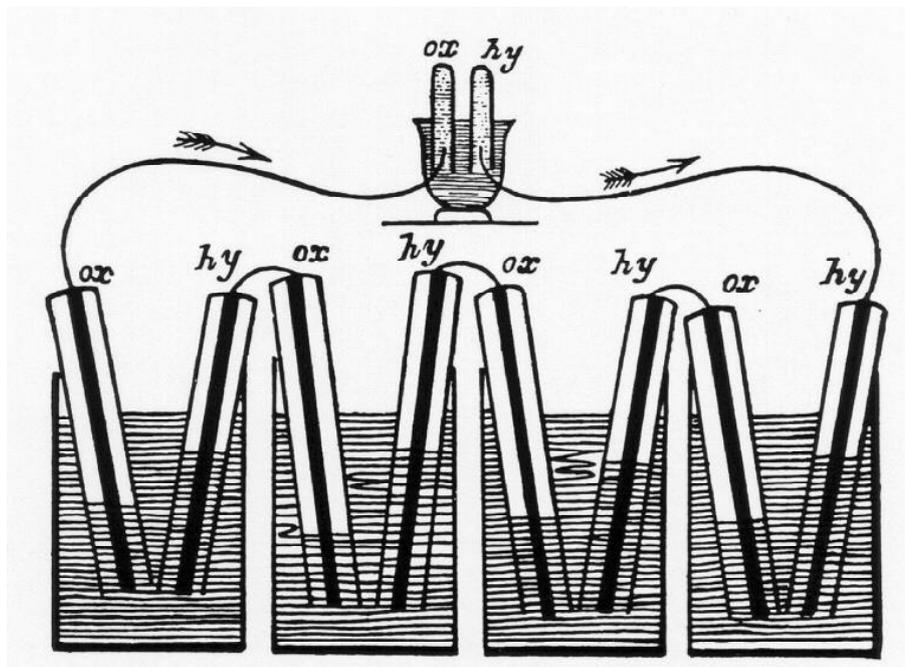


Bild 2.3.: W.R. GROVE, 1842: Schema einer Brennstoffzellenbatterie [28]

elektrische Energie umzuwandeln. Bild 2.3 zeigt schematisch die benutzte Versuchsanordnung, mit der er aus Wasserstoff und Sauerstoff elektrischen Strom und Wasser erzeugte. Die Elektroden bestanden aus Platin, als Elektrolyt wurde Schwefelsäure verwendet. Den Stromfluss wies er nach, indem er Wasser wieder in seine Bestandteile zerlegte. Der Gasverbrauch war in dieser Anordnung direkt als Abbau der Gassäule sichtbar und messbar. GROVE konnte nachweisen, dass Gasverbrauch und Stromerzeugung miteinander gekoppelt sind, und auch die exakte Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes nachweisen. Er erkannte auch, welche Rolle die sog. Dreiphasengrenze zwischen Gasraum, Elektrolyt und Elektrode spielte, und vergrößerte sie durch Platinschwämme auf den Elektroden. Das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle wird ausführlich im nächsten Kapitel besprochen.

2.2. Funktionsprinzip

Brennstoffzellen gehören zu den sogenannten *galvanischen Elementen*. Man unterscheidet drei Klassen dieser elektrochemischen Energiewandler. Die *primären Zellen* verbrauchen bei Entladung die in ihnen enthaltenen Reaktionsstoffe. *Sekundäre Zellen*, häufiger *Akkumulatoren* genannt, haben die Eigenschaft, dass sie nach ihrer Entladung durch Zuführung elektrischer Energie wieder aufgeladen werden können. Primäre und sekundäre Zellen werden häufig mit dem Sammelbegriff *Batterien* bezeichnet. Unter *tertiären Zellen* versteht man schließlich Systeme, bei denen die Reaktanden während des Betriebs kontinuierlich von außen zugeführt und die Reaktionsprodukte ebenso kontinuierlich abgeführt werden. Die tertiären Zellen sind auch allgemein unter der Bezeichnung *Brennstoffzellen* bekannt, die unter kontinuierlicher Zufuhr von Brennstoffen wie Wasserstoff oder Erdgas und eines Oxidationsmittels (Sauerstoff, Luft) betrieben werden.

Im Unterschied zu konventionellen Verbrennungsprozessen wird in elektrochemischen Stromquellen die chemische Energie reaktiver Stoffpaare direkt in elektrische Energie umgesetzt. Die Funktionsweise dieser „kalten“ elektrochemischen Verbrennung in galvanischen Zellen gehorcht stets demselben Grundprinzip: an positiven und negativen Elektroden, die durch einen ionenleitenden Elektrolyten getrennt sind, laufen die jeweiligen Reaktionen ab (Bild 2.4). Der Brennstoff wird also in zwei räumlich getrennten Teilreaktionen elektrochemisch oxidiert. Die freie („nutzbare“) Enthalpie dieser Reaktion wird dabei nicht als Wärme frei, sondern direkt in elektrische Energie umgewandelt. Eine solche chemische Reaktion ermöglicht einen höheren elektrischen Wirkungsgrad als die direkte Verbrennung, denn die während der Reaktion freigesetzten Elektronen wechseln nicht unmittelbar über „innere Kurzschlüsse“ ihre Reaktionspartner, sondern werden über einen äußeren Stromkreis geführt und leisten dort elektrische Arbeit. Der erreichbare Wirkungsgrad ist daher, anders als in Wärmekraftmaschinen, nicht durch den Carnot-Faktor begrenzt (siehe Bild 2.11 rechts).

Der wesentliche Unterschied zwischen Batterien und Brennstoffzellen ist, dass in Brennstoffzellen die Reaktionspartner kontinuierlich von außen zugeführt werden, während sich Batterien

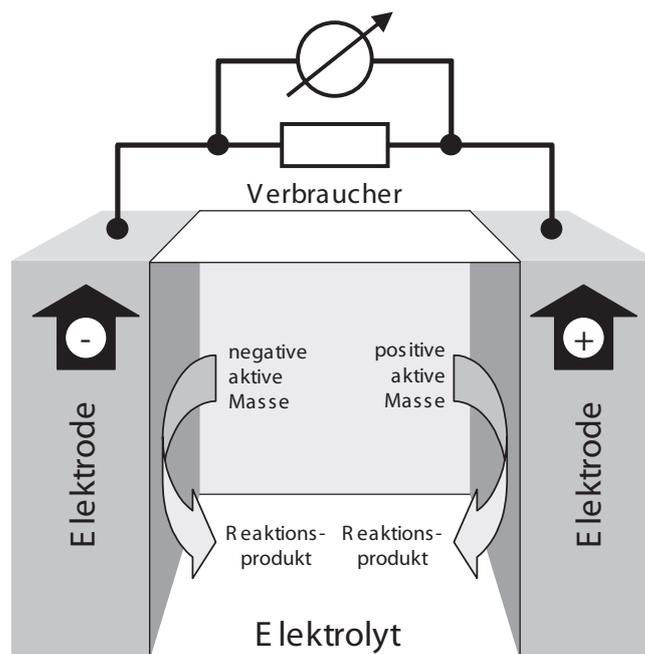


Bild 2.4.: Funktionsprinzip von elektrochemischen Zellen

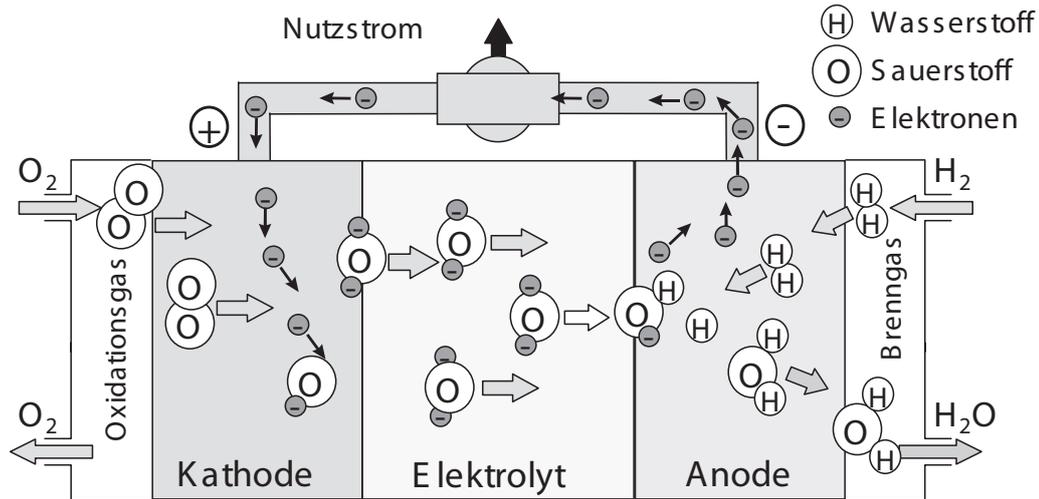


Bild 2.5.: Funktionsprinzip der Brennstoffzelle (SOFC)

verbrauchen. Brennstoffzellen können daher theoretisch über beliebige Zeit in Betrieb gehalten werden.

Im Folgenden wird das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle am Beispiel der Festelektrolytbrennstoffzelle SOFC (siehe Kap. 2.4) erklärt. In der Brennstoffzelle läuft die Redox-Reaktion zwischen Brenngas und Oxidationsmittel durch einen Elektrolyten räumlich getrennt ab (Bild 2.5). Der Elektrolyt verhindert eine direkte Verbrennung des Brenngases. Durch ihn diffundieren die aus dem Brenngas oder Oxidationsmittel entstehenden Ionen. Diese wandern aufgrund der chemischen Potentialdifferenz zwischen den beiden Seiten des Elektrolyten durch ihn hindurch und reagieren auf der anderen Seite mit dem entsprechenden Reaktionspartner.

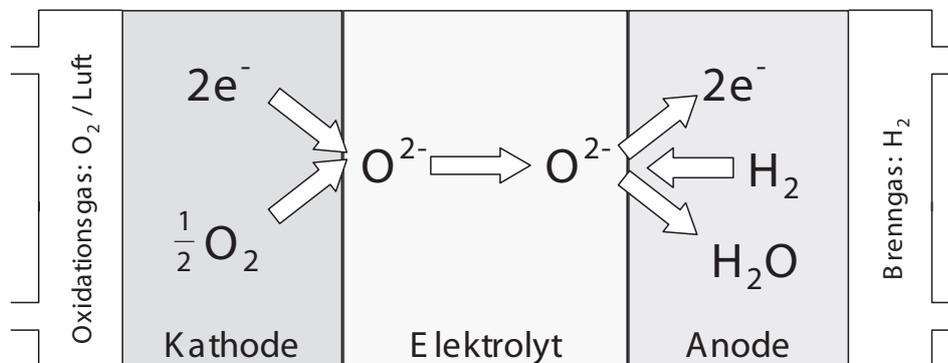
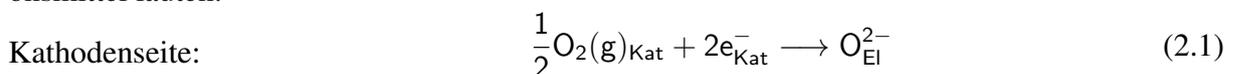
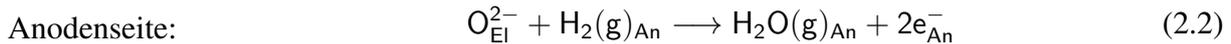


Bild 2.6.: Teilreaktionen an Kathode und Anode der SOFC

In Bild 2.6 sind die Teilreaktionen in der Festelektrolyt-Brennstoffzelle mit Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel dargestellt. An der Kathode wird molekularer Sauerstoff O_2 unter Aufnahme von Elektronen zu O^{2-} -Ionen dissoziiert und reduziert. Die dafür benötigten Elektronen werden von der Anode über einen äußeren Stromkreis zur Kathode geführt und leisten dabei elektrische Arbeit. Die Sauerstoffionen gelangen durch den Elektrolyten zur Anode, wo sie mit H_2 unter Abgabe von Elektronen in einer spontanen Reaktion H_2O bilden. Die Teilreaktionen für Wasserstoff (H_2) als Brenngas und Sauerstoff (O_2) als Oxidationsmittel lauten:





Der Strom wird also wechselweise von Elektronen und Ionen getragen. An den Phasengrenzen zwischen Elektrolyt und Elektroden findet der Wechsel von elektronischer zu ionischer Leitung statt. Im Leerlauf wird eine Klemmenspannung von etwa 1 V (abhängig von Temperatur, Reaktionspartnern u.a.m., Bild 2.10) zwischen den Elektroden gemessen.

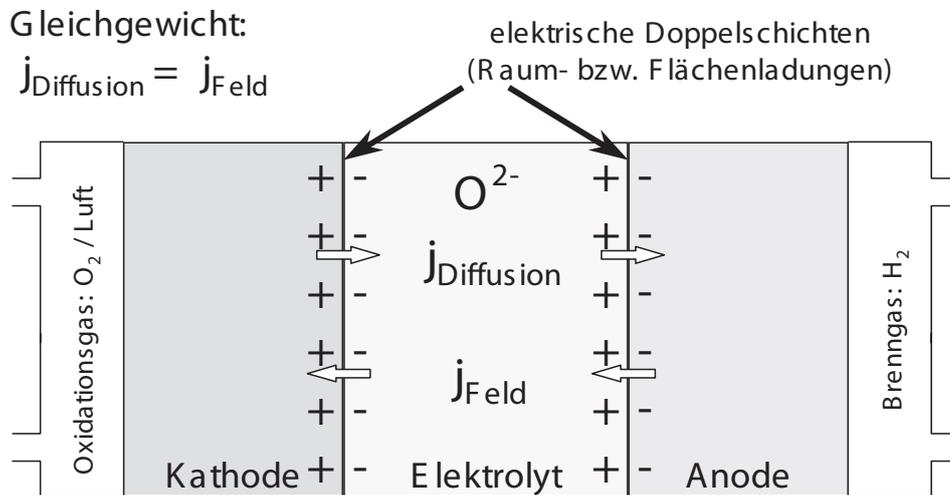


Bild 2.7.: Entstehung der Zellspannung an elektrochemischen Doppelschichten

Es stellt sich die Frage, wie es zu einer Zellspannung über der Zelle kommt. Offensichtlich müssen dafür Ladungsansammlungen an den Grenzschichten zwischen Elektroden und Elektrolyt vorhanden sein, die eine Änderung des elektrischen Potentials erzeugen. In den beiden Gasräumen an Kathode (O_2) und Anode (H_2) hat der Sauerstoff stark unterschiedliche Konzentrationen (mehr als 15 Zehnerpotenzen). Da der Elektrolyt ein guter Sauerstoffionenleiter ist, entsteht dadurch ein Sauerstoffionen-Diffusionsstrom von der Kathode zur Anode. Da durch den Elektrolyten keine Elektronen zum Ladungsausgleich fließen können, baut sich ein elektrisches Feld auf, das schließlich im Leerlauf der Zelle den Diffusionsstrom durch einen ebenso großen Feldstrom kompensiert. (Bild 2.7)

An den beiden Grenzschichten Kathode/Elektrolyt bzw. Anode/Elektrolyt entsteht eine elektrochemische Doppelschicht (Helmholtz-Schicht). Die Raumladungsverteilung und der daraus resultierende Potentialverlauf sind in Bild 2.8 schematisch dargestellt. Die Zellspannung ist abhängig vom Verhältnis der Sauerstoffkonzentrationen an Kathode und Anode. Die Formel für die Zellspannung wird in Kapitel 1.8.2 abgeleitet.

Aus der Überlegung, dass die in einer Zelle erzeugte elektrische Arbeit gleich der bei der chemischen Reaktion freigesetzten *freien Reaktionsenthalpie* ΔG_0 sein muss, ergibt sich die theoretische erreichbare Zellspannung: $U_{th} = \frac{-\Delta G_0}{nF}$. Dabei ist nF die Ladungsmenge, die gegen das Potential U_{th} bewegt wird. Für Standardbedingungen ($T = 293,15 \text{ K}$, $p = 101,325 \text{ kPa}$) folgt somit aus der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG_0 die Standardzellspannung U_0 . Eine Reihe möglicher Zellreaktionen und die dazugehörigen Werte von ΔG_0 , n und U_0 sind in Bild 2.9 zusammengestellt.

Die Zellspannung, die sich zwischen den Elektroden einer Brennstoffzelle einstellt, ist eine Größe, die von verschiedenen Faktoren beeinflusst wird. Neben den Gaszusammensetzungen an den Elektroden spielen Druck, Temperatur, Elektrolyt- und Elektrodenmaterialien sowie die elektrische Belastung und der Innenwiderstand der Zelle eine Rolle. Man unterscheidet i.a. zwischen der theoretischen Zellspannung U_{th} , die über die freie Reaktionsenthalpie der Zellreaktion be-

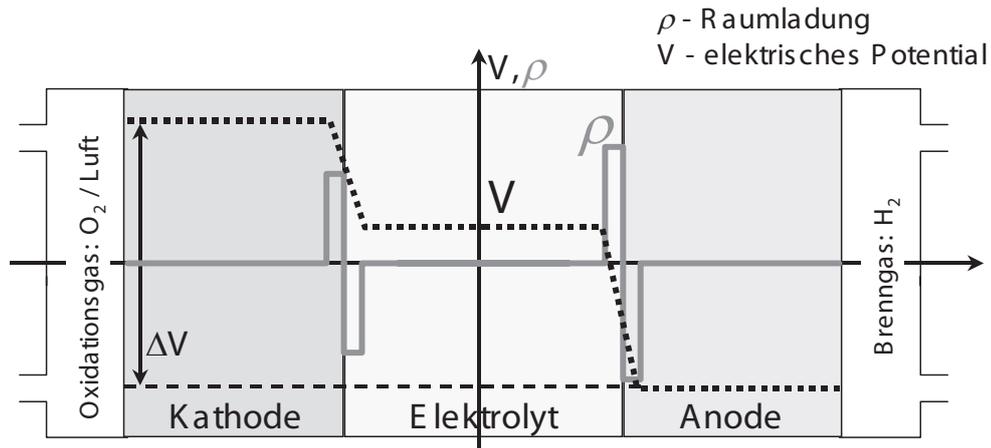


Bild 2.8.: Sauerstoff- und elektrisches Potential, Raumladung, Zellspannung

stimmt wird, der Leerlaufspannung U_L , die im Leerlauf zwischen den Elektroden messbar ist, der elektromotorischen Kraft EMK in einem Betriebspunkt und der Arbeitsspannung U_a , die sich in einem definierten Betriebspunkt einstellt. Die theoretische Zellspannung stellt sich im Falle einer unbelasteten bzw. verlustfreien, idealen Brennstoffzelle zwischen den Elektroden ein. Unter einer idealen Brennstoffzelle soll eine Zelle mit folgenden Eigenschaften verstanden werden:

- gasdichter und idealer, d.h. rein ionenleitender Elektrolyt
- Gaszusammensetzungen an den Elektroden unveränderlich
- Reaktanden und Reaktionsprodukte lokal im thermodynamischen Gleichgewicht
- isothermer ($T = \text{const.}$) und isobarer ($p = \text{const.}$) Betrieb

Ist die Zelle zudem verlustfrei, ist der Innenwiderstand R_i der Zelle gleich null, d.h.:

- ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten und elektronische Leitfähigkeit der Elektroden $\sigma_i \rightarrow \infty$
- ideale, d.h. verlustfreie Elektroden

Brennstoff	Reaktion	$\Delta G_0(298 \text{ K})$ / kJ mol^{-1}	n	$U_0(298 \text{ K})$ / V
Wasserstoff	$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-237,2	2	1,229
Methan	$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-817,6	8	1,060
Kohlenmonoxid	$\text{CO}(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	-257,0	2	1,332

g: gasförmig, l: liquid (flüssig), s: solid (fest)

$$U_{th} = U_0(T) = -\frac{\Delta G_0(T)}{n F}$$

ΔG_0 - freie Standardreaktionsenthalpie
n - Ladungszahl der Ionen
F - Faradaykonstante (96485,3 As/mol)

Bild 2.9.: Theoretische Zellspannung unter Standardbedingungen für verschiedene Zellreaktionen

Läuft eine chemische Reaktion bei konstantem Druck und konstanter Temperatur ab, so verrichtet die Volumenänderung der Reaktionsstoffe während der Reaktion eine nichtreversible Volumenarbeit an der Umgebung. Diese Arbeit äußert sich in einer Entropieänderung ΔS , die nicht genutzt werden kann. Daraus ergibt sich, dass die Differenz von gesamter Enthalpieänderung

der Reaktion ΔH und in der Entropie gebundener Enthalpie $T \cdot \Delta S$ – die freie Reaktionsenthalpie ΔG – die maximal nutzbare Arbeit ist. Die Reaktionsenthalpie ΔH der Zellreaktion wird in die Reaktionsentropie $\Delta S(T \cdot \Delta S)$ und die freie Reaktionsenthalpie ΔG aufgespalten. Im Falle einer idealen, verlustfreien BSZ muss die gesamte freie Reaktionsenthalpie ΔG in Form von elektrischer Energie an einen Verbraucher abgegeben werden, da laut der Voraussetzungen keine andere Energieform zur Verfügung steht. Zwischen den Elektroden stellt sich unabhängig von der Belastung die theoretische Zellspannung U_{th} ein. Ist die Zelle nicht verlustfrei, d.h. sie besitzt einen Innenwiderstand $R_i > 0 \Omega$, so liegt diese Spannung nur im Leerlauf ($I_{Last} = 0 A$) an.

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (2.3)$$

Die Herleitung für Gleichung (2.3) wird in Kapitel 1.8.2 für eine einfache H_2/O_2 -Zelle durchgeführt. Für komplexere Reaktionsabläufe anderer Betriebsgase kann die theoretische Zellspannung prinzipiell auf gleichem Wege bestimmt werden. Bei Einsatz ein und desselben Brenngases in verschiedenen Zelltypen oder unter verschiedenen Betriebsbedingungen treten unterschiedliche theoretische Zellspannung auf. Dies liegt zum einen an der Temperaturabhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie, zum anderen können verschiedene, der elektrochemischen Teilreaktion vorgelagerte chemische Reaktionsschritte einen veränderten Reaktanden für die eigentliche Zellreaktion bereitstellen.

Die Leerlaufspannung U_L ist die Spannung, die zwischen den Elektroden einer realen Zelle ohne elektrische Belastung gemessen wird. Sie kann aufgrund folgender Ursachen unter der theoretischen Zellspannung liegen:

- Der Zellaufbau oder Elektrolyt sind nicht gasdicht, eine direkte Reaktion zwischen Brenngas und Oxidationsmittel führt zu einer Veränderung der Konzentrationen von Reaktanden und Reaktionsprodukten.
- Der Elektrolyt besitzt zusätzlich eine elektronische Teilleitfähigkeit. Elektronen können von der Anode zur Kathode durch den Elektrolyten transportiert werden und schließen die Zelle intern kurz.
- Die Reaktanden und Reaktionsprodukte in den Elektroden sind nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Ist die katalytische Aktivität der Elektroden zu gering, laufen die elektrochemischen Teilreaktionen zu langsam oder nur unvollständig ab, die Zellspannung wird nicht (vollständig) aufgebaut.
- Der Innenwiderstand der Zelle und des Messgerätes liegen in vergleichbarer Größenordnung.

Die letzten beiden Punkte sollten unter normalen Betriebsbedingungen keine Rolle spielen. Undichtigkeiten im Zell- bzw. Stackaufbau sind hingegen oftmals die Ursache für eine Leerlaufspannung kleiner der entsprechend der Gaszusammensetzungen erwarteten theoretischen Zellspannung. Ebenso führt ein mischleitender Elektrolyt mit der ionischen Leitfähigkeit σ_{ion} und der elektronischen Leitfähigkeit σ_e ($\sigma_e = \sigma_n + \sigma_p$ mit Elektronen- σ_n und/oder Löcherleitfähigkeit σ_p) wie auch interne Kurzschlüsse zwischen den Verbindungselementen des Stacks zu einer verringerten Leerlaufspannung. Die elektromotorische Kraft EMK entspricht der entsprechend dem Gasumsatz in der Zelle verringerten Leerlaufspannung. Sie wäre die Spannung, die im Falle einer nichtidealen, aber verlustfreien Zelle an den Elektroden anliegen würde.

Die Arbeitsspannung U_a einer Brennstoffzelle ist die Spannung, die sich in einem definierten Betriebspunkt zwischen den Elektroden einstellt. Bei elektrischer Belastung mit einem Laststrom I_{Last} wird die Leerlaufspannung aufgrund der Veränderung der Gaszusammensetzung in/an den Elektroden sowie verlustbehafteter Transportprozesse in der Zelle (ohmsche und polarisationsbedingte Spannungsverluste) herabgesetzt. Im Allgemeinen lassen sich die Verluste

durch einen Innenwiderstand R_i beschreiben, der sich aus den Beiträgen $R_{i,k}$ der einzelnen Anteile zusammensetzt:

$$U_a = U_L - R_i \cdot I_{Last} = U_L - I_{Last} \cdot \sum_k R_{i,k} = U_L - \sum_k U_{v,k} \quad (2.4)$$

In einem realen BSZ-System weisen die einzelnen Verlustanteile meist nichtlineare Abhängigkeiten von den verschiedenen Betriebsparametern (Laststrom, Gaszusammensetzungen, Gasflüsse, Druck, Temperatur) auf. In Bild 2.10 sind die verschiedenen Verlustanteile dargestellt. Diese Verlustanteile variieren je nach Brennstoffzellentyp und Baukonzept.

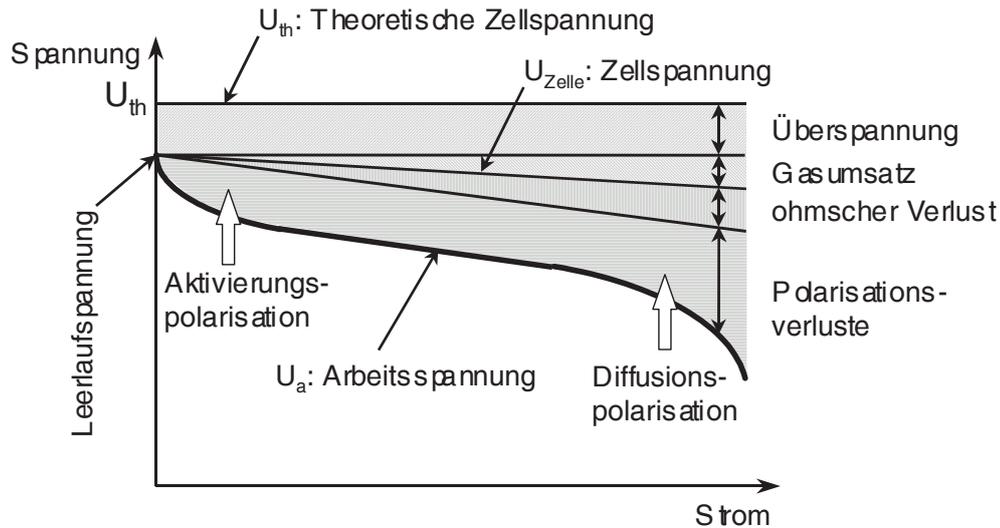


Bild 2.10.: Zellspannung und Verluste einer Brennstoffzelle

Obwohl eine BSZ im Allgemeinen als Gleichstromquelle verstanden wird, zeigt sich bei näherer Betrachtung, dass das System Zeitkonstanten im Bereich von 10^{-6} s (Ladungstransport- und Elektrodenprozesse) bis $>10^6$ s (Degradationsprozesse) aufweist und daher in vielen Fällen als zeitvariant zu betrachten ist. Die daraus resultierende Dynamik der Zelle, des Stacks und des BSZ-Systems ist bei der Realisierung von Betriebsführungs- und Regelungskonzepten zu berücksichtigen.

Entsprechend der verschiedenen Zellspannungen lässt sich auch der Wirkungsgrad einer BSZ auf unterschiedliche Weise definieren.

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist der im Falle einer idealen, verlustfreien Brennstoffzelle theoretisch erreichbare Wirkungsgrad. Durch die Verluste, die im Betrieb auftreten, ist der reale Wirkungsgrad jedoch geringer. Die verschiedenen Wirkungsgrade sind im Folgenden aufgeführt:

thermodynamischer Wirkungsgrad :
$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (2.5)$$

elektrochemischer Wirkungsgrad :
$$\eta_{el} = \frac{U_a}{U_{th}} = -\frac{nFU_a}{\Delta G} \quad (2.6)$$

praktischer Wirkungsgrad :
$$\eta_p = -\frac{nFU_a}{\Delta H} \quad (2.7)$$

Faraday – Wirkungsgrad :
$$\eta_f = \frac{I}{I_m} \quad (2.8)$$

$$\text{Brenngasausnutzung : } \beta_f = \frac{\text{In der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}} \quad (2.9)$$

$$\text{Brennstoffaufbereitung : } \eta_{Ref} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{fuel}} \quad (2.10)$$

$$\text{elektrischer Systemwirkungsgrad : } \eta_{elS} = \frac{W_{el}}{nFU_a} \quad (2.11)$$

Der elektrochemische Wirkungsgrad ist das Verhältnis Arbeitsspannung/theoretischer Zellspannung in einem definierten Arbeitspunkt. Hier werden die Differenz zwischen theoretischer Zellspannung und Leerlaufspannung (s.o.) und die Verluste durch den Innenwiderstand der Zelle berücksichtigt. Der praktische Wirkungsgrad ist das Verhältnis der von der Zelle gelieferten elektrischen Energie zur im Brennstoff enthaltenen Energie (hier wird oftmals der untere Heizwert des Brenngases eingesetzt). Der Faraday-Wirkungsgrad entspricht der Brenngasnutzung der Zelle, d.h. dem Verhältnis des von der Zelle gelieferten Stromes I zum Stromäquivalent I_m des in der Zelle verbrauchten Brennstoffs. Die Brenngasausnutzung β_f gibt an, wie viel des zugeführten Brennstoffs in der Zelle umgesetzt wird. Der Wirkungsgrad der Brennstoffaufbereitung in den der Zelle vorgeschalteten Reformern ist das Verhältnis der Reaktionsenthalpie der Reaktanden, die der Zelle direkt zugeführt werden können, zur Reaktionsenthalpie des Brennstoffs, der dem System zugeführt wird. Dieser hängt entscheidend davon ab, mit welchem Brennstoff ein BSZ-System betrieben wird. Geht man von davon aus, dass Wasserstoff zur Verfügung steht, der in allen BSZ-Typen direkt umgesetzt werden kann, ist keine Brenngasreformierung notwendig, d.h. $\eta_{Ref} = 1$. Wird der Wasserstoff hingegen aus anderen Brennstoffen erzeugt, so können dabei erhebliche Verluste durch Veränderung der Reaktionsenthalpie wie auch elektrische Verluste durch zusätzliche Aggregate, die hier dem elektrischen Systemwirkungsgrad zugeordnet werden, auftreten.

Der elektrische Systemwirkungsgrad ist das Verhältnis der von den Zellen gelieferten elektrischen Energie zur vom System an das Netz gelieferten Energie. Hier gehen weitere elektrische Verluste bzw. der Eigenverbrauch durch die folgenden Komponenten ein:

- Verdichter
- Brenngasversorgung und Aufbereitung (Pumpen, Kompressoren)
- Kühlung der Zellen und externer Komponenten
- weitere externe Hilfsaggregate
- Netzankopplung (Wechselrichter)

Im elektrischen Nettowirkungsgrad des Brennstoffzellensystems fließen die verschiedenen Wirkungsgrade ein. Der elektrische Nettowirkungsgrad liegt in der Regel deutlich unter dem thermodynamischen Wirkungsgrad. Er ergibt sich damit zu:

$$\eta_{elektrisch} = \eta_{th} \cdot \eta_{el} \cdot \eta_f \cdot \beta_f \cdot \eta_{Ref} \cdot \eta_{elS} = \frac{\text{gewonnene elektrische Energie}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}} \quad (2.12)$$

Liefert das BSZ-System zusätzlich Nutzwärme (BHKWs, Prozessdampf), wird zusätzlich ein thermischer Wirkungsgrad erforderlich:

$$\eta_{thermisch} = \frac{\text{gewonnene Waerme}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}} \quad (2.13)$$

Der Gesamtwirkungsgrad des BSZ-Systems ergibt sich dann zu:

$$\eta_{\text{gesamt}} = \eta_{\text{elektrisch}} + \eta_{\text{thermisch}} \quad (2.14)$$

Trägt man den Carnot-Wirkungsgrad (Gl. 1.59) der Wärmekraftmaschine und den thermodynamischen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle (Gl. 2.5) über der Temperatur auf, so ergibt sich die Darstellung in Bild 2.11 rechts. Wärmekraftmaschinen erreichen erst bei großen Temperaturdifferenzen $T_W - T_K$ und damit bei hohen Verbrennungstemperaturen T_W und niedrigen Umgebungstemperaturen T_K Wirkungsgrade, die vergleichbar oder größer sind als die von Brennstoffzellen. *Bisher ist es aber weder bei Wärmekraftmaschinen noch bei Brennstoffzellen gelungen, die theoretisch möglichen Wirkungsgrade auch technisch zu realisieren.*

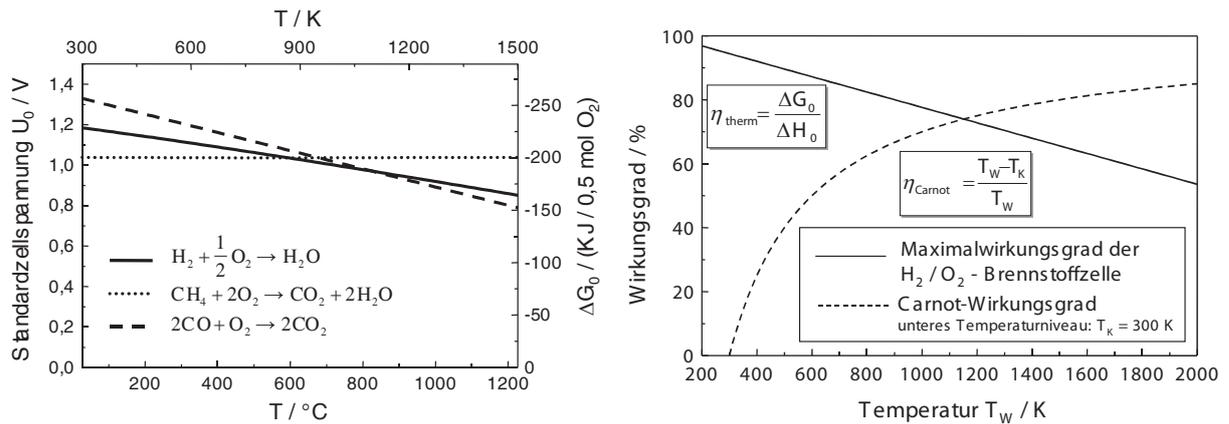


Bild 2.11.: Links: Temperaturabhängigkeit der Standard-Zellspannung, rechts: Vergleich des thermodynamischen Wirkungsgrads von Brennstoffzellen mit dem Carnotschen Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen

Bild 2.12 zeigt gemessene Spannungs-/Strom-Kennlinien einer Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC für verschiedene Betriebstemperaturen. Wie man aus der Formel für die theoretische Zellspannung erwartet (Gl. 2.3), steigt die Leerlaufspannung mit sinkender Temperatur an. Da jedoch die elektrischen Verluste in der Zelle mit sinkender Temperatur durch sinkende Ionenleitfähigkeit und geringere Reaktionsgeschwindigkeit zunehmen, erreicht die Zelle bei höherer Betriebstemperatur bessere Leistungswerte.

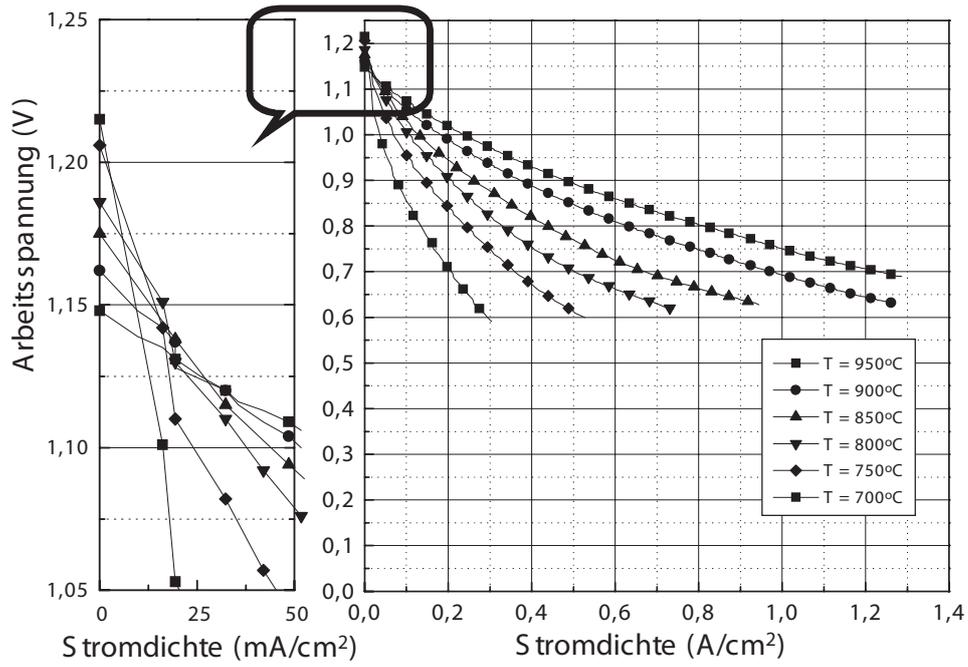


Bild 2.12.: Spannungs/Strom-Kennlinien von SOFC-Einzelzellen für verschiedene Temperaturen

2.3. Brennstoffzellentypen

2.3.1. Übersicht

Es gibt eine ganze Reihe verschiedener Brennstoffzellentypen, deren Eigenschaften spezifisch für die jeweilige Anwendung sind und die sich in den verwendeten Werkstoffen und der Betriebstemperatur stark unterscheiden können. In diesem Abschnitt werden die wichtigsten Brennstoffzellentypen vorgestellt.

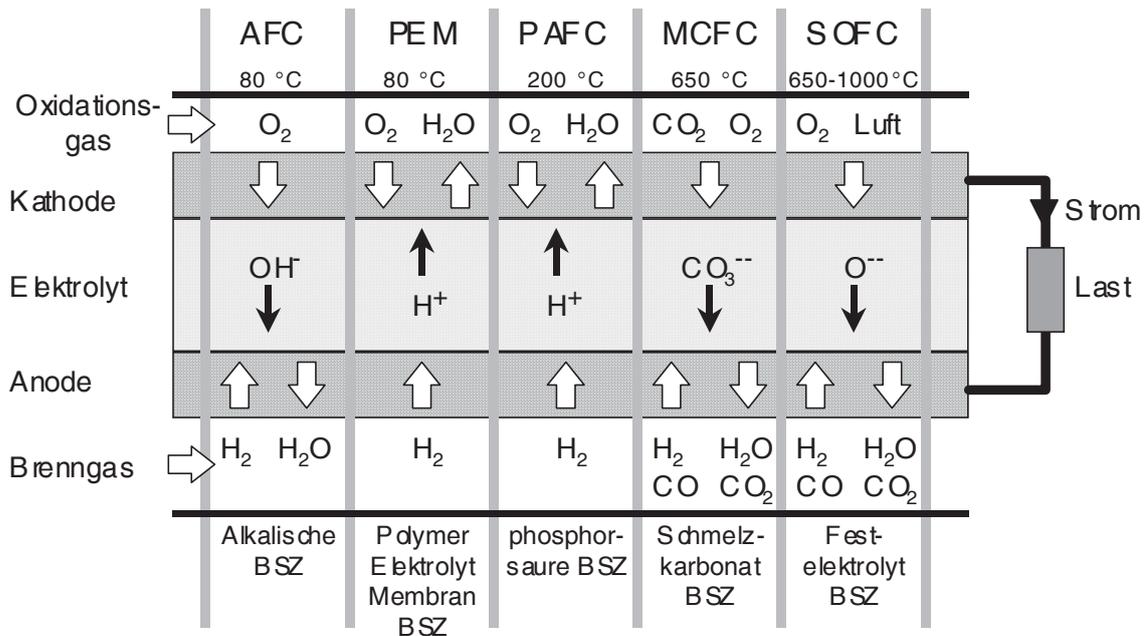


Bild 2.13.: Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen werden üblicherweise nach der Art des Elektrolyten und der Betriebstemperatur eingeteilt. In Bild 2.13 sind die wichtigsten Brennstoffzellenarten nach steigender Betriebstemperatur zusammengestellt. Man unterscheidet zwischen wässrigen alkalischen und sauren Elektrolyten, Polymer-Membranzellen und Systemen mit Karbonat-Schmelzen oder keramischen Oxiden als Elektrolyt. Die ersten gehören zur Gruppe der Niedertemperatur-Brennstoffzellen, während letztere zu den Hochtemperaturzellen gezählt werden.

Tabelle 2.1 enthält einen Überblick über die wichtigsten Brennstoffzellentypen. Die *Alkalische Brennstoffzelle AFC* war der erste Zelltyp, mit dem technisch nutzbare elektrische Leistung erzielt wurde. In alkalischen Brennstoffzellen wird hauptsächlich Kalilauge als Elektrolyt eingesetzt. Sie arbeitet mit reinem Wasserstoff als Brenngas und reinem Sauerstoff als Oxidationsgas. Daher kommt die AFC für mobile Anwendungen nicht in Frage.

Die *Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle PEMFC* arbeitet mit Wasserstoff und Luft und erreicht ähnliche Wirkungsgrade wie die alkalische Zelle. Der Elektrolyt ist eine protonenleitende Polymermembran. Die PEMFC arbeitet wie die alkalische Zelle bei 80 °C und wird in Kapitel 2.5 behandelt. Die PEMFC ist am besten geeignet für mobile Anwendungen, beispielsweise in Kombination mit einer Li-Ionen-Batterie als reines Elektrofahrzeug mit mittlerer Reichweite (≥ 400 km).

Die *Phosphorsäure-Brennstoffzelle PAFC* eignet sich für die Anwendung in der dezentralen Energieerzeugung auf der Basis der Kraft-Wärme-Kopplung. Der Elektrolyt ist die wasserstoffionenleitende Phosphorsäure (H₃PO₄), die in eine poröse, tragfähige Kunststoffschicht einge-

Typ	Betriebs-temp.	Elektrolyt	Brenngas	Oxidationsmittel	Einsatzgebiet
AFC Alkaline Fuel Cell	80 °C	Kalilauge (KOH)	Wasserstoff	Sauerstoff	
PEMFC Proton Exchange Membrane Fuel Cell	80 °C	Polymer	Wasserstoff	Sauerstoff Luft	mobil +stationär
PAFC Phosphoric Acid Fuel Cell	200 °C	Phosphorsäure (H ₃ PO ₄)	Erdgas Kohlegas (externe Reformierung)	Luft	stationär
MCFC Molten Carbonate Fuel Cell	650 °C	Lithium + Kalium-Karbonat	Erdgas Kohlegas (interne Reformierung)	Luft	stationär
SOFC Solid Oxide Fuel Cell	650 - 1000 °C	yttrium-dotiertes Zirkonoxid	Erdgas Kohlegas (interne Reformierung)	Luft	stationär + mobil

Tabelle 2.1.: Brennstoffzellentypen

bettet ist. Auf diesem „Schwamm“ sind die Elektroden angebracht. Die Elektroden bestehen aus kohlenstoffgebundenen Trägermaterialien, die mit katalytisch aktiven Edelmetallpartikeln (Platin, Gold) belegt sind. Die Verwendung von Säure als Elektrolyt erlaubt den Einsatz von CO₂-haltigen Gasen, da CO₂ mit der Säure nicht reagiert. Damit ist die Zelle sehr gut geeignet zur Stromerzeugung aus Erdgas, denn das bei der Vorbehandlung („Reformierung“) des Gases entstehende CO₂ muss nicht eigens abgetrennt werden.

Zelltyp	T / °C	Anodenreaktion	Kathodenreaktion
AFC	60-90	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$
PEMFC	50-80	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
PAFC	160-220	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
MCFC	620-660	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
SOFC	650-1000	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$

Tabelle 2.2.: Typische elektrochemische Reaktionen in Brennstoffzellen [27]

Brennstoffzellen mit geschmolzenen Karbonat-Salzen als Elektrolyt (MCFC) werden bei etwa 650 °C betrieben. Der Elektrolyt ist ein Gemisch aus Lithium und Kalzium-Karbonat, das bei dieser Temperatur flüssig ist. Die Ionenleitung übernehmen hier die CO₃²⁻-Ionen. Um zu verhindern, dass der CO₂-Gehalt in der Karbonatschmelze zu stark absinkt, muss mit dem Oxidationsmittel Luft CO₂ zugeführt werden, und zwar in einem Mol-Verhältnis O₂ zu CO₂ wie

	AFC/PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Temperatur	niedrig	⇒		steigend
Materialien	edel	⇒		weniger edel
Gase	Reinstgase	⇒		weniger rein
Kosten	hoch	⇒		sinkend
Technische Reife	hoch	⇒		abnehmend

Tabelle 2.3.: Charakteristika von Brennstoffzellen, Quelle: Siemens

1:2. Dies erfordert einen erheblichen verfahrenstechnischen Aufwand.

Die *Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)* arbeitet bei Temperaturen zwischen 650 und 1000 °C. Der Fest-Elektrolyt besteht meist aus Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid. Dieses leitet bei hohen Temperaturen O^{2-} -Ionen, als Elektroden werden Nickel und Metalloxide eingesetzt. In Kapitel 2.4 wird die SOFC ausführlich behandelt. Es werden dort die Entwicklung funktionskeramischer Materialien, Verbundstrukturen und Herstellungstechnologien für die SOFC-Einzelzelle besprochen, ebenso wie verschiedene SOFC-Baukonzepte und die Systemtechnik zum Aufbau leistungsfähiger Zelleinheiten.

Ordnet man die hier vorgestellten Brennstoffzellentypen nach steigender Betriebstemperatur, erhält man die Reihenfolge: AFC, PEMFC, PAFC, MCFC, SOFC. Die Niedertemperaturzellen benötigen katalytisch hoch wirksame Elektrodenmaterialien, um die Zellreaktion aufrechtzuerhalten. Bei Zelltypen mit höherer Betriebstemperatur laufen die Zellreaktionen auch an weniger edlen Materialien ausreichend schnell ab. Ebenso können bei diesen Zelltypen weniger reine Betriebsgase verwendet werden: bei hohen Temperaturen kann das Gas intern, in der Zelle, reformiert werden.



Bild 2.14.: Brennstoffzellen: Anwendungspotenzial

Brennstoffzellen haben das Potenzial für verschiedene technische Anwendungen (Bild 2.14). Die klassische Anwendung ist die Stromversorgung von Raumfahrzeugen und U-Booten durch Niedertemperaturzellen. Für eine weitere Verbreitung von Brennstoffzellen müssen aber auch die großen Anwendungsfelder Kraftwerk und Verkehr besetzt werden. Entscheidend für den Er-

folg von Brennstoffzellen ist zum einen, Systeme zu konkurrenzfähigen Preisen herstellen und betreiben zu können, zum anderen eine mit etablierten Systemen vergleichbare Zuverlässigkeit und Lebensdauer zu erreichen.

Die folgende Tabelle zeigt wesentliche technische Charakteristika der Brennstoffzellentypen AFC, PEMFC, PAFC, MCFC und SOFC im Überblick.

AFC Alkaline Fuel Cell, Alkalische Brennstoffzelle	
<i>Betriebstemperatur</i>	60 - 90 °C, (200 - 230) °C
<i>Elektrolyt</i>	35 - 50 % KOH (flüssig, z.T. zirkulierend)
<i>Kathode</i>	Trägermaterial: Kohlenstoff, Kunststoff, PTFE, NiO Katalysator: Silber, Gold, Platin/Palladium
<i>Oxidationsgas</i>	O ₂ (rein)
<i>Reaktion</i>	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2(\text{OH})^-$
<i>Anode</i>	Trägermaterial: Nickel, Kohlenstoff, Kunststoff, PTFE Katalysator: Silber, Platin/Palladium
<i>Brenngas</i>	H ₂ (rein)
<i>Reaktion</i>	$\text{H}_2 + 2(\text{OH})^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
<i>Interconnector</i>	Metall, silberbeschichtete Magnesiumfolien
<i>Systemwirkungsgrad</i>	50 - 60 %
<i>Entwicklungsstand</i>	hoch, Einsatz im Apollo Programm und im Space Shuttle, (Systeme bis 50 kW)
PEMFC: Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle	
<i>Betriebstemperatur</i>	50 - 80 °C
<i>Elektrolyt</i>	Polymerelektrolytmembran (Nafion), 50 - 175 µm Dicke
<i>Kathode</i>	Trägermaterial: Kohlenstoff Katalysator: Platin (+ Nafion als Protonenleiter)
<i>Oxidationsgas</i>	Luft, O ₂
<i>Reaktion</i>	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
<i>Anode</i>	Trägermaterial: Kohlenstoff Katalysator: Platin (+ Nafion als Protonenleiter)
<i>Brenngas</i>	H ₂ , Methanol
<i>Reaktion</i>	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
<i>Interconnector</i>	Graphit, (Kunststoffe, Metalle)
<i>Systemwirkungsgrad</i>	50 - 60 %
<i>Entwicklungsstand</i>	Einsatz in Raumfahrt, für PKW und Bus in der Erprobung (bis 100 kW)
PAFC: Phosphoric Acid Fuel Cell, Phosphorsäure-Brennstoffzelle	
<i>Betriebstemperatur</i>	160 - 220 °C
<i>Elektrolyt</i>	Konzentrierte Phosphorsäure, SiC (PTFE gebunden)
<i>Kathode</i>	Trägermaterial: Kohlenstoff, PTFE gebunden Katalysator: Platin (+ Nafion als Protonenleiter)
<i>Oxidationsgas</i>	Luft
<i>Reaktion</i>	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
<i>Anode</i>	Trägermaterial: Kohlenstoff, PTFE gebunden Katalysator: Platin
<i>Brenngas</i>	reformiertes Erdgas, H ₂
<i>Reaktion</i>	$\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
<i>Interconnector</i>	Graphit, (Kunststoffe, Metalle)
<i>Systemwirkungsgrad</i>	55 %
<i>Entwicklungsstand</i>	vor kommerziellem Einsatz in Heizkraftwerken, Systeme bis 20 MW installiert

MCFC: Molten Carbonat Fuel Cell, Schmelzkarbonatbrennstoffzelle	
<i>Betriebstemperatur</i>	600 - 650 °C
<i>Elektrolyt</i>	Trägermaterial: MgO, $\rightarrow \gamma - \text{LiAlO}_2$ Ionenleiter: Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3
<i>Kathode</i>	Ag_2O , lithiated NiO
<i>Oxidationsgas</i>	Luft
<i>Reaktion</i>	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-}$
<i>Anode</i>	Pt, Pd, Ni, Ni + 10 gew.% Cr
<i>Brenngas</i>	H_2 , reformiertes Erdgas
<i>Reaktion</i>	$\text{H}_2 + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + 2\text{e}^-$
<i>Interconnector</i>	-
<i>Systemwirkungsgrad</i>	60 - 65 %
<i>Entwicklungsstand</i>	vor dem kommerziellen Einsatz in Heizkraftwerken, Systeme bis 250 kW installiert
SOFC: Solid Oxide Fuel Cell, Hochtemperatur-Festelektrolyt-Brennstoffzelle	
<i>Betriebstemperatur</i>	650 - 1000 °C
<i>Elektrolyt</i>	yttriumdotiertes Zirkonoxid YSZ
<i>Kathode</i>	strontiumdotiertes Lanthanmanganat
<i>Oxidationsgas</i>	Luft, O_2
<i>Reaktion</i>	$\frac{1}{2} \text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$
<i>Anode</i>	Ni-YSZ-Cermet
<i>Brenngas</i>	Erdgas, Kohlegas, H_2
<i>Reaktion</i>	$\text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$
<i>Interconnector</i>	Metalle, Lanthanchromate
<i>Systemwirkungsgrad</i>	55 - 65 %
<i>Entwicklungsstand</i>	Systeme bis 200 kW installiert

2.4. Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC

2.4.1. Funktionsprinzip

Unter allen Brennstoffzellentypen hat die Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*) die höchste Betriebstemperatur. Kraftwerkstudien, die zum einen auf bisher im Labor erreichten Zelleistung beruhen, zum anderen die Technik für die Peripherie der Anlage berücksichtigen, ergeben abhängig vom Einsatzzweck und der Auslegung der Anlage einen *elektrischen* Wirkungsgrad im Bereich von 65 % bei Betrieb mit einem nachgeschalteten Gas- und-Dampf-Prozess und einen Gesamtwirkungsgrad (Strom und Wärme) von über 90 % bei Kraft-Wärme-Kopplung.

Die Einzelzelle der SOFC besteht aus einer dreischichtigen keramischen Verbundstruktur (Elektrolyt, Anode und Kathode). Der Anode wird Wasserstoff oder ein $H_2/H_2O/CO$ -Gemisch als Brennstoff zugeführt, während die Kathode mit Luft als Oxidationsmittel angeströmt wird. Der gasdichte Elektrolyt trennt die beiden porösen Elektroden und leitet nur die Sauerstoffionen von der Kathode zur Anode. Die elektrochemischen Reaktionen finden jeweils an den Berührungspunkten von Elektroden, Elektrolyt und Gasraum statt (den Dreiphasengrenzen). An der Kathode entstehen aus molekularem Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen Sauerstoffionen, die durch den Elektrolyten wandern und an der Anode unter Abgabe von Elektronen mit Wasserstoff Wasser bilden. Die in den Elektroden aufgenommenen bzw. abgegebenen Elektronen sind der in einem äußeren Stromkreis nutzbare Strom (vergl. Bilder 2.5 bis 2.7).

Die Materialanforderungen sind bei Betriebstemperaturen zwischen 650°C und 1000°C extrem hoch. Die eingesetzten Werkstoffe müssen sowohl bestimmte elektrische Eigenschaften (elektrische Leitfähigkeit) als auch ausreichende Festigkeit, katalytische Aktivität und chemische Stabilität in der reduzierenden bzw. oxidierenden Atmosphäre in den Gasräumen der Elektroden besitzen.

In Bild 2.15 sind die wichtigsten Anforderungen an Werkstoffe und Gefüge einer SOFC-Einzelzelle zusammengestellt: Der Elektrolyt muss *gasdicht* sein, um zu verhindern, dass die Reaktionsgase direkt miteinander reagieren, ohne elektrische Energie zu liefern. Für den Transport der Sauerstoffionen durch den Elektrolyten ist eine ausreichend hohe Ionenleitfähigkeit dringend erforderlich, die Elektronenleitfähigkeit muss dagegen vernachlässigbar gering sein. Die Elektroden müssen gasdurchlässig (*porös*) sein, damit die Reaktionsgase zu den Dreiphasengrenzen

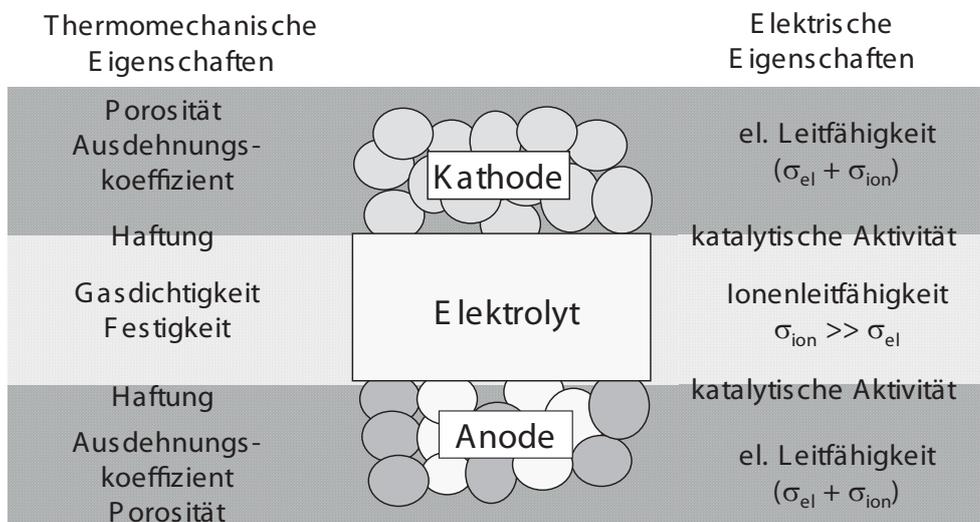


Bild 2.15.: Werkstoff- und Gefügeeigenschaften der SOFC-Einzelzelle

(Elektroden/Elektrolyt/Gas) gelangen können. Für die beiden elektrochemischen Teilreaktionen (Formeln 1.62 und 1.63) müssen dort Elektronen zur Verfügung stehen, die Elektroden brauchen daher eine hohe *Elektronenleitfähigkeit*. Um den Übergangswiderstand an den Phasengrenzen gering zu halten, ist eine gute *Haftung* zwischen Elektrode und Elektrolyt wichtig. Damit die Reaktionen ausreichend schnell ablaufen, müssen die eingesetzten Elektrodenwerkstoffe zudem katalytisch wirken.

Für die Stabilität der gesamten Struktur muss der Elektrolyt als tragendes Element der Einzelzelle eine ausreichende *mechanische Festigkeit* besitzen. Die hohen Temperaturschwankungen, denen die Einzelzelle während Herstellung und Betrieb unterworfen ist, erzeugen thermomechanische Spannungen, die zur Rissbildung der Zelle führen können. Daher müssen die *thermischen Ausdehnungskoeffizienten* der einzelnen Komponenten möglichst gut aufeinander abgestimmt sein.

Bei der Materialentwicklung für die Elektroden und den Elektrolyten ist die elektrische Leitfähigkeit ein wichtiges Kriterium. Zur elektrischen Gesamtleitfähigkeit eines Werkstoffs trägt sowohl die Ionen- als auch die Elektronenleitfähigkeit bei:

$$\sigma_{ges} = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_p = e_0 z n_{ion} \mu_{ion} + e_0 (n \mu_n + p \mu_p) \quad (2.15)$$

- e_0 : Elementarladung
- μ : Beweglichkeiten
- z : Ladungszahl
- n_{ion} : Ionenkonzentration
- n : Elektronenkonzentration
- p : Konzentration der Defektelektronen (Löcher)

In Bild 2.16 ist die Elektronenleitfähigkeit verschiedener Werkstoffe über ihrer Ionenleitfähigkeit in doppelt logarithmischer Darstellung aufgetragen. Mögliche Kandidaten für den Einsatz als Festelektrolyt in der SOFC findet man im Bereich hoher Ionen- und geringer Elektronenleitfähigkeit, mögliche Kandidaten für den Einsatz als Elektroden im Bereich hoher Elektronenleitfähigkeit bzw. bei den gemischten Leitern.

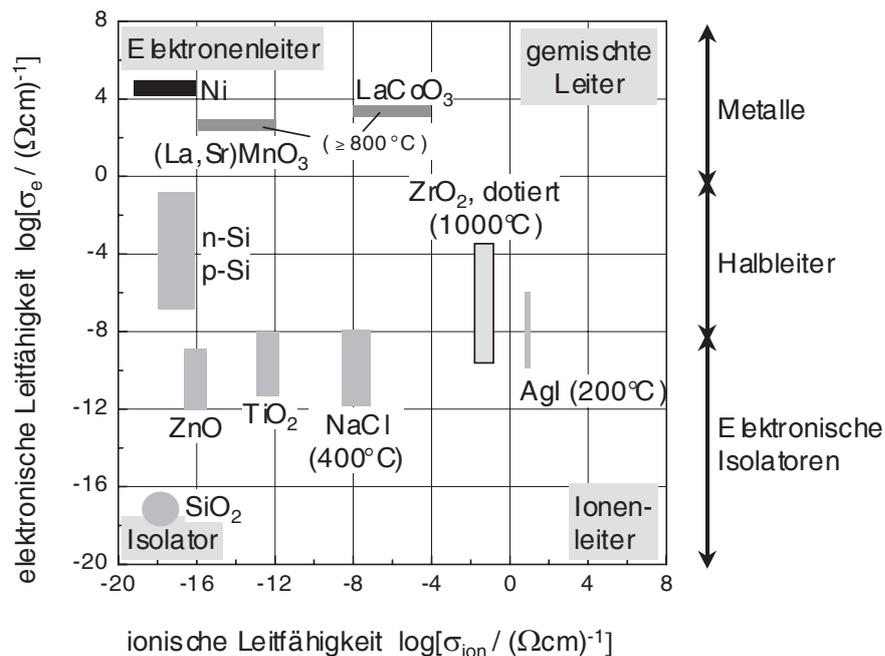


Bild 2.16.: Elektronen- und Ionenleitung verschiedener Werkstoffe [47]

2.4.2. Elektrolyt

Die folgende Tabelle enthält die wichtigsten Anforderungen, die an einen Elektrolyten für den Einsatz in der Hochtemperaturbrennstoffzelle zu stellen sind.

- Ionische Leitfähigkeit: $\sigma_{ion} > 10 \text{ S/m}$ (Spannungsabfall im Elektrolyten $< 50 \text{ mV}$)
- Vernachlässigbare elektronische Leitfähigkeit: $\sigma_{el} \ll \sigma_{ion}$
(Verlust durch inneren Kurzschluss $< 0,1 \%$)
- Gasdicht
- Mechanische Festigkeit
- Beständigkeit in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären ($10^{-20} \text{ bar} < pO_2 < 1 \text{ bar}$)

Tabelle 2.4.: Anforderungen an einen Elektrolyten für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Als Elektrolyt wird in der SOFC mit Yttrium dotiertes Zirkonoxid (YSZ) mit kubischer Kristallstruktur (Fluoritgitter) eingesetzt. Eine Elementarzelle des Gitters von ZrO_2 ist in Bild 2.18 links dargestellt. Die O^{2-} -Ionen bilden ein dichtgepacktes Teilgitter. In jedem zweiten Gitterwürfel aus O^{2-} -Ionen ist ein Zr^{4+} -Ion eingebaut (Bild 2.18). Die Bindung ist überwiegend ionisch, was dem Zirkonoxid seine hervorragende chemische Stabilität und den hohen Schmelzpunkt von 2680 °C verleiht. Mit abnehmender Temperatur wandelt sich die Gitterstruktur bei 2370 °C von kubisch zu tetragonal und bei 1200 °C zu monoklin.

Durch Zugabe von Dotierungen, z.B. Oxiden der Lanthangruppe, kann man die kubische Struktur vom Schmelzpunkt bis zur Raumtemperatur stabilisieren. In Bild 2.17 ist das zugehörige Phasendiagramm für Y-stabilisiertes ZrO_2 dargestellt. Die Stabilisierung der kubischen Struktur erfolgt bis Raumtemperatur bei Dotierung mit mehr als 8 mol% Y_2O_3 entsprechend 16 atom% Y.

Bei Zugabe des Dotierstoffs (Stabilisators) Y_2O_3 entsteht durch den Einbau von 2 Y-Atomen auf die Gitterplätze von Zr jeweils eine Sauerstoffleerstelle im Gitter, weil das dreiwertige Y^{3+} zur Erhaltung der Elektroneutralität weniger Sauerstoff bindet als das vierwertige Zr^{4+} . Der

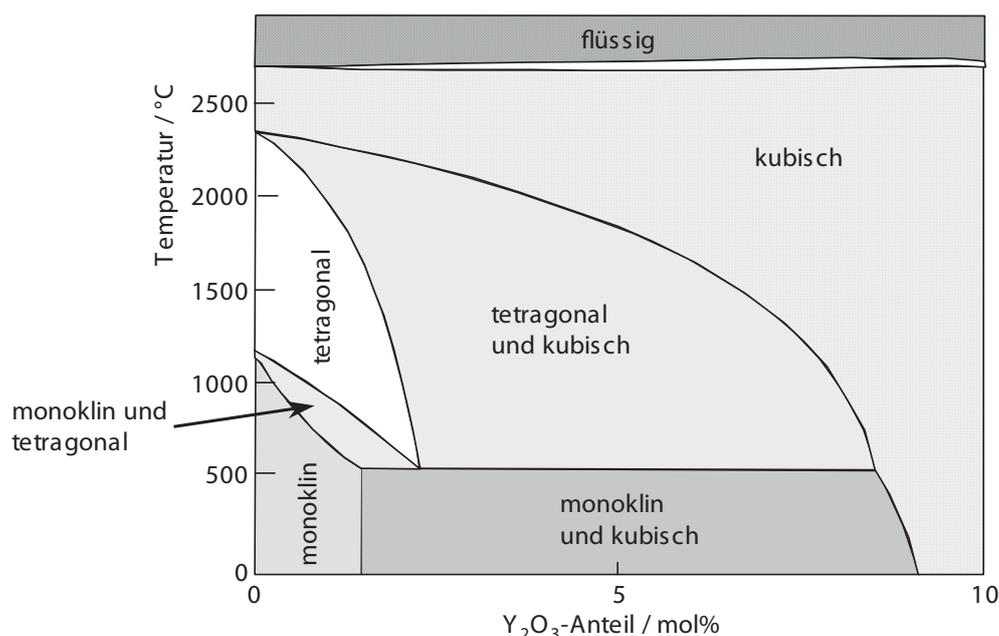
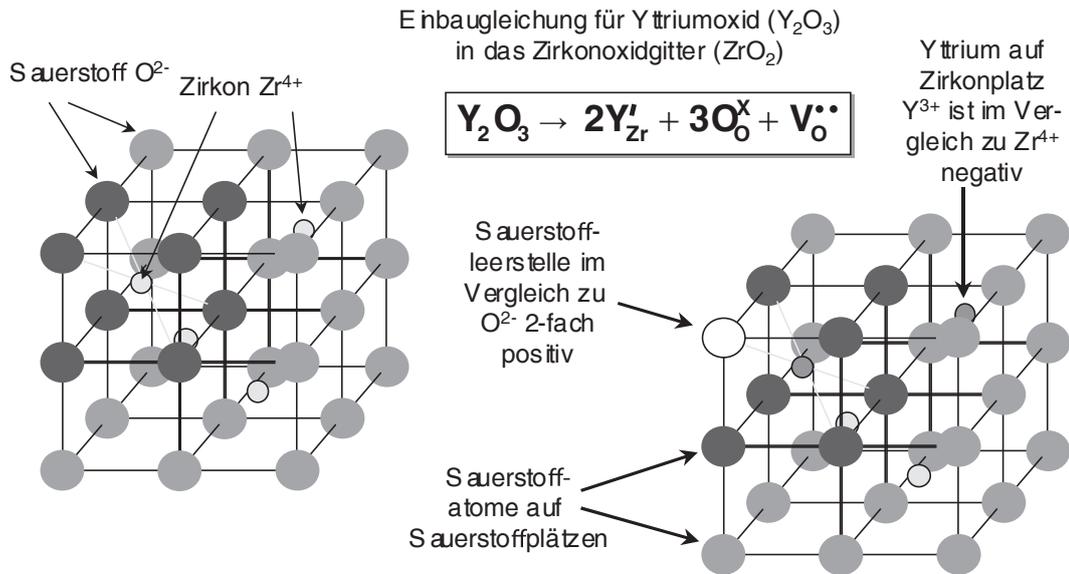


Bild 2.17.: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Zirkonoxid (ZrO_2)-Yttriumoxid (Y_2O_3). links: 100 % ZrO_2 , 0 % Y_2O_3 , rechts: 90 % ZrO_2 , 10 % Y_2O_3 (Angaben in mol%)

Bild 2.18.: Yttriumdotierung im Festelektrolyten Zirkonoxid ZrO_2

Einbau folgt der in Bild 2.18 angegebenen Gleichung. Dabei bezeichnet die Schreibweise Y'_{Zr} ein Y^{3+} -Ion auf einem Zr^{4+} -Gitterplatz, der Strich zeigt an, dass dieser Platz gegenüber dem idealen Gitter einfach negativ geladen ist. O^x_O bezeichnen Sauerstoffionen auf Sauerstoffgitterplätzen und $V_O^{\bullet\bullet}$ ist eine gegenüber dem ungestörten Gitter zweifach positive geladene Sauerstoffleerstelle („Kröger-Vink-Notation“). Während zwei Zr^{4+} -Ionen vier O^{2-} -Ionen kompensieren, können zwei Y^{3+} -Ionen nur drei O^{2-} -Ionen kompensieren, deshalb entsteht für je zwei Y^{3+} -Ionen eine Sauerstoffleerstelle im Gitter.

In Bild 2.19 ist die Ionenleitfähigkeit von YSZ in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration gezeigt. Die maximale Leitfähigkeit wird bei einem Gehalt von etwa 8 mol% Y_2O_3 erreicht. Sie beträgt bei 1000 °C etwa 14 S/m und bei 800 °C noch 2 S/m (Bild 2.20). Die elektrische Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt wesentlich die ohmschen Verluste im Betrieb der Zelle. Wird der Elektrolyt als tragendes Element der Zelle verwendet, muss er mindestens 150 μm stark sein. Der ohmsche Spannungsverlust bei 1000 °C beträgt dann bei einer Stromdichte von 300 mA/cm² etwa 30 mV, bei 800 °C jedoch schon 250 mV.

Bei noch höherer Y_2O_3 -Dotierung des ZrO_2 bilden sich Bereiche mit überproportionaler Dichte von Sauerstoffleerstellen (Cluster) aus, so dass die Leitfähigkeit nicht weiter ansteigt. Die Wan-

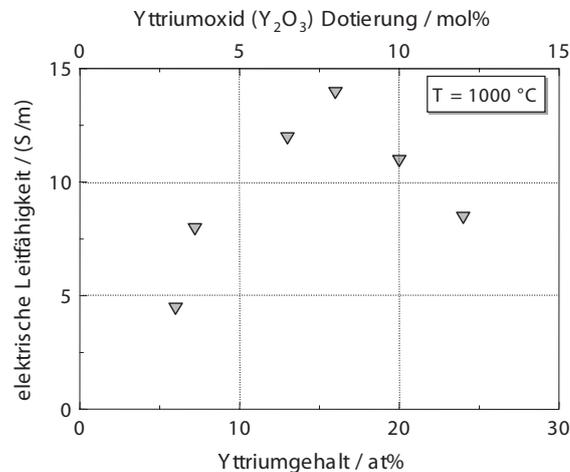


Bild 2.19.: Yttriumdotiertes Zirkonoxid: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotierung

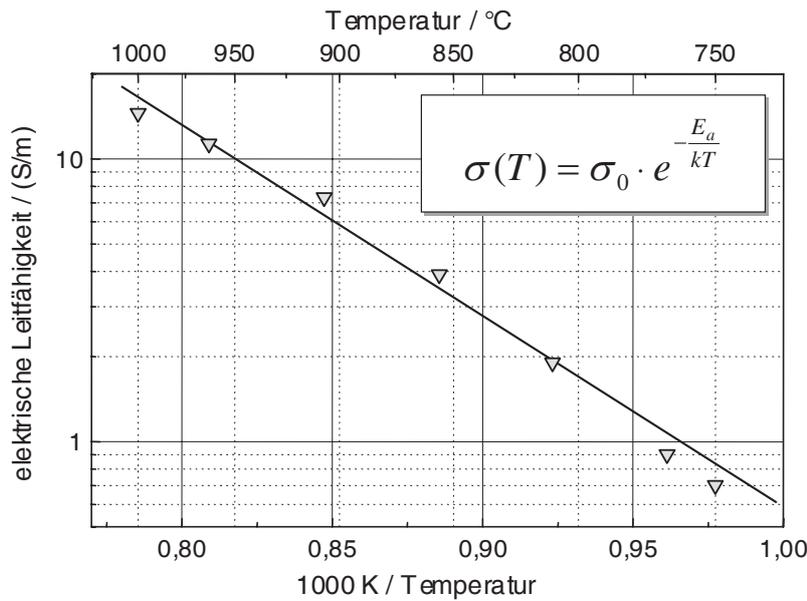


Bild 2.20.: Yttriumdotiertes Zirkonoxid (8 mol% Y_2O_3): $\sigma = f(T)$

derung von Leerstellen ist ein thermisch aktivierter Prozess. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit hat Arrhenius-Verhalten nach der Formel in Bild 2.20. Trägt man die Leitfähigkeit von mit 8 mol% dotiertem Zirkonoxid logarithmisch über der inversen Temperatur auf, so erhält man eine Gerade. Aus der Steigung der Geraden lässt sich die Aktivierungsenergie E_A berechnen; da die Anzahl der Sauerstoffleerstellen konstant bleibt, ist hier alleine die Abnahme der Beweglichkeit von Bedeutung.

Die geringe Elektronenleitfähigkeit von ZrO_2 beruht darauf, dass die Elektronen im Gitter an Störungen lokalisiert sind und daher eine sehr geringe Beweglichkeit haben. Im Gegensatz zu den Übergangsmetallen, wie sie z.B. in elektronenleitenden Metalloxiden enthalten sind (siehe Kap. 2.4.3), ändern die Zr^{4+} -Ionen praktisch nicht ihre Wertigkeit durch Abgabe oder Aufnahme von Elektronen.

Stabilisiertes ZrO_2 hat einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $\alpha = (10,5 \dots 11) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Elektrodenwerkstoffe müssen daran möglichst gut angepasst sein, um thermische Spannungen an den Grenzflächen zwischen Elektrolyten und Elektroden so gering wie möglich zu halten.

Der Elektrolyt ist an Anode und Kathode stark unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken ausgesetzt. In Bild 2.21 ist die gemessene Ionenleitfähigkeit von 8YSZ über einen Sauerstoffpartialdruckbereich von 25 Dekaden aufgetragen. Die Arbeitsbereiche von Kathode und Anode sind schattiert dargestellt. Die Ionenleitfähigkeit ist im gesamten Messbereich praktisch konstant. Zwar stellt sich die Sauerstoffleerstellenkonzentration im Werkstoff auf den äußeren Partialdruck ein, diese Änderung fällt jedoch gegenüber der hohen Leerstellenkonzentration, die durch die Dotierung entstanden ist, nicht ins Gewicht.

Elektroden

Welche Anforderungen sind an die Elektrodenwerkstoffe für SOFC-Elektroden zu stellen?

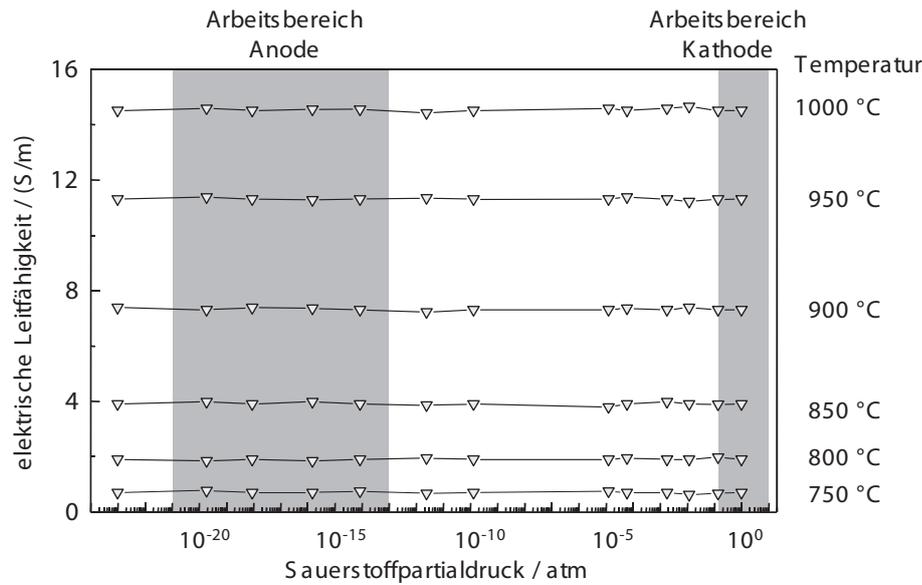


Bild 2.21.: Yttriumdotiertes Zirkonoxid (8 mol% Y_2O_3): $\sigma = f(p_{\text{O}_2})$

- Elektronische oder gemischte Leitfähigkeit: $\sigma_{el} + \sigma_{ion} > 10^3 \text{ S/m}$
- Gasdurchlässig, offene Porosität (25 % bis 50 % Porenvolumen)
- Thermischer Ausdehnungskoeffizient an den des Elektrolyten angepasst, bzw. $\alpha_{\text{Elektrode}} > \alpha_{\text{Elektrolyt}}$ (Elektrolyt kommt bei Abkühlung unter Druckspannung)
- Beständigkeit in oxidierenden (Kathode) oder stark reduzierenden Gasen (Anode)
- chemische Kompatibilität zum Elektrolytmaterial
- keine Sekundärphasenbildung oder Interdiffusion

Tabelle 2.5.: Anforderungen an die Elektroden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

2.4.3. Kathode

Als Kathodenmaterial hat sich dotiertes Lanthanmanganat LaMnO_3 , ein Perovskit-Mischkristall, bewährt. In Bild 2.22 ist die Elementarzelle des Perovskit-Gitters ABO_3 dargestellt. In den Ecken des Würfels befinden sich die Lanthanionen. Jedes Lanthanion gehört nur zu einem Achtel zum dargestellten Würfel. Die Sauerstoffionen liegen jeweils im Zentrum der Würfelflächen, so dass jeweils die Hälfte eines Sauerstoffions zum benachbarten Gitterwürfel gezählt wird. Im Zentrum des Würfels sitzt jeweils ein Manganion.

Durch die Substitution von La^{3+} mit Sr^{2+} und Mn^{3+} mit Co^{2+} können die elektrischen Eigenschaften des Werkstoffs beeinflusst werden. Die Defektelektronen bewegen sich durch das Gitter, indem sie lokal die Wertigkeit der Mn-Atome zwischen Mn^{3+} und Mn^{4+} ändern. Da diese sogenannte Hopping-Leitung durch Polaronen¹ ein thermisch angeregter Prozess ist, steigt die Beweglichkeit und damit die Leitfähigkeit mit der Temperatur. Typische Leitfähigkeitswerte von mit 20 % Sr dotiertem $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})\text{MnO}_3$ liegen bei 1000 °C bei $1,2 \cdot 10^4 \text{ S/m}$ und bei 700 °C bei $0,8 \cdot 10^4 \text{ S/m}$.

Die Temperaturabhängigkeit der Ladungsträgerbeweglichkeit ist aus der Formel in Bild 2.22 abzulesen. In diese Formel gehen die Aktivierungsenergie, der Gitterabstand und die Sprungfrequenz (die Häufigkeit, mit der ein Polaron von einem Mn-Atom auf ein anderes übergeht)

¹Polaron: Elektron und sein Dehnungsfeld; das Elektron tritt bei der Wanderung durch das Kristallgitter durch seine elektrische Ladung mit den Ionen bzw. Atomen des Gitters in Wechselwirkung und erzeugt eine lokale Deformation des Gitters. Diese Deformation folgt dem Elektron bei seiner Wanderung durch das Gitter. (Kittel: Einführung in die Festkörperphysik)

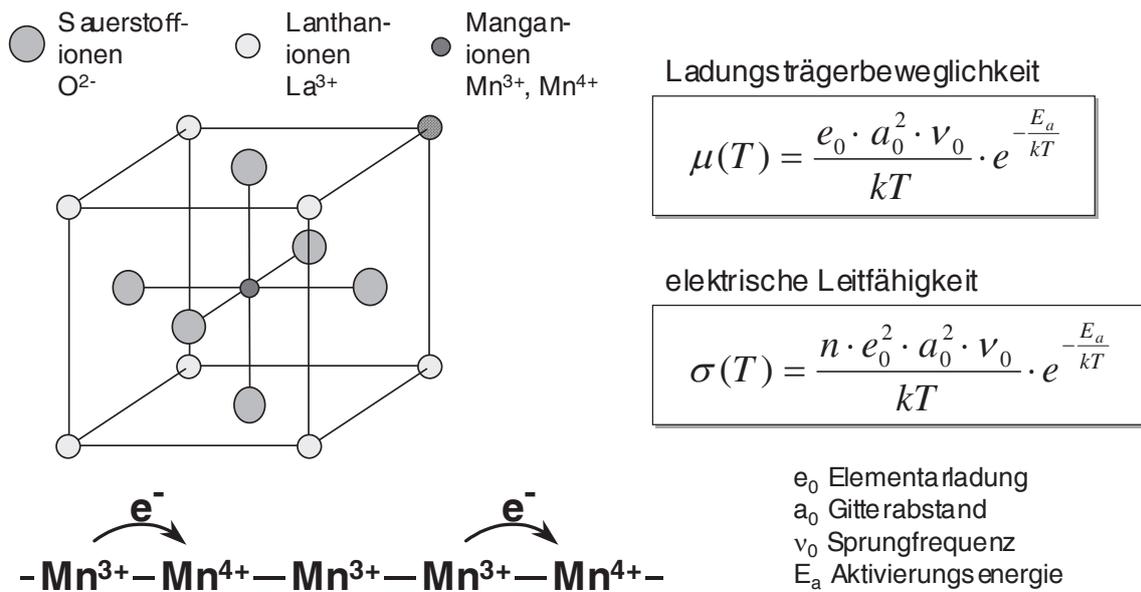
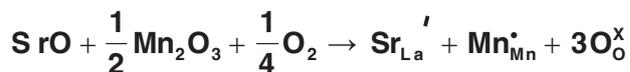


Bild 2.22.: Leitung in der SOFC-Kathode; Hopping-Leitung am Beispiel des $LaMnO_3$ [31]

A- Platz Dotierung: Einbau von Strontium (Sr) auf Lanthan-Plätzen
 Sr^{2+} -Ionen anstelle von La^{3+} -Ionen
 Ladungskompensation: Änderung der Oxidationsstufe des Mangans
 Mn^{3+} -Ionen werden zu Mn^{4+} -Ionen



B- Platz Dotierung: Einbau von Cobalt (Co) auf Mangan-Plätzen
 Co^{2+} -Ionen anstelle von Mn^{3+} -Ionen
 Ladungskompensation: Änderung der Oxidationsstufe des Mangans
 Mn^{3+} -Ionen werden zu Mn^{4+} -Ionen

Bild 2.23.: Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von $LaMnO_3$ durch Dotierung (Sr bzw. Co)

ein. Die exponentielle Temperaturabhängigkeit überwiegt deutlich die inverse Temperaturabhängigkeit, so dass die Beweglichkeit mit steigender Temperatur ansteigt. Die Leitfähigkeit ergibt sich dann aus der Beziehung $\sigma = \mu n e_0$, mit der Ladungsträgerkonzentration n und der Elementarladung e_0 .

Die Dotierung von Lanthanmanganat mit Kobalt oder Strontium hat einen großen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, denn zur Aufrechterhaltung der Ladungsneutralität ändert ein Teil der Manganionen seine Wertigkeit von Mn^{3+} zu Mn^{4+} . Zudem sinkt die Aktivierungsenergie bei hoher Co-Dotierung ab, somit werden Leitfähigkeitswerte bis zu $1,2 \cdot 10^5$ S/m erreicht.

In Bild 2.24 ist die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Co-Dotierung für mit 20 % Sr dotiertes Lanthanmanganat dargestellt. Mit der Co-Dotierung steigt jedoch der thermische Ausdehnungskoeffizient des Materials. Zu hoch dotiertes Material kann daher nicht für die Einzelzelle verwendet werden. Typisches Kathodenmaterial ist $(La, Sr)MnO_3$ mit 20% Sr-Gehalt.

Da Lanthanmanganat ein Metalloxid ist, überrascht es nicht, dass sich auch Sauerstoffionen im Gitter bewegen können. Die Ionenleitfähigkeit liegt um mehrere Größenordnungen unter der Elektronenleitfähigkeit. Eine hohe Ionenleitfähigkeit der Kathode wäre prinzipiell wünschenswert, weil so zusätzlich Sauerstoffdiffusion durch das Kathodenmaterial ermöglicht würde. Die elektrochemische Teilreaktion bliebe nicht auf die Dreiphasengrenze Elektrolyt / Kathode /

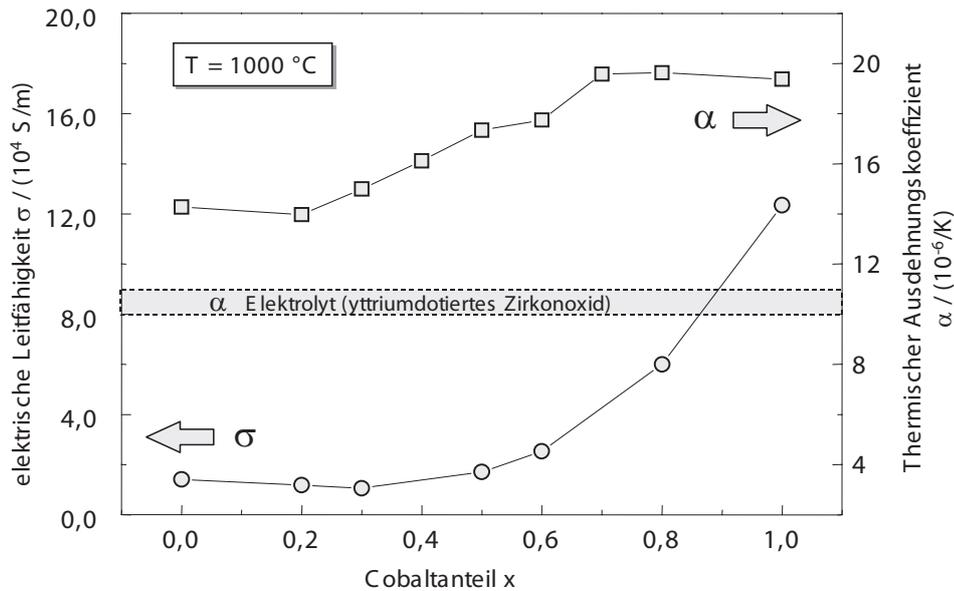


Bild 2.24.: Mischkristallreihe $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, elektrische Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient

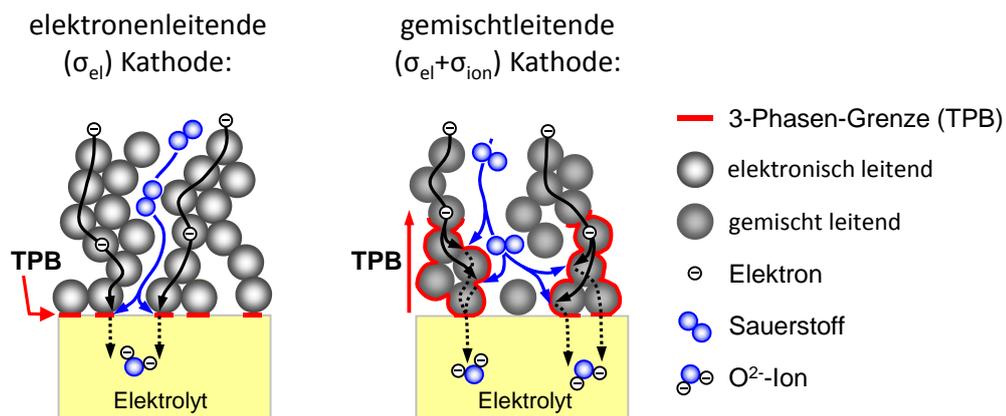


Bild 2.25.: Einbau und Transport von Sauerstoffionen an der Kathode der SOFC

Gasraum beschränkt, sondern könnte bei einer Kathode mit Mischleitung ($\sigma_{el} + \sigma_{ion}$) auch unmittelbar an der Grenzfläche Kathode/Gasraum ablaufen. Der Gasumsatz wäre in diesem Fall größer als bei rein elektronenleitenden Kathoden und die Polarisation an der Kathode und der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt geringer (Bild 2.25). Die Aufspaltung der elektrochemischen Teilreaktion in einzelne auch parallel ablaufende Teilschritte hängt von vielen Parametern an der Kathodenseite ab und ihr Verständnis ist bis heute noch Gegenstand intensiver Forschung. Da die Kathodenpolarisation für den größten Verlustanteil in der Zelle verantwortlich ist, müssen diese Fragen für die Optimierung der Zelle geklärt werden. Bild 2.26 zeigt das typische Kathodengefüge einer SOFC-Einzelzelle. In der unteren Bildhälfte erkennt man den Elektrolyt. Er ist eben und gasdicht gesintert (keine Poren). Auf dem Elektrolyten haftet die Kathode. Sie ist etwa $15\text{ }\mu\text{m}$ dick. Man sieht deutlich die offenen μm -großen Porenkanäle, die von der Kathodenoberfläche auf den Elektrolyten reichen und durch die der molekulare Sauerstoff zur aktiven

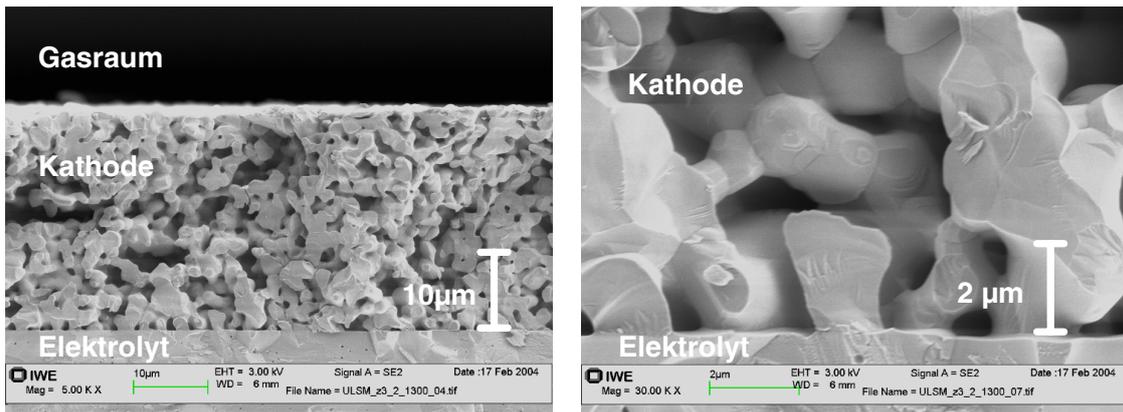


Bild 2.26.: Kathodengefüge einer SOFC-Einzelzelle mit 5000-facher (links) und mit 30000-facher Vergrößerung (rechts)

Grenzfläche strömt.

2.4.4. Anode

In der reduzierenden, d.h. sauerstoffarmen Atmosphäre des Anodenraums können bisher nur Metalle als Elektrodenmaterial eingesetzt werden. Neben den teuren Edelmetallen eignet sich vor allem Nickel als Anodenmaterial. Aufgrund seiner metallischen Leitfähigkeit ($\sigma > 10^5$ S/m bei 1000°C) ist der ohmsche Verlust in der Anode vernachlässigbar gering. Ein Nachteil von Nickel ist sein hoher thermischer Ausdehnungskoeffizient von $18 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$. Aus diesem Grund und um die Dreiphasengrenze Anode/Elektrolyt/Gas zu vergrößern, mischt man dem Nickel YSZ-Pulver bei. Dieser *Cermet* (*Ceramic-Metal*) genannte keramisch-metallische Verbund besteht aus einer ionenleitenden und einer elektronenleitenden Phase, die „ineinandergreifen“. Der thermische Ausdehnungskoeffizient und der „schwellenartige“ Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit dieses Verbundmaterials sind in Bild 2.27 über dem Nickelgehalt aufgetragen.

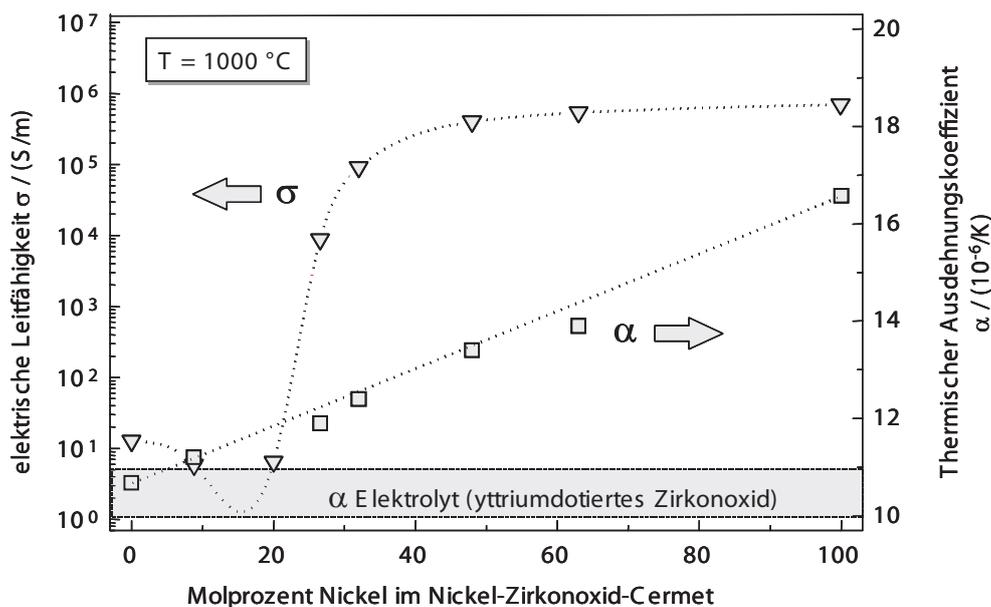


Bild 2.27.: Nickel-Zirkonoxid-Cermet, elektrische Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die Zugabe von YSZ hat zur Folge, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient des Verbunds dem von YSZ angepasst wird; der Ausdehnungskoeffizient sinkt mit sinkendem Ni-Gehalt nahezu linear auf den Wert von YSZ ab. Bei einem zu geringen Ni-Gehalt reißt der Kontakt zwischen den Ni-Körnern im Verbund ab und die Leitfähigkeit fällt um mehrere Größenordnungen auf den Wert von YSZ. Die isolierten Ni-Körner tragen dann nicht mehr zur Gesamtleitfähigkeit bei. Unter diesen Bedingungen haben sich Anoden mit einem Mischungsverhältnis von 75 mol% Ni und 25 mol% YSZ als optimaler Kompromiss zwischen hoher Leitfähigkeit und angepasstem thermischen Ausdehnungskoeffizienten herausgestellt.

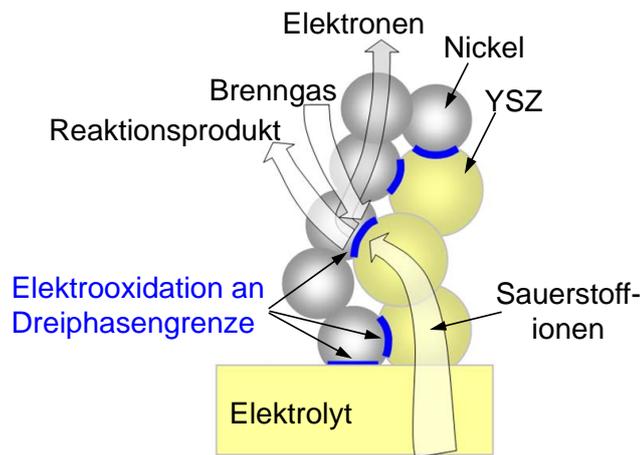


Bild 2.28.: *Transport und Ausbau von Sauerstoffionen in einer Nickel-Zirkonoxid-Cermetanode*

Die ideale Anodenstruktur wird in Bild 2.28 gezeigt. Zwischen porösem Ni- und YSZ-Gerüst existiert eine große Zahl von Dreiphasenpunkten. Durch das YSZ im Anodenmaterial wird der Elektrolyt praktisch in das Anodenvolumen „ausgedehnt“.

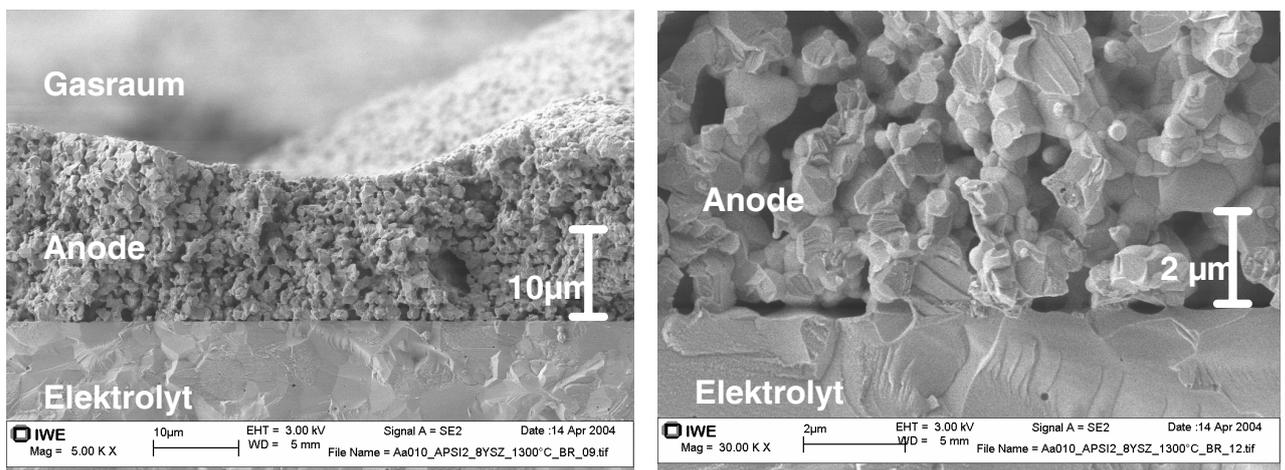


Bild 2.29.: *REM-Aufnahme des Anodengefüges einer Standard-Einzelzelle bei 5000-facher (links) und bei 30000-facher Vergrößerung (rechts)*

In Bild 2.29 sind zwei Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Ni/YSZ-Anode dargestellt.

2.4.5. Messtechnik: Elektrische Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen

Die elektrische Charakterisierung von Zellen unter Betriebsbedingungen spielt bei der Entwicklung neuer Werkstoffe und Verbundstrukturen (Einzelzellen; bestehend aus Kathode, Elektrolyt und Anode) für die SOFC eine entscheidende Rolle. Ziel der Messungen ist es, die Leistungsfähigkeit, elektrische Verluste und Langzeitstabilität einer Zelle in Abhängigkeit verschiedener Parameter wie Betriebstemperatur, Gaszusammensetzung an den Elektroden und elektrischer Belastung zu ermitteln.

In Kap. 2.4.1 wurden schon verschiedene Messanordnungen zur Bestimmung der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit von Werkstoffen angesprochen. Die elektrische Charakterisierung eines einzelnen Werkstoffes, die meist in Abhängigkeit von Temperatur und Zusammensetzung der Umgebungsumgebung (Sauerstoffpartialdruck) erfolgt, ermöglicht aber nur prinzipielle Aussagen bezüglich der Eignung eines neuen Werkstoffes für den Einsatz in der SOFC. Ob dieser Werkstoff dann die an ihn gestellten Anforderungen als Teil einer Zelle erfüllen kann oder ob, beispielsweise durch eine unzureichende chemische Kompatibilität zu einer anderen Zellkomponente, die Leistungsfähigkeit dieser Zelle unzureichend ist, kann nur durch die elektrische (bzw. elektrochemische) Charakterisierung dieses Zelltyps überprüft werden.

Von einer direkten Verwendung eines neu entwickelten Zelltyps in einem SOFC-Stack, d.h. einer seriellen und parallelen Verschaltung vieler einzelner Zellen über metallische oder keramische, bipolare Platten (siehe Kap. 2.4.6) wird man zum einen aus Kostengründen absehen müssen. Andererseits können die verschiedenen Komponenten im Stack wie bipolare Platte, Funktions- und Schutzschichten, Glaslot usw., die auf einen speziellen Zelltyp abgestimmt sind, bei Veränderung von Komponenten, Werkstoffen oder nur Strukturparametern (Schichtdicken, Porosität der Elektroden) der Zellen versagen bzw. zu einem Versagen der Zelle führen. Zudem ist es praktisch unmöglich, mit den im weiteren beschriebenen elektrischen Messverfahren einen kompletten Stack zu charakterisieren.

Aus diesen Gründen wird man versuchen, bei der Entwicklung eines neuen Zelltyps einzelne Zellen unter möglichst realitätsnahen Bedingungen in einer inerten Umgebung, d.h. unter Verwendung spezieller Materialien, die selbst bei den hohen Betriebstemperaturen und aggressiven Gaszusammensetzungen stabil bleiben und keine Auswirkung auf die Zelle haben, zu untersuchen.

Anforderungen an die Messtechnik

An den Messaufbau stellen sich nun verschiedene Anforderungen. Die Zelle muss an den Elektroden mit der jeweiligen Gaszusammensetzung, d.h. dem Brenngas (H_2 , CO oder CH_4) an der Anode und dem Oxidationsgas (O_2 , Luft) an der Kathode, versorgt werden. Die Gasräume müssen dabei gegeneinander abgedichtet sein, eine unzureichende Dichtung führt zu einer Verringerung der Zellspannung und meist zur Degradation und dem Versagen der Zelle.

Des Weiteren sollte die Gaszusammensetzung an den Elektroden variiert werden können. Eine Zelle in einem großen Stack sieht in Abhängigkeit von der Position, an der sie sich befindet, eine unterschiedliche Gaszusammensetzung, da von den vorhergehenden Zellen schon ein Teil des Brenngases bzw. Sauerstoffs verbraucht worden ist. Um dies bei einer Einzelmessung zu simulieren, muss die Gaszusammensetzung an der Anode (z.B. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{CO}+\text{H}_2/\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) und der Kathode (O_2/N_2) variabel sein.

Während in einem Stack die Kontaktierung der Elektroden in der Regel über die bipolaren Platten erfolgt, muss bei Messungen an Einzelzellen der Strom von der Elektrodenfläche bei

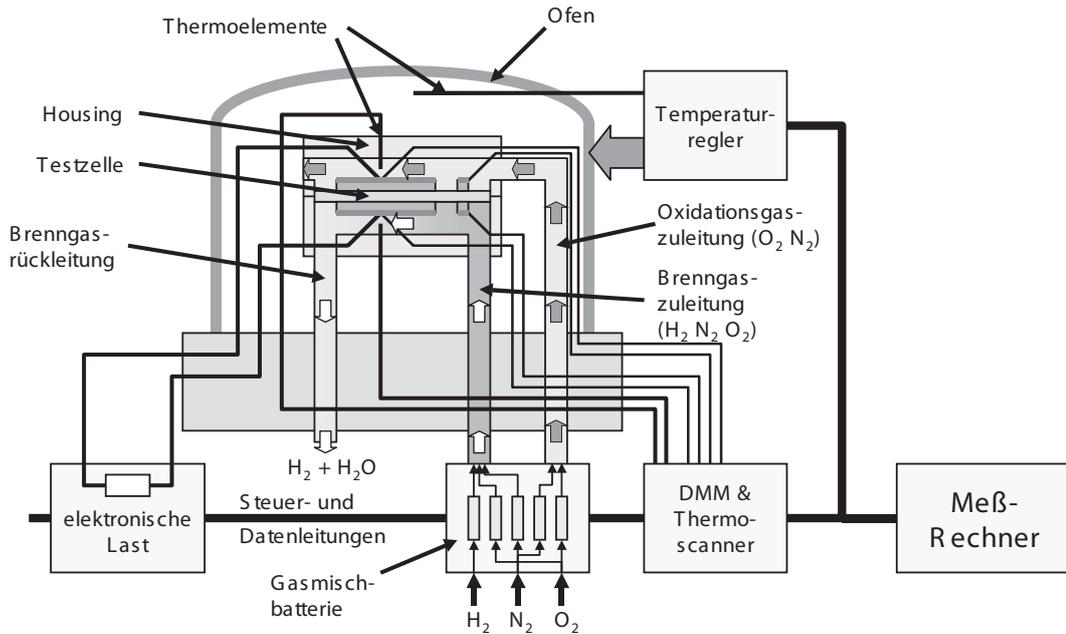


Bild 2.30.: SOFC-Messplatz zur elektrischen Charakterisierung einer Einzelzelle

Stromdichten $> 1 \text{ A/cm}^2$ ohne Verluste abgeführt werden können. Die Zellspannung muss dabei direkt an der Kontaktierung, besser noch an der Elektrode selbst, gemessen werden.

Die in einer Einzelzelle entstehende Verlustwärme reicht nicht aus, um die Messanordnung auf Betriebstemperatur zu halten, der gesamte Messaufbau muss in einem Ofen untergebracht werden. Über die Ofentemperatur kann die Betriebstemperatur der Einzelzelle vorgegeben werden, sie ist somit in einem weiten Bereich ($500 \text{ }^\circ\text{C}$ - $1000 \text{ }^\circ\text{C}$) variabel und unabhängig vom Betriebszustand der Zelle. Im Gegensatz dazu wird in größeren Stacks die Betriebstemperatur von den im Stack entstehenden Verlusten und der Kühlung durch das Oxidationsgas (Luft) bestimmt und ist somit keine frei wählbare Größe.

Aufbau eines SOFC-Messplatzes

Bild 2.30 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines SOFC-Messplatzes, wie er am IWE zur elektrischen Charakterisierung von Einzelzellen eingesetzt wird. Die Zelle befindet sich in einem Testgehäuse (Bild 2.31) aus Aluminiumoxid (Reinheit 99,7 % Al_2O_3). Diese gasdichte, hochtemperaturbeständige, elektrisch isolierende Oxidkeramik ist sowohl in reduzierenden als auch oxidierenden Atmosphären chemisch stabil, reagiert nicht mit den Komponenten der Zelle und hat einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, so dass bei Temperaturwechseln keine mechanischen Spannungen auftreten, die zu einer Zerstörung der Zelle führen können. Die Dichtung der Zelle erfolgt über Goldrahmen, die zwischen dem Fügerand (siehe Bild 2.31) des Elektrolytsubstrats und dem Testgehäuse liegen. Bei einer Temperatur von ca. $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ wird das Gold weich (Schmelzpunkt ca. $1050 \text{ }^\circ\text{C}$) und dichtet den Spalt ab. Um eine optimale Abdichtung zu erreichen, wird der Fügerand mit Gewichten belastet.

Die Gasversorgung der Elektroden erfolgt über in das Testgehäuse eingearbeitete Gaskanäle, die in ihren Abmessungen den Gaskanälen im Stack entsprechen. Die Elektroden werden über Platin-, Gold- oder Nickelnetze (Nickel kann nur an der Anode verwendet werden) kontaktiert, die über das Auflagegewicht an die Elektroden angepresst werden.

Die Netze müssen derart dimensioniert werden, dass die ohmschen Verluste bzw. der Spannungsabfall über dem Netz, der durch die Ableitung des Stromes hervorgerufen wird, vernach-

lässigbar gering (wenige mV) bleibt, zudem muss sichergestellt sein, dass die gesamte Elektrodenfläche gleichmäßig kontaktiert ist. Andernfalls wird die Zelle ungleichmäßig belastet, d.h. die Stromdichte und damit der Arbeitspunkt auf der Strom/Spannungs-Kennlinie (Bild 2.39) variieren lokal. Der Übergangswiderstand zwischen Netz und Elektrode muß ebenfalls vernachlässigbar klein sein, die hier anfallenden Verluste können nicht von den in der Zelle entstehenden Verlusten separiert werden. Sind diese Bedingungen nur unzureichend erfüllt, kann aus den ermittelten Messergebnissen nicht auf die wirkliche Leistungsfähigkeit der Zelle geschlossen werden.

Die Einzelzelle wird in dem Messplatz mit einer elektronischen Last, einer geregelten Konstantstromsenke, die einen elektrischen Verbraucher simuliert, belastet. Die Zellspannung sowie weitere Referenz- und Verlustspannungen werden über ein Digitalmultimeter gemessen. Die Temperatur der Zelle wird an verschiedenen Punkten, kathodenseitig sowie anodenseitig im Bereich der Brenngaszuleitung und -ableitung gemessen.

Die Gasversorgung erfolgt über MFC (Mass Flow Controller), die den Gasfluss exakt regeln und somit die Einstellung definierter Gasmischungen an den Elektroden ermöglichen. An der Kathode wird ein N_2/O_2 -Gemisch zugeführt, im Normalfall synthetische Luft (80 % N_2 , 20 % O_2), die Anode wird mit Wasserstoff als Brenngas betrieben, dem zur Simulation einer Brenngasausnutzung Sauerstoff beigemischt werden kann. Diese Mischung muss im Ofen erfolgen ($T > 600\text{ }^\circ\text{C}$), da bei niedrigeren Temperaturen kein Wasserdampf, sondern ein explosives Gasgemisch entstehen würde. Der Gasfluss an Anode und Kathode beträgt bei einer Einzelzelle mit 10 cm^2 aktiver Elektrodenfläche $0,5\text{ l/min}$.

Der gesamte Messplatz wird von einer speziellen Software über einen PC gesteuert. Die elektrische Charakterisierung einer Einzelzelle läuft in verschiedenen Phasen ab, die größtenteils automatisiert sind. Während der gesamten Messung werden Zellspannung, Strom, Temperatur usw. ständig aufgezeichnet.

Nach dem Einbau der Zelle in das Testgehäuse (Housing) wird der Aufbau im Ofen auf die Fügetemperatur ($1000\text{ }^\circ\text{C}$) aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird der Ofen ca. 2 h gehalten. In dieser Zeit erfolgt die Abdichtung, die Golddichtung füllt den Spalt zwischen Zelle und Housing vollständig aus und dichtet den anoden- und den kathodenseitigen Gasraum gegeneinander ab.

In der folgenden Reduktionsphase wird die Anode, die zu Anfang aus einem NiO-8YSZ-Cermet

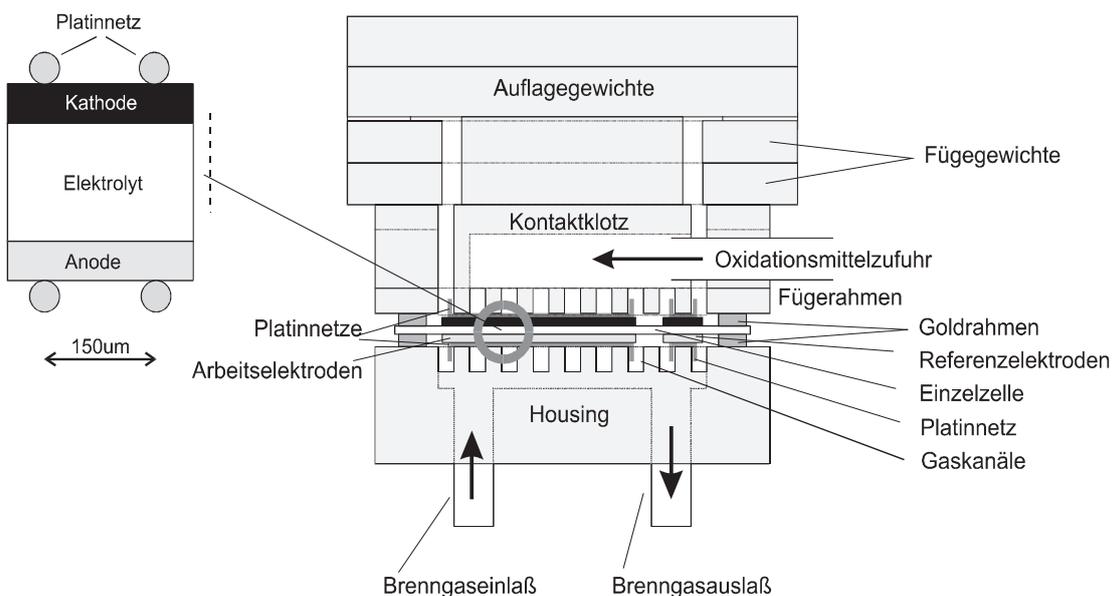


Bild 2.31.: SOFC-Messplatz zur elektrischen Charakterisierung einer Einzelzelle, Housing

Nr.	Messphase	Aktion
1.	Vorbereitungen	Einbau der Zelle in das Testgehäuse Eingabe der Zelldaten und Messparameter
2.	Fügephase	Aufheizen des Ofens auf 1000 °C Fügen (Abdichten) der Zelle über die Goldrahmen
3.	Reduktion	Schrittweise Veränderung des Gasgemisches an der Anode N_2/H_2 Reduktion des NiO in der Anode zu metallischem Nickel Anstieg der Zellspannung auf 1,15...1,2 V
4.	Aktivierung	Langsames Erhöhen der elektrischen Belastung Formierung (Einfahren) der Kathode
5.	Messphase	Strom/Spannungs-Kennlinien und Impedanzmessungen bei Variation der Betriebsparameter wie z.B. Gaszusammensetzung an Anode und Kathode, Temperatur Langzeituntersuchungen (Betriebsdauer > 500 h)
6.	Ende der Messung	Abkühlen der Zelle Ausbau der Zelle, Post-Test-Analyse

Tabelle 2.6.: Ablaufplan einer Einzelzellmessung

besteht, reduziert, d.h. das Nickeloxid in metallisches Nickel umgewandelt. Dieser Vorgang muss langsam und kontrolliert ablaufen. Eine schnelle Reduktion durch plötzliches Beaufschlagen der Anode mit reinem Wasserstoff kann eine Schädigung der Mikrostruktur der Anode zur Folge haben, die im späteren Betrieb zu höheren Verlusten und Degradationsraten der Anode führt. Aus diesem Grund muss die Gaszusammensetzung schrittweise verändert werden.

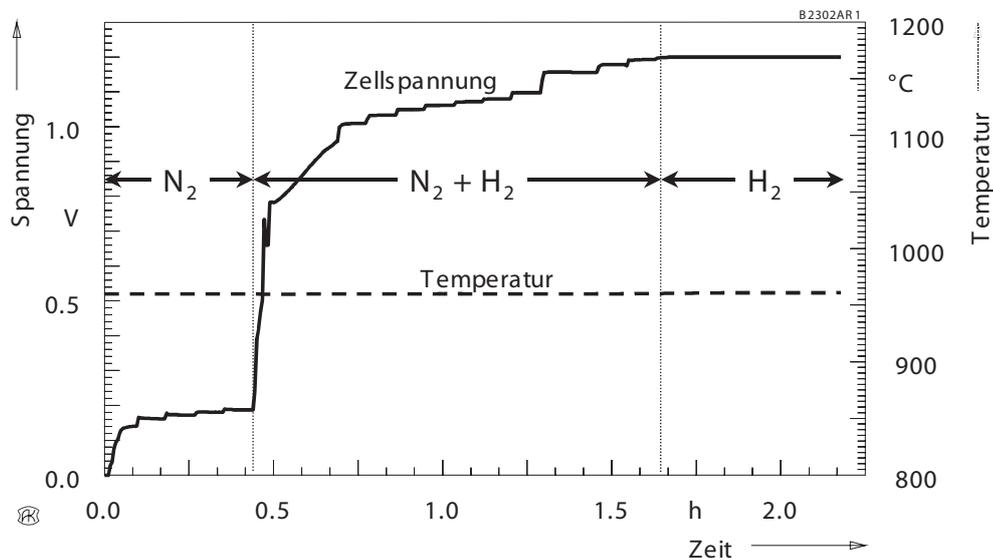


Bild 2.32.: Reduktionsphase, Anstieg der Zellspannung bei schrittweiser Veränderung des Gasdurchflusses und der Gaszusammensetzung

Zuerst wird die Anode mit Stickstoff gespült, in dieser Phase stellt sich eine Zellspannung von etwa 100 mV ein. Anschließend wird der Wasserstoffanteil erhöht, die Zellspannung steigt entsprechend an und erreicht bei „reinem“ Wasserstoff, eine gute Dichtung vorausgesetzt, einen Wert zwischen 1,15 und 1,2 V. Die theoretische Zellspannung, welche die Zelle in diesem Punkt erreichen sollte, berechnet sich entsprechend Anhang 1.8.2 zu:

$$U_{th} = U_0(T) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)Kat}}} \quad (2.16)$$

mit der Standardzellspannung $U_0(T)$ und den Partialdrücken des Brenngases (Wasserstoff) $p_{H_2(g)An}$ und des Reaktionsprodukts (Wasserdampf) $p_{H_2O(g)An}$ an der Anode sowie dem Sauerstoffpartialdruck $p_{O_2(g)Kat}$ an der Kathode. Bei Betrieb mit reinem Wasserstoff, d.h. $p_{H_2O(g)An} \rightarrow 0$, ergibt sich nach der Gleichung für die theoretische Zellspannung $U_{th} \rightarrow \infty$.

Die in der Praxis erreichten Zellspannungen entsprechen einem Wasserdampfanteil von etwa 1 - 2 % der aufgrund von Verunreinigungen im Brenngas sowie Undichtigkeiten in Zuleitungen und Messaufbau unvermeidbar ist. Im Betrieb sinkt die Zellspannung mit steigender elektrischer Belastung, d.h. mit steigendem Strom, weiter ab, da aufgrund der durch den Elektrolyten transportierten Sauerstoffionen der Wasserdampfpartialdruck an der Anode ansteigt. Die messbare Arbeitsspannung liegt unter der Zellspannung, da an dem nichtlinearen Innenwiderstand der Zelle eine Spannung abfällt (Bild 2.10).

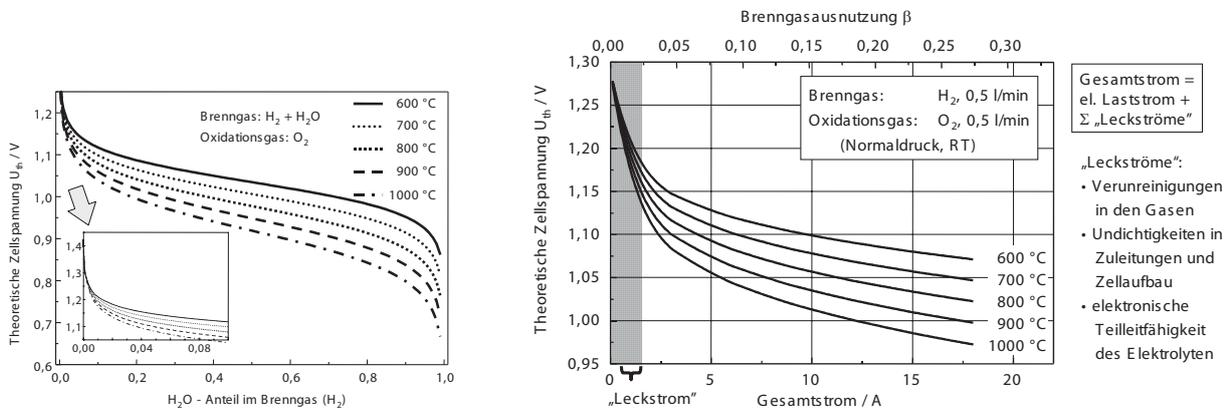


Bild 2.33.: Theoretische Zellspannung als Funktion des H₂O-Anteils im Brenngas (links) und des Gesamtstromes (elektrischer Laststrom + Leckstrom)

Bild 2.33 zeigt die theoretische Zellspannung als Funktion der Gaszusammensetzung an der Anode. Der Wasserdampfpartialdruck entspricht der Brenngasausnutzung β , dem Verhältnis von entsprechend der Gleichung $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$ umgesetzten Anteils des zugeführten Brenngases zum insgesamt zugeführten Brenngas.

$$\beta = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O} + p_{H_2}} \quad (2.17)$$

Abgesehen von Undichtigkeiten wird der Wasserdampfpartialdruck im Brenngas, d.h. die Brenngasausnutzung, durch das Verhältnis von Laststrom bzw. Sauerstoffionenstrom und Brenngasstrom bestimmt. So entspricht ein Laststrom von 3 A einem Sauerstoffionenstrom von $3 \text{ A} / (2 \cdot e_0) = 9,363 \cdot 10^{18} \text{ O}^{2-}$ -Ionen/s (Elementarladung $e_0 = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ As}$), die durch den Elektrolyten fließen oder einem O₂-Gasstrom von $4,682 \cdot 10^{18} \text{ O}_2$ -Molekülen/s, welcher in der Kathode „verbraucht“ wird. Dies entspricht unter Normalbedingungen (Temperatur: $T_0 = 0 \text{ °C}$, Druck: $p_n = 10^5 \text{ Pa}$, Anzahl der Moleküle/Volumen: $n_0 = 2,6867 \cdot 10^{25} \text{ Gasteilchen} / \text{m}^3$) einem Gasfluss von $(4,682 \cdot 10^{18} \text{ O}_2\text{-Moleküle/s}) / n_0 = 1,743 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 / \text{s} \approx 0,01 \text{ l/min}$.

In Bild 2.33 ist rechts die theoretische Zellspannung (nicht Arbeitsspannung) als Funktion des Laststromes bzw. der Brenngasausnutzung für verschiedene Temperaturen aufgetragen. Bei den am IWE verwendeten Messplätzen sollten die Zellen mit einem hohen Brenngasdurchfluss (0,5 l/min) betrieben werden, um eine homogene Gasströmung an den Elektroden sicherzustellen.

Selbst bei maximalen Lastströmen von über 10 A liegt die Brenngasausnutzung dann immer noch unter 20 %, da der Brenngasstrom nur an einer und nicht wie im Stack mehreren parallelgeschalteten Zellen vorbeiströmt. Um die Verhältnisse im Stack besser nachbilden zu können, wird das Brenngas durch Zufuhr von Sauerstoff, der in einer Brennkammer im Ofen mit dem Wasserstoff zu Wasserdampf reagiert, angefeuchtet und somit der Brenngasverbrauch vorge-schalteter Zellen simuliert (Bild 2.34).

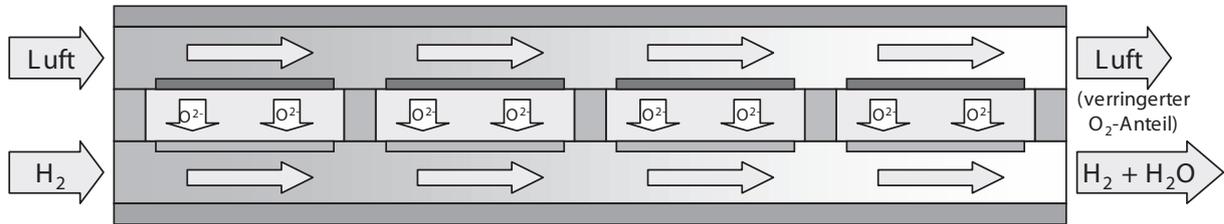


Bild 2.34.: Gastransport und Verbrauch im SOFC-Stack. Die Zellen am Gaseinlass werden mit Brenngas und Luft betrieben, zum Gasauslass hin steigt der Wasserdampfanteil an, während der Sauerstoffanteil im Oxidationsgas abnimmt. Da der Stack mit der Luft gekühlt wird, ist die Ausnutzung des Oxidationsgases nur gering, die Brenngasausnutzung muss hingegen größer 80% sein.

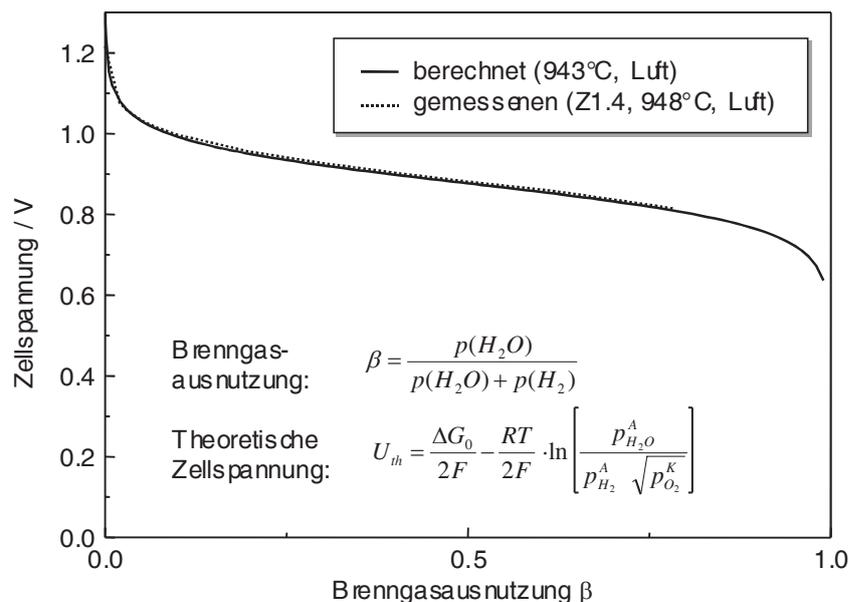


Bild 2.35.: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Zellspannung in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung, d.h. dem Wasserdampfpartialdruck im Brenngas

Bild 2.35 zeigt die berechnete und gemessene Zellspannung als Funktion der Brenngasausnutzung im Vergleich. Hier zeigt sich, dass der theoretische Wert bei guter Dichtung relativ genau erreicht werden kann. Die Charakterisierung der Testzellen unter genau definierten Betriebsparametern ist für die spätere Auswertung und den Vergleich unterschiedlicher Zelltypen notwendig.

Nach Beendigung der Reduktionsphase und dem Erreichen der geforderten Zellspannung wird die Zelle erstmals elektrisch belastet. In der Aktivierungsphase wird der Laststrom langsam gesteigert, dabei findet eine Formierung der Zelle in Form einer Veränderung an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt statt. Der Polarisationswiderstand der Kathode wird dabei um den Faktor 5

- 20 reduziert. Eine schlagartige Erhöhung des Stromes auf den Endwert führt dagegen zur Zerstörung der Zelle.

Referenz-Elektroden

Die Messung von kathoden- und anodenseitigen Spannungsverlusten, wie sie in Bild 2.36 dargestellt ist, wird durch die Verwendung von Referenzelektroden ermöglicht. Bild 2.37 gibt die elektrische Verschaltung der Einzelzelle im Messplatz wieder.

Die Zelle besitzt neben großflächigen Arbeitselektroden (10 cm^2 aktive Elektrodenfläche), die über eine elektronische Last, einen einstellbaren Widerstand, belastet werden, kleine Referenzelektroden ($0,25 \text{ cm}^2$), die unbelastet bleiben. Zwischen den Arbeitselektroden wird die Arbeitsspannung, d.h. die Zellspannung abzüglich der ohmschen und Polarisationsverluste gemessen. Zwischen den Referenzelektroden liegt die Zellspannung an. Die elektrische Potentialdifferenz zwischen Arbeits- und Referenzelektrode entspricht im Idealfall den in der jeweiligen Arbeitselektrode entstehenden Verlusten plus der Hälfte des Elektrolytverlustes. Dies wird in dem Ersatzschaltbild der Zelle (Bild 2.38) deutlich.

Die Spannung $U_{Kathode}$ ergibt sich zu:

$$U_{Kathode} = I(R_{Kathode} + \frac{1}{2}R_{Elektrolyt}) \quad (2.18)$$

Der Elektrolytwiderstand $R_{Elektrolyt}$ ergibt sich aus Elektrolytdicke und Leitfähigkeit des Elektrolytwerkstoffes, damit kann der Polarisationswiderstand $R_{Kathode}$, d.h. die Summe der in der Kathode anfallenden Verluste, bestimmt werden. Analoges gilt für die Anode.

Damit können die in der Zelle entstehenden Verluste den Elektroden zugeordnet werden, über die genaueren Ursachen der Verluste erhält man aber keine weiteren Informationen. Bei der elektrischen Charakterisierung von Einzelzellen mittels Referenzelektroden existieren verschiedene Fehlerquellen, die zu ungenauen oder falschen Messergebnissen führen können. Der Kon-

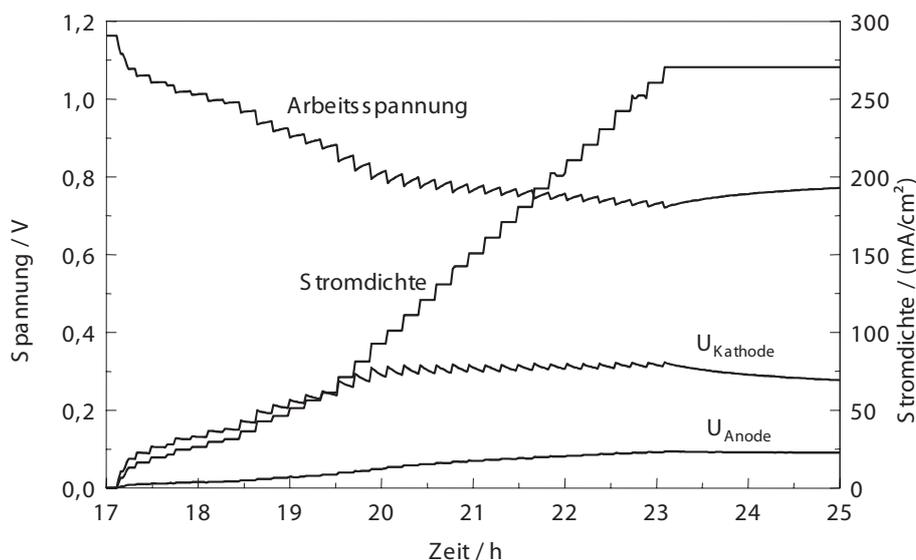


Bild 2.36.: Bei der stufenförmigen Erhöhung des Laststromes in der Aktivierungsphase sinkt die Zellspannung entsprechend der Verluste ab. Bei konstantem Strom steigt die Zellspannung wieder an. Dies ist auf eine Verringerung des kathodenseitigen Polarisationswiderstandes zurückzuführen, wie man am Verlauf des kathodenseitigen Spannungsverlustes $U_{Kathode}$ sieht.

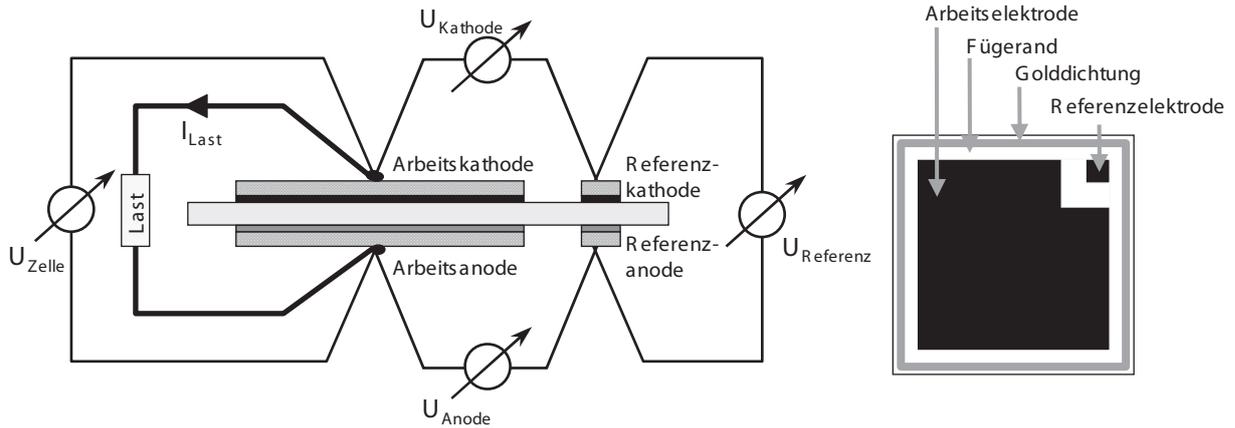


Bild 2.37.: Elektrische Verschaltung der Einzelzellen im SOFC-Messplatz

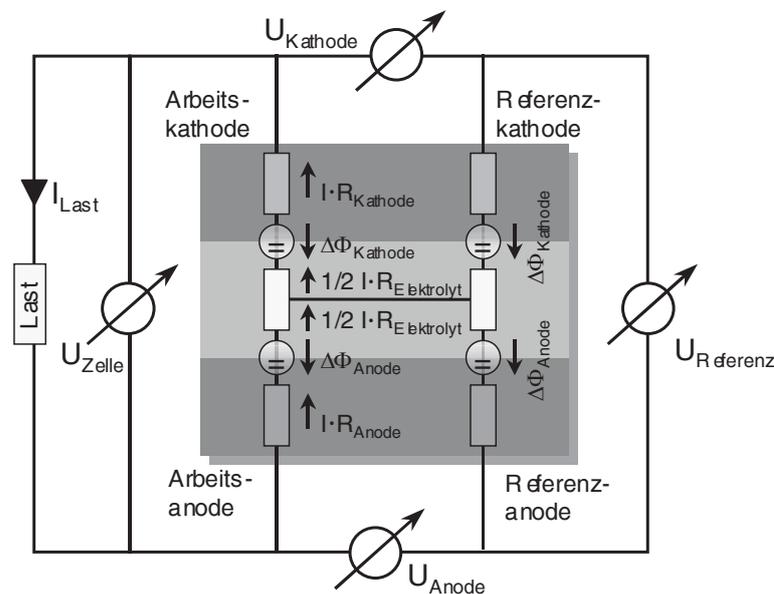


Bild 2.38.: Idealisiertes Ersatzschaltbild für eine Einzelzelle mit Referenzelektroden

taktwiderstand zwischen der Elektrode und Stromableitung (Pt- bzw. Ni-Netz) muss vernachlässigbar klein sein, da er nicht separiert werden kann. Unterscheidet sich die Gaszusammensetzung (Sauerstoffpartialdruck) an der Referenzelektrode von der an der Arbeitselektrode, nimmt die Potentialdifferenz $\Delta\Phi$ der Spannungsquellen im Ersatzschaltbild unterschiedliche Werte an, es wird auch ohne elektrische Belastung der Elektroden ein scheinbarer Spannungsverlust gemessen. Eine weitere Fehlerquelle ergibt sich aufgrund der Anordnung der Elektroden und dem daraus resultierenden Verlauf der Feld- und Äquipotentiallinien im Elektrolyten. Sind Kathode und Anode nicht exakt übereinander angeordnet, ergibt sich im Randbereich ein Stromfluss wie er in Bild 2.39 dargestellt ist.

Die Äquipotentiallinie, die zwischen den Arbeitselektroden in der Mitte des Elektrolyten verläuft, wird im Randbereich „verbogen“. Dies hat zur Folge, dass der Elektrolyt zwischen den Referenzelektroden auf einem anderen Potential liegt. Der Elektrolytverlust teilt sich nicht mehr gleichmäßig auf die gemessenen Spannungsverluste der Elektroden auf, eine Korrektur ist dann nicht mehr möglich.

Bei Beachtung dieser Fehlerquellen liefern die zusätzlichen Informationen, die mit Hilfe der Referenzelektroden gewonnen werden können, wichtige Hinweise zum Zustand und Betriebs-

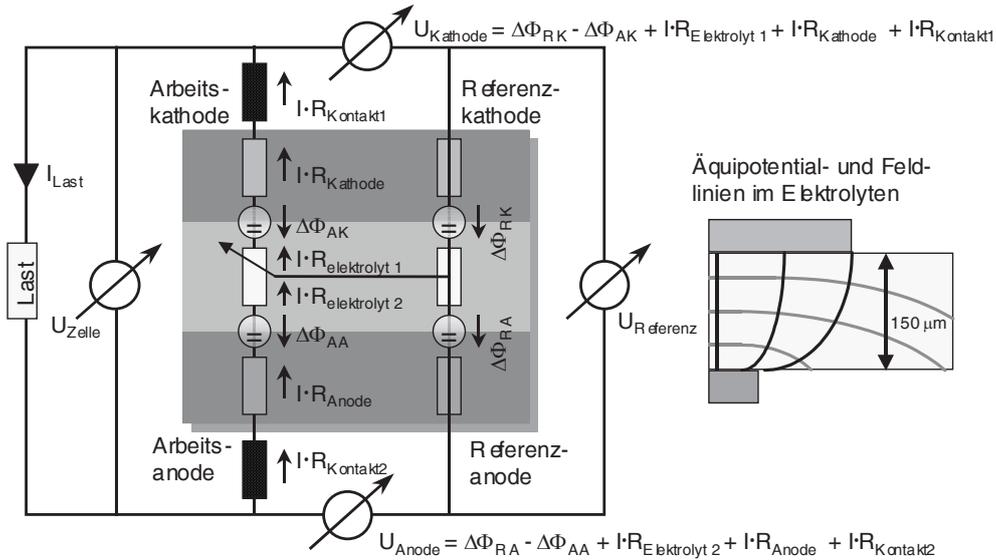


Bild 2.39.: Ersatzschaltbild für eine Einzelzelle mit Referenzelektroden

verhalten der Zelle. Die Referenzspannung zeigt an, ob die theoretische Zellspannung erreicht wird oder ob z.B. aufgrund einer schlechten Dichtung, die Zellspannung unter dem theoretischen Wert liegt. Die Verluste in Anode und Kathode können zumindest ungefähr bestimmt werden.

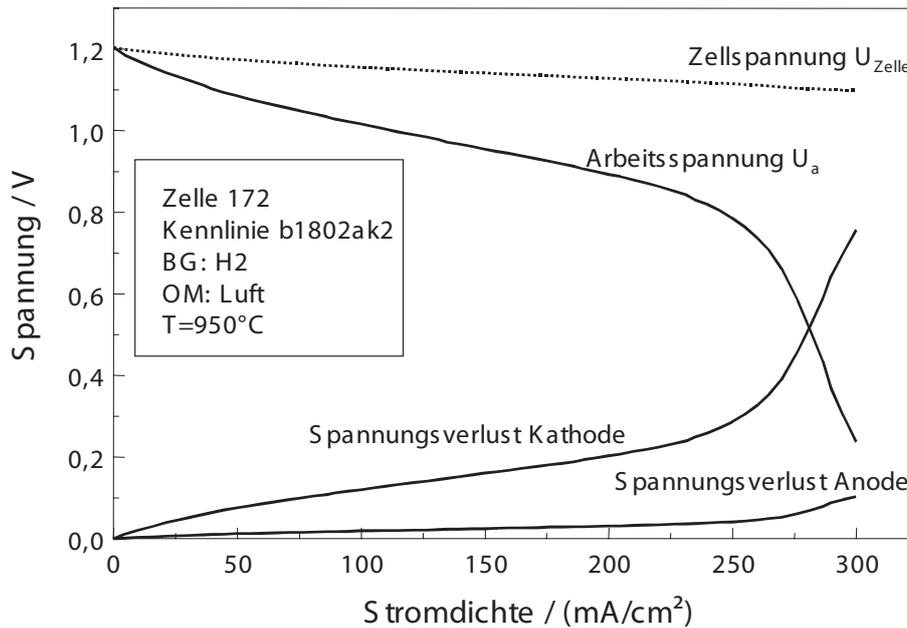


Bild 2.40.: Strom/Spannungs-Kennlinie einer Einzelzelle. Ab einer Stromdichte von 250 mA/cm² reicht die Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr an der Kathode nicht mehr aus. Dies führt zu einem Absinken der Zellspannung, der Spannungsverlust an der Kathode steigt entsprechend an.

Zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit einer Zelle werden Strom/Spannungs-Kennlinien (Bild 2.40) unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzungen) aufgenommen.

Diese geben die Zellspannung sowie Referenz- und Verlustspannungen als Funktion der Strom-

dichte wieder. Zum Vergleich verschiedener Zelltypen werden Kenndaten aus den Kennlinienmessungen herangezogen, z.B. die Stromdichte bei 0,7 V Zellspannung oder die Zellspannung bei einer Stromdichte von 300 mA/cm^2 . Wurde bei verschiedenen Zellen nur eine Komponente, z.B. die Kathode, bei der Herstellung gezielt verändert, so sollte bei konstanter Stromdichte die Referenzspannung und der anodenseitige Spannungsverlust bei allen Zellen übereinstimmen, während die Arbeitsspannung und der kathodenseitige Spannungsverlust in Abhängigkeit vom verwendeten Kathodentyp variieren. Zeigen sich bei diesen Zellen größere Unterschiede in der Referenzspannung oder dem anodenseitigen Spannungsverlust, ist dies ein Hinweis auf eine schlechte Abdichtung der Zelle oder eine Degradation der Anode. Die Messergebnisse sind dann bezüglich einer Aussage über die Leistungsfähigkeit der verschiedenen Kathodentypen nur eingeschränkt zu verwerten.

Neben der Leistungsfähigkeit ist die Langzeitstabilität ein entscheidendes Kriterium für den weiteren Einsatz eines neuen Zelltyps in SOFC-Stacks. Die Degradation von Zellen, d.h. das Absinken der Zellspannung bei konstanter elektrischer Belastung unter definierten Betriebsbedingungen, wird in Langzeitzelltests (500 ... 5000 Stunden) untersucht. An dem Anstieg des anoden- oder kathodenseitigen Spannungsverlusts im Dauerbetrieb kann die Elektrode, an der die Degradation stattfindet, erkannt werden.

Eine genauere Untersuchung der verschiedenen Verlust- und Degradationsprozesse, die in einer Zelle in Abhängigkeit von den Betriebsparametern ablaufen, kann mit Hilfe der Gleichstrommessungen nicht realisiert werden. Man erhält nur die Information, in welchem Umfang Verluste in der Zelle auftreten und einen groben Anhaltspunkt an welcher Elektrode sie entstehen. Aus einer Strom/Spannung-Kennlinie lässt sich der nichtlineare Innenwiderstand der Zelle bzw. der Elektroden bestimmen, weitere Informationen über elementare Prozesse, die diese Verluste verursachen, erhält man aber nicht. Diese Informationen sind aber für eine gezielte Weiterentwicklung der Zellen unverzichtbar, da man für eine Optimierung der Zelle den Ablauf der elektrochemischen Teilreaktionen in den Elektroden, Transportprozesse und Reaktionsschritte sowie deren Beitrag zu den Verlusten, kennen muss.

Impedanzspektroskopie

Um weitere Informationen über die in den Elektroden ablaufenden Prozesse zu erhalten, werden die Testzellen mittels Impedanzspektroskopie untersucht. Bei diesem Messverfahren wird der komplexe Innenwiderstand der Zelle gemessen. Dazu wird, zusätzlich zu der elektrischen Gleichstrombelastung, ein sinusförmiger Wechselstrom $i(t) = i_0 \sin(\omega t)$ deutlich kleinerer Amplitude ($i_0 = 10 \dots 60 \text{ mA}$, die Zelle muss in dem Bereich ein lineares Verhalten zeigen) aufgeprägt und die Spannung $u(t) = u_0 \sin(\omega t + \phi)$ gemessen. Aus diesen Daten lässt sich die Impedanz, der komplexe Innenwiderstand der Zelle $\underline{Z}(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega)$, berechnen. Die Impedanz wird als Funktion der Frequenz in einem Bereich von 1 mHz bis 1 MHz bestimmt.

Bild 2.42 zeigt die Impedanzspektren einer Zelle als Ortskurven, auf der x -Achse ist der Realteil Z' , auf der y -Achse der negative Imaginärteil $-Z''$ aufgetragen. In dieser Ortskurvendarstellung, die in der Elektrochemie üblich ist, sind einzelne Elektrodenprozesse unter bestimmten Voraussetzungen gut zu erkennen.

Ein Elektrodenprozess, d.h. die Impedanz einer Elektrode, lässt sich im einfachsten Fall durch die Parallelschaltung eines Widerstandes R und eines Kondensators C beschreiben. Der Widerstand entspricht dem Durchtrittswiderstand, der Kondensator der Doppelschichtkapazität der Elektrode. In der Ortskurvendarstellung zeigt sich ein derartiger Prozess als Halbkreis, für kleine Frequenzen ($\omega \rightarrow 0$) ist $\underline{Z} = R$ (Gleichstromwiderstand der Elektrode), im Scheitelpunkt gilt $\omega_0 = \frac{1}{RC}$ und $\underline{Z} = \frac{1}{2}(R - jR)$. Für $\omega \rightarrow \infty$ wird die Impedanz zu Null, da der Kon-

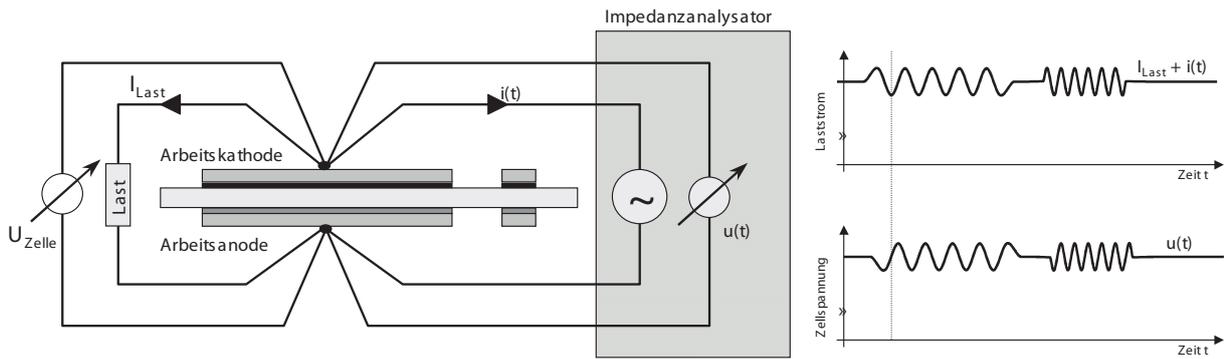


Bild 2.41.: Verschaltung der Zelle und zeitlicher Verlauf von Strom und Spannung bei einer Impedanzmessung. Der Lastwiderstand wird als Galvanostat betrieben, d.h. der Laststrom I_{Last} wird konstant gehalten, damit der aufgeprägte Wechselstrom vollständig durch die Zelle fließt.

densator den Widerstand kurzschließt. Laufen weitere Prozesse wie Diffusion, Adsorption oder Oberflächentransport in der Elektrode ab, können zu deren Beschreibung wesentlich komplexere Ersatzschaltbilder notwendig werden. In Kapitel 3.6 wird auf die Modellierung mit Ersatzschaltbildern im Detail eingegangen.

In Bild 2.42 sind in den Impedanzspektren der Zelle jeweils zwei Elektrodenprozesse zu erkennen. Während der Prozess bei niedrigeren Frequenzen ($\omega_0 \approx 1,5$ Hz) unverändert bleibt, nimmt der Durchmesser des anderen Halbkreises deutlich ab, d.h. der Widerstand an dieser Elektrode sinkt während der Aktivierung. Ein Vergleich mit den Gleichstrommessungen (Bild 2.36) zeigt, dass dieser Prozess an der Kathode ablaufen muss, da der kathodenseitige Spannungsverlust bei konstantem Strom während der Aktivierungsphase ebenfalls absinkt.

Bild 2.43 zeigt die Impedanzspektren einer Einzelzelle bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung bzw. Zusammensetzung. Die Brenngaszusammensetzung zeigt einen deutlichen Einfluss auf den niederfrequenten Elektrodenprozess, mit steigendem Wasserdampfpartialdruck wird der Durchmesser dieses Halbkreises kleiner, d.h. der Widerstand sinkt. Der Prozess mit der kleineren Zeitkonstante bleibt dagegen nahezu unverändert. Anhand dieser Ergebnisse kann man für

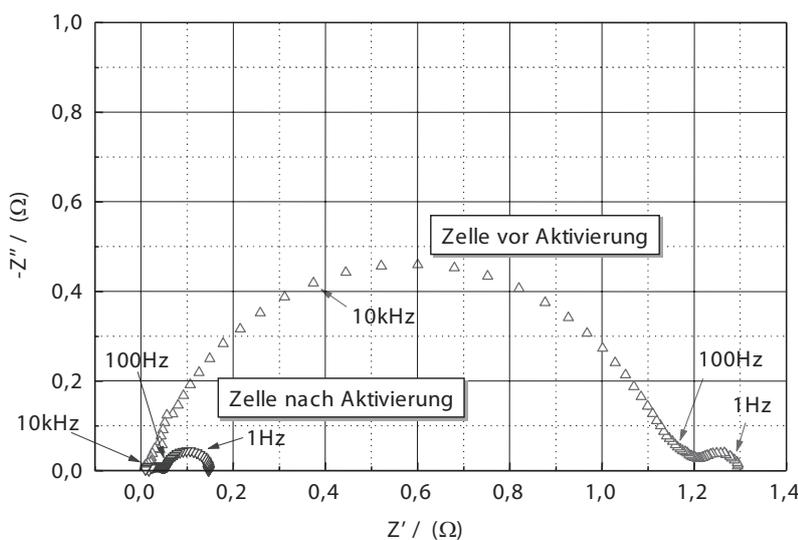


Bild 2.42.: Impedanzspektren einer Zelle vor und nach der Aktivierung. Der Widerstand der Kathode sinkt während der Aktivierung ab, der Durchmesser des entsprechenden Halbkreises wird kleiner.

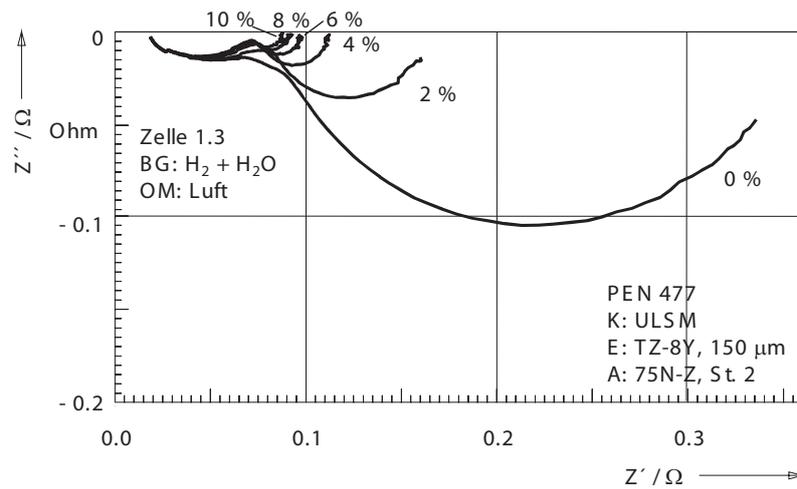


Bild 2.43.: Impedanzspektren einer Einzelzelle bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung

die Zelle mit dem in Bild 2.44 dargestellten, stark vereinfachten Ersatzschaltbild beschreiben.

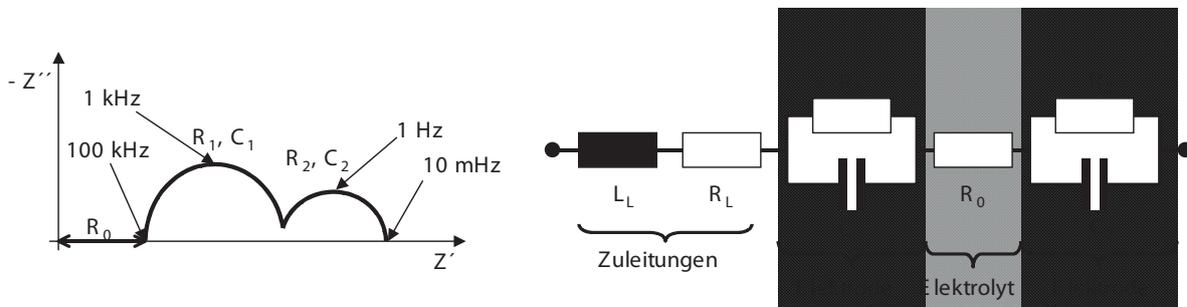


Bild 2.44.: Stark vereinfachtes Ersatzschaltbild einer Einzelzelle. Die Elektrodenprozesse werden durch einen Durchtrittswiderstand $R_{1,2}$ und eine parallelgeschaltete Doppelschichtkapazität $C_{1,2}$, der Elektrolyt durch einen ohmschen Widerstand R_0 beschrieben.

Die Auswertung einer großen Anzahl von Impedanzmessungen, die bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzung, elektrische Belastung) aufgenommen worden sind, liefert einen Zusammenhang zwischen den Ersatzschaltbildgrößen (wobei meist komplexere Ersatzschaltbilder notwendig sind) und den Betriebsparametern der Zelle. Dies ermöglicht nun eine physikalische Interpretation des Ersatzschaltbildes, es besteht die Möglichkeit, die genaueren Ursachen für die verschiedenen Verlustanteile herauszufinden und die Zelle dann entsprechend zu optimieren. Sind die Zusammenhänge zwischen den Elektrodenprozessen und der Mikrostruktur der Zelle einmal bekannt, d.h. man kennt beispielsweise den Zusammenhang zwischen der Dichte der Dreiphasenpunkte an der Grenzfläche Kathode/Elektrolyt und dem Durchtrittswiderstand der Kathode, können Impedanzmessungen auch bei der Qualitätssicherung von Standardzellen für SOFC-Stacks eingesetzt werden.

2.4.6. Baukonzepte

Eine SOFC-Einzelzelle liefert bei Temperaturen von 800 °C bei einer Zellspannung von 0,9 V einen Strom von 100 ... 500 mA/cm². Für den technischen Einsatz müssen viele Einzelzellen zu einer Einheit, dem sogenannten *Stack*, zusammengeschaltet werden. Der Stack erfüllt folgende

$T/^\circ\text{C}$	1000	950	900	850	800	750	700	650
$R_{\square}/\Omega\text{cm}^2$	0,09	0,116	0,158	0,223	0,329	0,524	0,874	1,54

Tabelle 2.7.: Flächenbezogener Widerstand eines 8YSZ-Elektrolyten mit $d_{\text{Elektrolyt}} = 150 \mu\text{m}$

Aufgaben:

- elektrische Kontaktierung und Stromtransport
- die parallele und serielle Verschaltung vieler Einzelzellen ermöglicht technisch nutzbare Ströme und Spannungen
- Abdichtung der Gasräume gegeneinander und gegen die Umgebung
- gleichmäßige Wärmeverteilung und thermische Isolation \rightarrow Selbstheizung des Stacks durch Verlustwärme

Das Stackdesign ist keine triviale Aufgabe. Die extremen Betriebsbedingungen verursachen derzeit noch erhebliche Probleme. Zu nennen sind hier Diffusionsprozesse innerhalb und zwischen den einzelnen Komponenten des Stacks, die Bildung von Fremdphasen an den Grenzflächen sowie Korrosion. Zudem müssen die Einzelzellen gasdicht im Stack verschlossen und elektrisch voneinander isoliert sein. Zur Zeit existieren mehrere konkurrierende *Baukonzepte*.

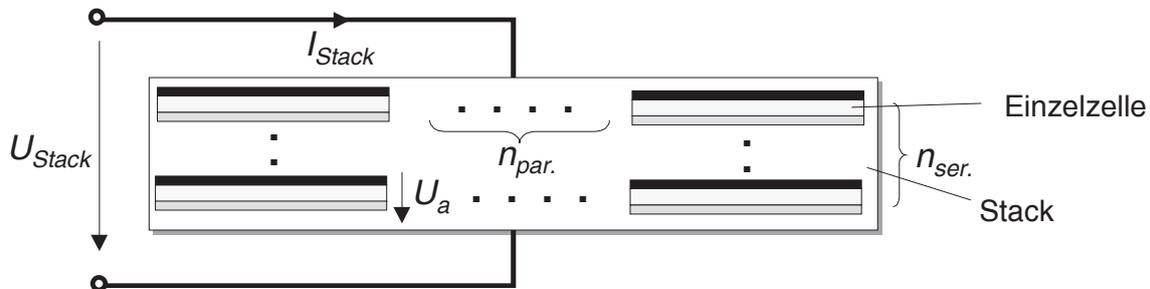


Bild 2.45.: Brennstoffzellenstack: Parallele und serielle Verschaltung von Einzelzellen

Ausgangspunkt der Überlegungen ist die Einzelzelle. Dies soll an einem Rechenbeispiel deutlich gemacht werden. Es soll ein System mit einer elektrischen Leistung von $P_{el} = 100 \text{ kW}$ entworfen werden. Für den Betrieb an einem Wechselrichter ist eine Betriebsspannung von $U_{Stack} = 300 \text{ V}$ gefordert. Ein wirtschaftlicher Betrieb ist bei einer Brenngasausnutzung von mindestens $\beta = 80\%$ möglich. Damit ergibt sich eine mittlere Zellspannung von $U_a \geq 0,7 \text{ V}$ (Bild 2.33 links: $U_a = f(\beta)$). Um diese Spannung zu erreichen, müssen $n_{ser.} = \frac{300 \text{ V}}{0,7 \text{ V}} = 430$ Zellebenen in Reihe geschaltet werden. Bei Verwendung von 8 mol% yttriumdotiertem Zirkonoxid (8YSZ) als Elektrolytwerkstoff (Kap. 2.4.2) ist eine Elektrolytdicke d von mindestens $150 \mu\text{m}$ erforderlich, um die mechanische Stabilität der Anordnung zu gewährleisten. Aus den Leitfähigkeitswerten von 8YSZ (Bild 2.21) kann dann der flächenbezogene Widerstand² des Elektrolyten berechnet werden.

Aus diesen Daten kann eine erste Abschätzung über die Anzahl der benötigten Einzelzellen gemacht werden: Lässt man einen ohmschen Spannungsverlust $U_V = 50 \text{ mV}$ pro Einzelzelle zu, so folgt für die maximal zulässige Stromdichte $j_{max} = \frac{U_V}{R_{\square}} = \frac{50 \text{ mV}}{90 \text{ m}\Omega\text{cm}^2} = 555 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Der benötigte Gesamtstrom beträgt $I_{Stack} = \frac{P_{el}}{U_{Stack}} = 333 \text{ A}$. Damit folgt für die benötigte Gesamtfläche $A_{Stack} = \frac{I_{Stack}}{j_{max}} = 600 \text{ cm}^2$. Die am IWE verwendeten Einzelzellen haben aktive Flächen von 10 cm^2 . Es müssen $n_{par.} = 60$ Einzelzellen in einer Ebene zusammengeschaltet werden, um den

²Schichten, die elektrischen Strom quer zur Fläche transportieren, lassen sich durch die spezifische Größe des Flächenwiderstands charakterisieren: $R_{\square} = \frac{d}{\sigma} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{A} A = RA [\Omega\text{cm}^2]$. Die Größe hängt nicht von der Fläche ab.

geforderten Strom zu erreichen. Insgesamt werden $N = 60 \cdot 430 = 25800$ Einzelzellen benötigt.

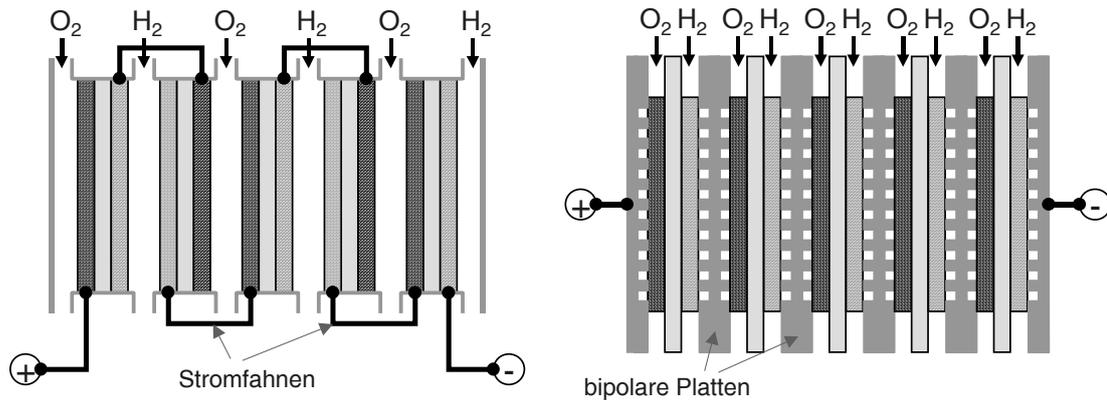


Bild 2.46.: Baukonzepte für Brennstoffzellen, links: monopolar, rechts: bipolar

Einzelzellen lassen sich entweder *monopolar* oder *bipolar* anordnen (Bild 2.46). Bei der *monopolaren Verschaltung* werden die Zellen „Rücken an Rücken“ angeordnet. Der Strom wird über Kontaktfahnen von Zelle zu Zelle geführt, so dass der gesamte Zellstrom über die Elektroden quer zur Stapelrichtung abgeleitet werden muss, was eine hohe Leitfähigkeit der Elektroden erfordert. Im Allgemeinen können mit dieser Technik parallel liegende Elektrodenflächen von bis zu 400 cm^2 verschaltet werden, größere Flächen führen zu Inhomogenitäten in der Stromverteilung an den Kontaktpunkten. Der Vorteil dieser Technik ist, dass die Zellen im Stack individuell verschaltet werden können, damit lassen sich Stackspannung und -strom einfach wählen. Außerdem können defekte Zellen überbrückt werden.

Hohe Zellspannungen lassen sich am einfachsten mit der *bipolaren Verschaltung* erreichen. Bei dieser Anordnung wird der Strom senkrecht zur Zellebene durch den Stack geführt. Dazu müssen die Elektroden möglichst vollständig kontaktiert sein. Die Zellfläche kann bei bipolaren Stacks im Prinzip beliebig groß sein, denn die Stromverteilung ist weitgehend homogen. Ein Nachteil dieser Bauform ist, dass der Ausfall nur einer Zelle zum Versagen des gesamten Stacks führen kann.

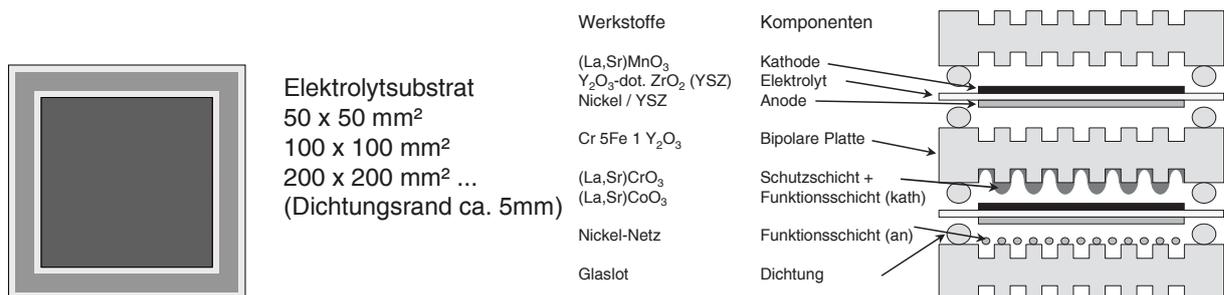


Bild 2.47.: Planares Konzept, links: Einzelzelle, rechts: Stack

Das *planare Baukonzept* verwendet flache Einzelzellen (Bild 2.47 links), die über flache sog. bipolare Platten elektrisch verbunden sind (Bild 2.47 rechts). In die Platten sind auf beiden Seiten Gaskanäle eingefräst. Über die Stege zwischen den Kanälen werden Anode und Kathode der jeweiligen Zelle kontaktiert. Die Gaskanäle sind über Kreuz angeordnet, so dass an einer Seite das Brenngas und Oxidationsmittel getrennt durch den Stack geführt werden können (Bild 2.48 links). Hauptvorteile des planaren Designs sind die geringen Innenwiderstände. Weil der Strom

senkrecht zur Zellebene geführt wird, ist der Spannungsverlust unabhängig von der Zellfläche. Im Gegensatz zum monolithischen Design sind flache Einzelzellen einfacher herzustellen. Interkonnektor und Zellen werden getrennt hergestellt und später zusammengefügt. Das größte Problem des planaren Konzepts ist die gasdichte und elektrisch isolierende Fügung der bipolaren Platten gegeneinander. Verschiedene Fügeverfahren wurden erprobt. Die verwendeten Fügeverfahrensmaterialien müssen chemisch stabil sein, dürfen im Betrieb nicht altern und den Gasfluss nicht behindern. Dabei müssen bipolare Platte und Zelle eine möglichst gut angepasste thermische Ausdehnung haben, damit beim An- und Abfahren des Stacks keine mechanischen Spannungen entstehen, die den Stack zerstören können. Insbesondere Dichtungsmaterialien sind noch im Entwicklungsstadium. Eine zuverlässige technische Lösung für dieses Problem gibt es noch nicht.

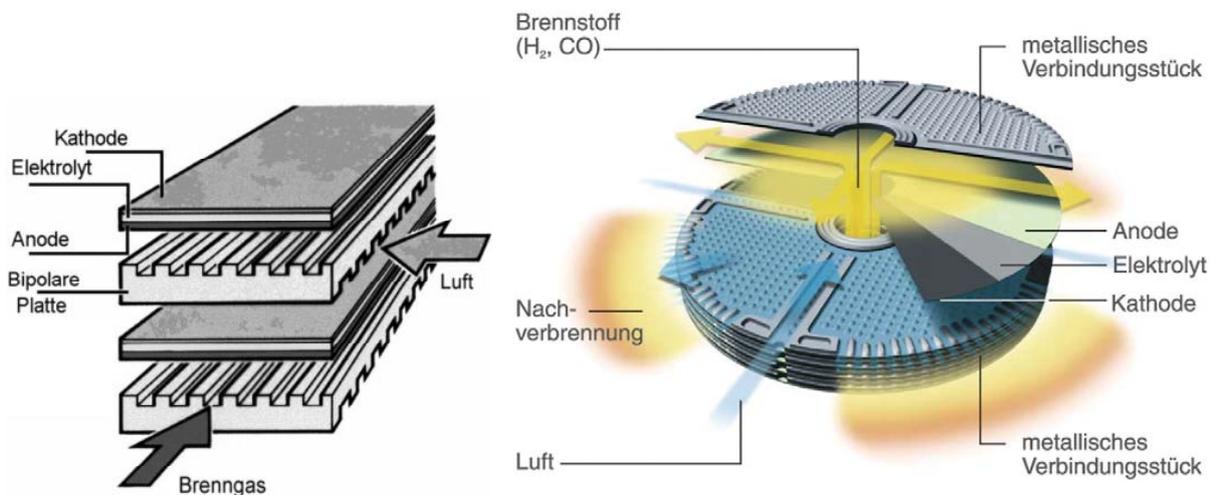


Bild 2.48.: Planares Konzept, links: elektrische Verschaltung der Einzelzellen mit der bipolaren Platte, rechts: HEXIS SOFC-Stack

Eine Variante des planaren Stackaufbaus ist das HEXIS-Baukonzept. Dieses Konzept eignet sich gut für kleinere Anlagen und Blockheizkraftwerke im Leistungsbereich von 1 bis 100 kW. Bild 2.48 rechts zeigt einen HEXIS-Stack im Aufriss. Kernstück der zylinderförmigen sind runde Einzelzellen (Durchmesser 120 mm), die über metallische Interkonnectoren verbunden sind. Durch eine Aussparung in der Mitte gelangt das Brenngas in den Stack und strömt radial an den Einzelzellen vorbei. Nichtverbrauchtes Gas wird im Außenraum nachverbrannt. Aufgrund des kompakten Aufbaus kann das System leicht in bestehende Erdgasheizungen integriert werden, so dass die zusätzlich zum Strom produzierte Wärme direkt genutzt werden kann. In Feldversuchen sind Stacks im 10 kW-Leistungsbereich erfolgreich getestet worden.

2.4.7. Systemtechnik

Das wesentliche Argument für den Einsatz von Brennstoffzellen in der Energieerzeugung ist ihr höherer elektrischer Wirkungsgrad. In Bild 2.49 sind die elektrischen Netto-Wirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungssysteme über der Anlagengröße aufgetragen. Durch den Betrieb von Brennstoffzellen sinkt der spezifische Schadstoff- und CO_2 -Ausstoß pro erzeugter Strommenge. Weil Brennstoffzellensysteme auch bei mittleren Leistungen (1 - 10 MW) hohe Wirkungsgrade erreichen, können sie dezentral und modular in Blockheizkraftwerken, z.B. zur Versorgung von Wohnanlagen und Bürohäusern, eingesetzt werden. Die Abwärme wird dann

direkt als Heizenergie genutzt, die Ausnutzung der chemischen Energie des fossilen Brennstoffs ist damit deutlich höher als in konventionellen Kraftwerken.

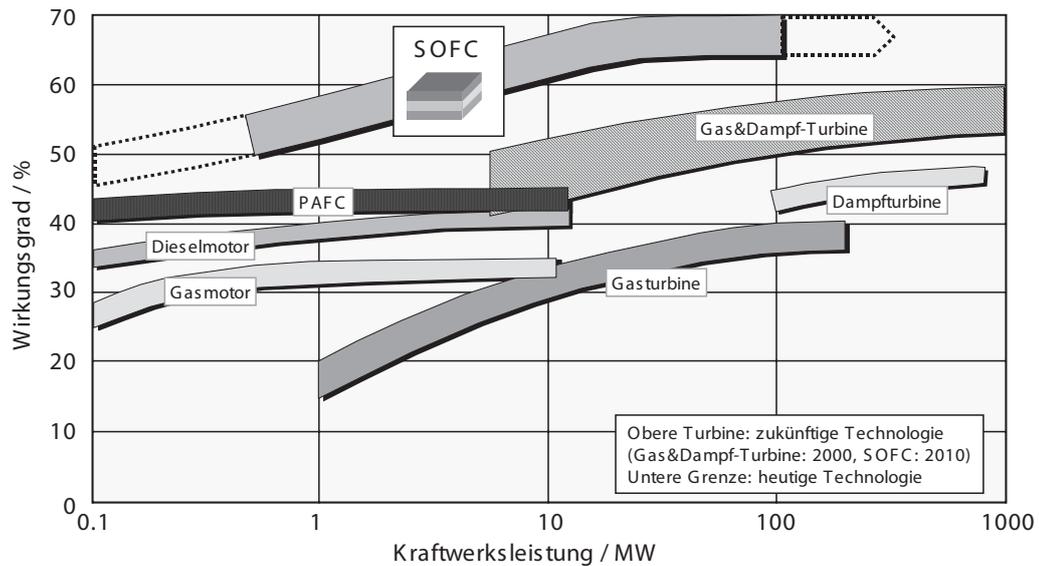


Bild 2.49.: Elektrische Netto-Wirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungsanlagen

Um mit Brennstoffzellen technisch nutzbare Leistungen zu erzielen, müssen sie mit weiteren Komponenten zu einem System verschaltet werden. Die Systemtechnik umfasst zum einen verfahrenstechnische Anlagen, wie die Zuführung, Abführung und Aufbereitung der Betriebsgase und der Abwärme, zum anderen die Elektrotechnik, d.h. den Wechselrichter, Betriebsführung, Netzanbindung, usw.

Für die stationäre Energieerzeugung in dezentralen Blockheizkraftwerken ist die Hochtemperaturzelle SOFC besonders gut geeignet. Blockheizkraftwerke erzeugen gleichzeitig Strom und Wärme; dadurch können sie die Brennstoffenergie bis zu 90 % ausnutzen und sind besonders umweltfreundlich. Sie speisen die erzeugte Wärme direkt in Einzelobjekte oder in Nahwärmenetze ein, während der Strom zur Deckung des Eigenbedarfs, aber auch zur Reduzierung des Spitzenstrombedarfs dient oder als Grundlaststrom verkauft wird. Durch die Verbraucher-

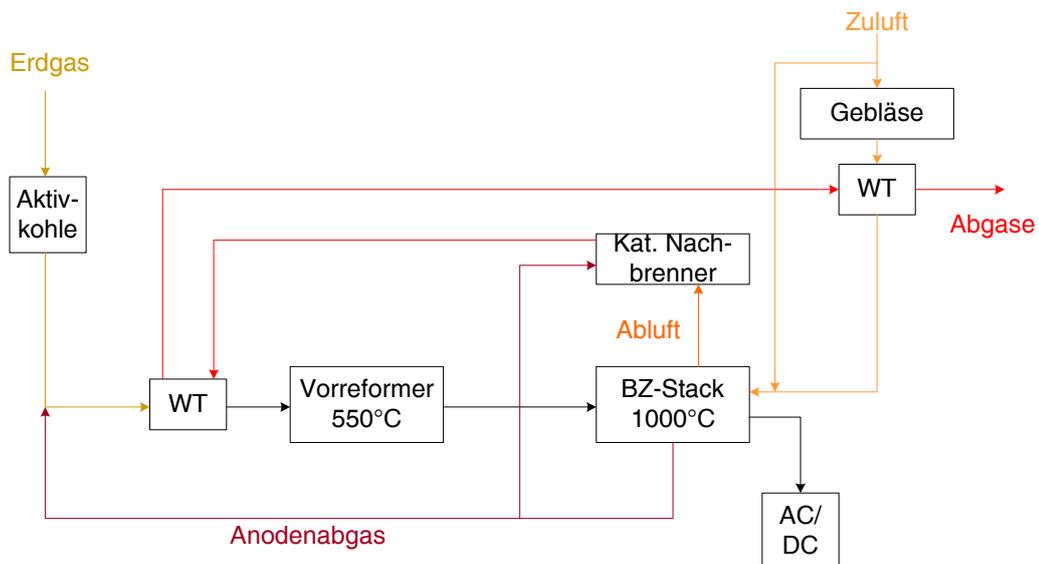


Bild 2.50.: Grundfließbild der 100-kW-SOFC-BHKW-Anlage, Quelle: [42]

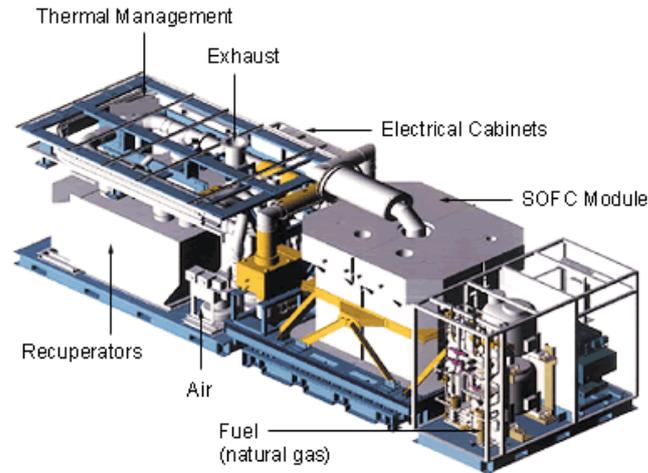


Bild 2.51.: 3D-Darstellung des 100-kW-BHKWs von Siemens Westinghouse

nähe der Blockheizkraftwerke sinken im Vergleich zur zentralen Energieerzeugung nicht nur die Verteilungsverluste, sondern auch die Investitionskosten für neue Leitungsnetze. Die SOFC eignet sich besonders für Blockheizkraftwerke, da sie die Brennstoffenergie elektrochemisch direkt in Strom umwandelt – ohne Wärmekraftmaschine und Generator – und gleichzeitig thermische Energie freisetzt. Gegenüber konventionellen Anlagen treten weniger CO₂- und Schadstoffemissionen und, da kaum bewegte Maschinenkomponenten vorhanden sind, auch weniger Schallemissionen auf.

Bild 2.50 zeigt den Entwurf für ein SOFC-Blockheizkraftwerk. Das 100-kW-Demonstrationsprojekt, welches zuerst in Westervoord, NL, später in Essen installiert wurde, arbeitet überdrucklos und ist auf Erdgasbetrieb ausgelegt. Das Erdgas wird mittels Aktivkohle entschwefelt, bevor es bei ca. 600 °C vorreformiert wird. Die freiwerdende Wärme der Brennstoffzellen deckt den Reformierenergiebedarf ab. Die Stack-Temperatur liegt bei 1000 °C. Die Abgase des Stacks haben ca. 850 °C und werden zur Aufheizung von Frischluft auf 630 °C genutzt. Hiernach haben die Abgase eine Temperatur von ca. 200-220 °C und werden zur Heißwasserbereitung verwendet. Mit einer Temperatur von 90 °C werden die Abgase an die Umgebung abgegeben. Bei dieser Auslegung beträgt die elektrische Leistung der SOFC-Anlage nach dem Wechselrichter 100 kW. Der elektrische Nettowirkungsgrad (nach Abzug des Eigenbedarfs und

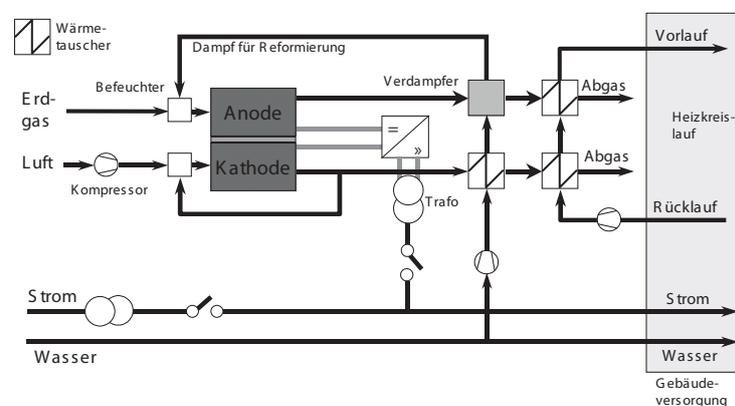


Bild 2.52.: Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC zur Strom- und Wärmeversorgung eines Verwaltungsgebäudes, Quelle: Siemens

der Verluste) beträgt 46 %. Bei optimaler Wärmeausnutzung lassen sich 64 kW an Nahwärme auskoppeln. Damit beträgt der Gesamtwirkungsgrad 75,4 %. Den Gesamtwirkungsgrad eines Blockheizkraftwerks definiert man als $\eta_{ges} = \frac{P_{el.} + \dot{Q}_{NW}}{\dot{Q}_{BG}}$. Dabei ist \dot{Q}_{NW} die Nahwärmeleistung (abgegebene Wärmemenge pro Zeiteinheit) und \dot{Q}_{BG} die pro Zeiteinheit freiwerdende Brennstoffenergie.

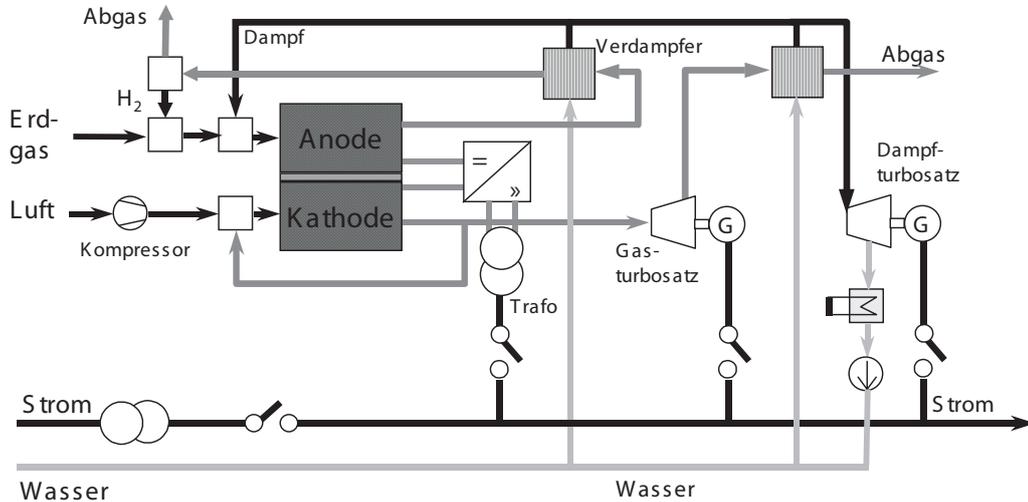


Bild 2.53.: Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Kraftwerk für den industriellen Einsatz (maximale Stromerzeugung), Quelle: Siemens

Bild 2.51 zeigt den Aufbau des 100-kW-Blockheizkraftwerks. Der Brennstoffzellenstack nimmt relativ wenig Raum im Vergleich mit den Nebenanlagen ein. Er besteht aus 48 Rohrbündeln mit je 1,5 m Länge.

In Bild 2.52 ist der schematische Entwurf der Strom- und Wärmeversorgung eines Verwaltungsgebäudes durch ein SOFC-Blockheizkraftwerk dargestellt. Die Anlage ist für 1,5 MW elektrische Leistung ausgelegt. Der Brennstoff Erdgas wird durch Nutzung der Wärme des Anodengases zu Wasserstoff reformiert. Oxidationsmittel ist Luft, die mit etwa 5 bar Druck durch die Kathode geführt wird. Die heißen Abgase werden für die Heizung des Gebäudes weitergenutzt. Wegen des über den ganzen Tag unterschiedlichen elektrischen Bedarfs eines typischen Verwaltungsgebäudes sollte die Brennstoffzelle aus wirtschaftlichen Gründen (höhere Investitionskosten bei größerer Auslegung) nur die Grund- und Mittellast der Stromversorgung abdecken, obwohl das gute Teillastverhalten und die Eigenschaft der Brennstoffzelle, Lastwechseln schnell folgen zu können, auch eine Vollversorgung ermöglicht. Durch Nutzung der Abwärme kann theoretisch ein Gesamtwirkungsgrad von etwa 85 % in diesem Blockheizkraftwerk erreicht werden.

Bei größeren Leistungen kann in Hybrid-Systemen die anfallende Wärmeenergie noch zur Stromerzeugung genutzt werden. In diesem Entwurf (Bild 2.53 ist ein Gasturbosatz kombiniert mit einem Dampfturbosatz nachgeschaltet, so dass theoretisch ein elektrischer Wirkungsgrad von ca. 68 % für ein SOFC-Kraftwerk mit Erdgas als Brennstoff und interner Reformierung erreicht werden kann. Ein solches Kraftwerk eignet sich besonders für den industriellen Einsatz. In der Praxis wurde von Siemens-Westinghouse bis jetzt eine 300 kW_e-Hybrid-Anlage als Demonstrationsobjekt mit einem el. Wirkungsgrad von 53 % realisiert. Im Bereich kleinerer Leistungen zur Hausenergieversorgung (ca. 1 kW) wird eine kompakte Bauweise wichtiger. Daher hat Hexis in seiner 3. Generation des 1-kW-BHKWs die Dampfreformierung durch eine partielle Oxidation ersetzt, da hier ein zusätzlicher Wasserkreislauf entfällt (Bild 2.54). Man

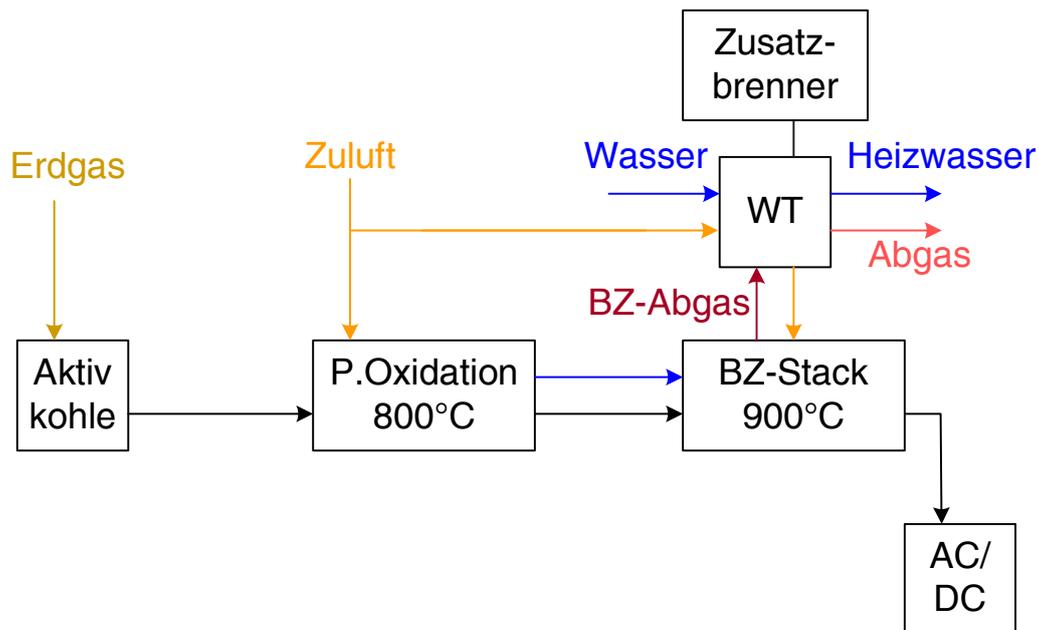


Bild 2.54.: Fließbild der 1-kW-Hausenergieversorgungsanlage von Hexis, Quelle: [42]

verzichtet auf einen Warmwasserspeicher und erhitzt das Heizwasser direkt mittels eines Wärmeübertragers über das SOFC-Abgas.

Über die Wirtschaftlichkeit von SOFC-Kraftwerken kann man heute noch keine sicheren Aussagen machen, da es bisher zu wenig Betriebserfahrung gibt. Bis die Zelle im regulären Kraftwerkbetrieb eingesetzt werden kann, sind noch eine Reihe von Entwicklungsproblemen vor allem im Materialbereich zu lösen. Um mit konventionellen Anlagen konkurrieren zu können, müssen Systemkosten von weniger als 1000 EUR/kW erreicht werden, gleichzeitig muss die Lebensdauer und Robustheit der Zelle im Betrieb den technischen Stand konventioneller Anlagen erreichen.

2.5. Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle PEMFC

Unter den verschiedenen Brennstoffzellen-Technologien hat die Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle aufgrund ihrer hohen Leistungsdichte und der niedrigen Betriebstemperatur von 80 - 100 °C ein sehr vielfältiges Anwendungspotenzial: von der klassischen Bordstromversorgung in der Raumfahrt über die Stromerzeugung für Elektroantriebe bis zur dezentralen Energieversorgung in kleinen und mittleren Leistungsbereichen. Wegen der niedrigen Betriebstemperatur ist die Zelle nicht zur internen Gasreformierung fähig. Als Brennstoff kommt daher nur reiner Wasserstoff in Frage.

Der Begriff Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (Proton-Exchange-Membrane Fuel Cell) bezieht sich auf die protonenleitende Polymerfolie, die als Elektrolyt dient.

2.5.1. Überblick

Eines der ersten funktionsfähigen Brennstoffzellen-Systeme war das von der General Electric Company im Jahre 1963 entwickelte 1-kW-System. Es handelte sich um ein PEMFC-System mit einer sulfonisierten Polystyrolmembran als Elektrolyt, das für alle sieben Raumflüge des Gemini-Programms eingesetzt wurde. Obwohl die Zellen für Raumflüge von 1 bis 2 Wochen Dauer brauchbar waren, waren die Leistungsdichten dieser Zellen mit weniger als 50 mW/cm² zu gering. Die Polystyrolmembran war unter den Betriebsbedingungen nicht stabil und die Platinbelegung der Elektroden sehr hoch.

Die nächste PEMFC-Generation von General Electric basierte auf einem weiterentwickelten Elektrolytmaterial, dem von DuPont entwickelten Nafion, einer protonenleitenden Membran auf der Basis eines perfluorierten, sulfonisierten Polymers (siehe Kap. 2.5.2). Nafion erwies sich als stabiler und leitfähiger als Polystyrol. Mit Nafion-Zellen wurden Leistungsdichten von 0,5 W/cm² erreicht. Diese Technologie wurde in einem 350 W-System für den „Biosatellite“ im Jahre 1969 eingesetzt. Trotz dieser deutlichen Verbesserung wurden für die Apollo- und Space Shuttle-Missionen alkalische Brennstoffzellen eingesetzt.

Die General Electric-Technologie wurde Mitte der 80er Jahre von Siemens aufgegriffen und für den Einsatz in U-Boot-Antrieben weiterentwickelt. Im Jahre 1983 begann die kanadische Firma Ballard Power Systems mit der Entwicklung von PEMFC für den Betrieb mit Luft als Oxidationsmittel, im Gegensatz zu Siemens und General Electric, die ihre Brennstoffzellen für den Wasserstoff/Sauerstoff-Betrieb konzipiert hatten. Ein weiterer Schwerpunkt der Ballard-Arbeiten war der Betrieb von PEMFC mit reformiertem Methanol bzw. Erdgas als Brennstoff. Im Jahre 1987 gelang Ballard ein technischer Durchbruch mit dem Einsatz eines neuartigen perfluorierten sulfonisierten Polymers als Elektrolytmembran, das von Dow Chemical entwickelt worden war. Die Dow-Membran hat eine deutlich höhere Wasserstoff-Ionen-Leitfähigkeit als die Nafion-Membran und ermöglicht dadurch höhere Leistungsdichten. Ballard erreichte mit der neuen Membran und einem verbesserten Stackaufbau Stromdichten von 4 A/cm² bei 0,5 V Zellspannung im H₂/O₂-Betrieb unter 3,5 bar Druck.

Höhere Leistungsdichten aufgrund neuartiger Werkstoffe und die Möglichkeit des Luft- und Methanolbetriebs waren der Auslöser für die weltweite Entwicklung von PEM-Brennstoffzellen-Systemen, da sich plötzlich ein weites Feld von Anwendungen öffnete, in erster Linie zunächst die Elektrotraktion. Das größte Problem bei Brennstoffzellen getriebenen Fahrzeugen ist hierbei die Versorgung mit dem nötigen Brennstoff. Die PEMFC kann prinzipiell über zwei Wege mit Wasserstoff versorgt werden, entweder über die direkte Speicherung von Wasser-

stoff oder über die Erzeugung an Bord des Fahrzeuges aus flüssigen Kohlenwasserstoffen wie zum Beispiel Methanol. Die Wasserstoffspeicherung ist zwar einfacher als die Reformierung von Kohlenwasserstoffen, aber bei derzeitigen Speicherkapazitäten ist die Reichweite des Fahrzeuges eingeschränkt. Des Weiteren fehlt eine entsprechende Infrastruktur zur Wasserstoffversorgung und die Betankung gestaltet sich schwieriger im Vergleich zum heutigen Tanksystem. Zur Zeit gibt es drei Typen von Wasserstoffspeichern: Drucktanks, Flüssigwasserstoffspeicher und Metallhydridspeicher. In den ersten mit einer PEMFC betriebenen Fahrzeugen wurden meist Druck- oder Flüssigwasserstofftanks verwendet. Nachteile dieser Tanks sind einerseits die geringe Speicherdichte und das relativ hohe Gewicht, andererseits der Energieaufwand der benötigt wird, um den Wasserstoff auf einen Druck von 200 bar zu komprimieren bzw. zu verflüssigen. Im Falle von Flüssigwasserstofftanks ist die Isolierung entscheidend. Durch Erwärmung verdampft kontinuierlich Wasserstoff. Dieser muss bei stehendem Fahrzeug entweichen können, um einen Druckanstieg im Tank zu vermeiden, d.h. nach längerer Standzeit ist der Tank leer, da der gesamte Treibstoff verdampft ist. Im Bereich stationärer PEM-Systeme ist für die nächsten Jahre die Entwicklung von Erdgas-basierten Systemen geplant. Hier ist neben der Stack-Entwicklung auch eine komplexe Gasaufbereitungseinheit nötig, in der das Erdgas zunächst entschwefelt, in ein wasserstoffreiches Synthesegas umgewandelt (reformiert) wird und schließlich in mehreren Stufen von Kohlenmonoxid gereinigt wird. Auf die Einzelheiten dieser Prozesse wird in Kap. 2.5.4 näher eingegangen.

2.5.2. Funktionsprinzip

Die prinzipielle Funktionsweise der PEMFC ist in Bild 2.55 dargestellt. Die Membran dient wie bei der SOFC dem Ionentransport und der Trennung der Gasräume. Der molekulare Wasserstoff wird an der Anode katalytisch dissoziiert und bildet unter Abgabe von Elektronen H^+ (Protonen). Anders als bei der SOFC ist die Membran *protonenleitfähig*, während sie für Gasmoleküle, Elektronen und Sauerstoffionen undurchlässig ist. Die Protonen wandern folglich unter dem Einfluss eines chemischen Potentialgradienten durch den Elektrolyten von der Anoden- zur Kathodenseite. Das Reaktionsprodukt H_2O entsteht auf der Kathodenseite. Die Teilreaktionen lauten:

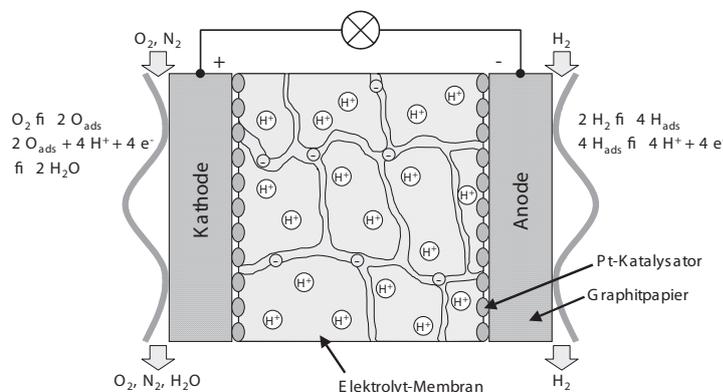
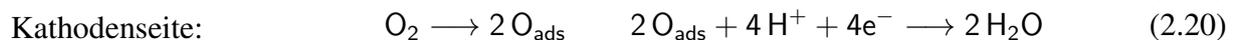


Bild 2.55.: Funktionsprinzip der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle PEMFC

Die als Elektrolyt eingesetzten Polymere sind elektronische Isolatoren, aber ausgezeichnete Leiter für Protonen (H^+). Beim Nafion handelt es sich um Fluor-Kohlenstoff-Polymergerüste

Elektrolyt: perfluorierte, sulfonisierte Polymere

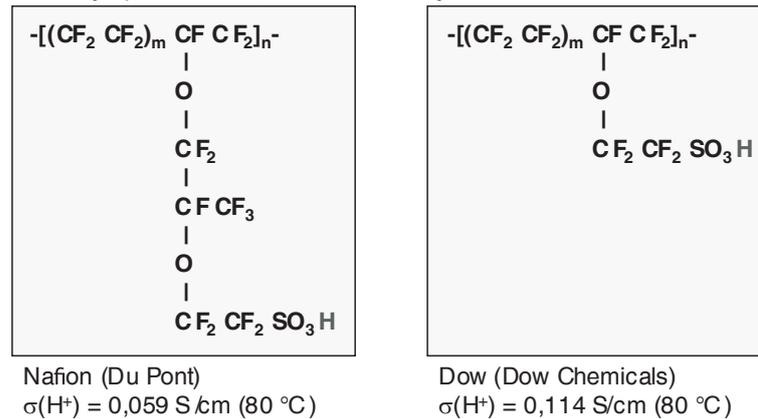


Bild 2.56.: Aufbau der Elektrolyt-Membran: perfluorierte, sulfonisierte Polymere

ähnlich dem Teflon. Die genaue chemische Zusammensetzung der Dow- und der Nafion-Membran ist in Bild 2.56 dargestellt.

Bild 2.57 zeigt den prinzipiellen Ablauf der Protonenleitung im sulfonisierten (mit Schwefel versetzten) Polymer. An das Fluor-Kohlenstoff-Gerüst $(CF_2)_n$ sind Schwefelsäure-Gruppen $SO_3^- - H_2O$ gebunden. Diese Moleküle haften am Polymer. Die angelagerten H^+ (H_3O^+)-Ionen jedoch sind beweglich und können durch den Elektrolyten wandern.

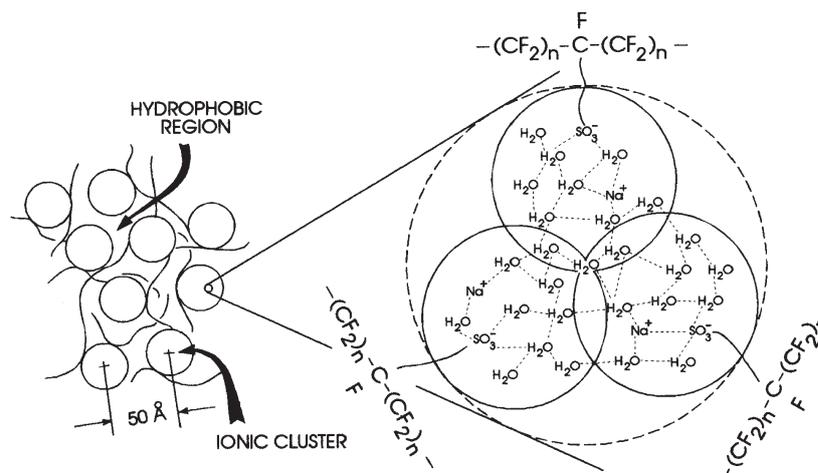


Bild 2.57.: Protonenleitung in der Polymermembran [27]

Der Elektrolyt ist als 50 μm bis 175 μm dünne Folie ausgeführt und kann problemlos verarbeitet werden. Die Folie muss im Betrieb feucht gehalten werden (20 - 40 % Feuchtigkeit). Die Flüssigkeit entspricht verdünnter Schwefelsäure, so dass die Betriebstemperatur den Siedepunkt von Wasser nicht übersteigen darf. Die spezifische Leitfähigkeit beträgt etwa 0,1 S/cm. Optimierte Leitungseigenschaften für H^+ -Ionen und Wasser sind entscheidend für den effizienten Betrieb der Zelle. Ein Austrocknen der Membran führt zu schlechter Ionenleitfähigkeit, während Wasserüberschuss zur „Überflutung“ der Elektroden und Gaskanäle führt (kein Gastransport mehr möglich). Man gewährleistet einen optimalen Wasserhaushalt durch Anfeuchtung der Betriebsgase beim Einleiten in die Zelle und durch entsprechend angepasste Betriebsdrücke. In Bild 2.58 wird die Leistungssteigerung der PEMFC durch die Weiterentwicklung der Polymermembran (NAFION, Dow) deutlich. Dargestellt sind die U/I-Kennlinien verschiedener Zellen, die

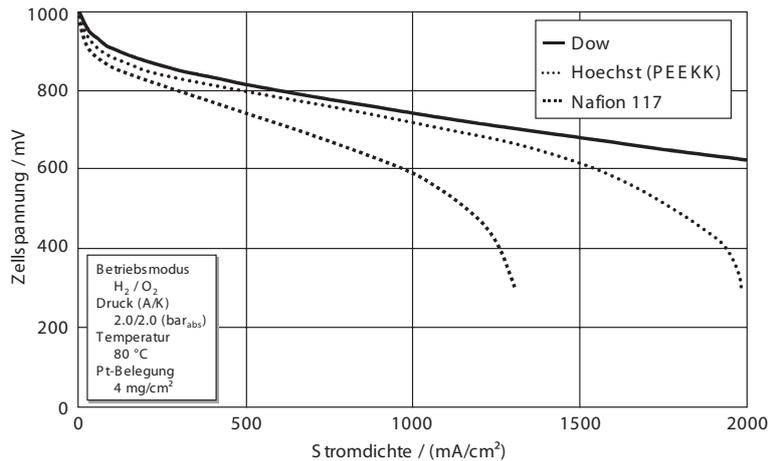


Bild 2.58.: *U/I-Kennlinien mit verschiedenen Polymer-Elektrolyt-Membranen*

unter vergleichbaren Bedingungen betrieben wurden. Die von Hoechst entwickelte PEEKK-Membran ist insofern eine Weiterentwicklung der Dow-Membran, als sie kostengünstiger zu produzieren ist.

Über die auf beiden Seiten des Elektrolyten aufgetragenen Elektroden gelangen die Elektronen und Reaktionsgase zu den Dreiphasengrenzen, also den Reaktionszonen an den Berührungspunkten von Elektroden, Elektrolyt und Gasraum. Die Elektroden bestehen aus einem elektronenleitenden, hydrophoben Kohlenstoff-Filz (vgl. Kap. 2.6.1). Damit die Zellreaktionen ausreichend schnell ablaufen, muss man die Elektroden katalytisch aktivieren. Platin hat sich für Niedertemperatur-Brennstoffzellen ($T \leq 100\text{ °C}$) sowohl für die anodische und als auch die kathodische Reaktion als optimaler Werkstoff erwiesen.

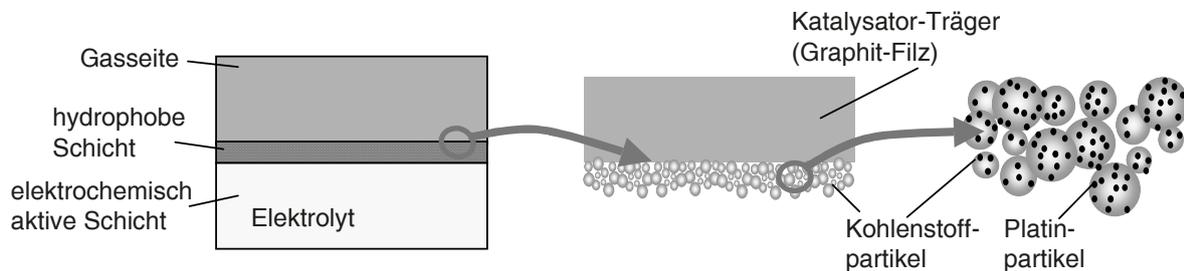


Bild 2.59.: *Elektrodenstruktur der PEMFC*

Kathode und Anode sind als sogenannte „Gasdiffusionselektroden“ konzipiert. Als Substrat wird ein Graphitfilz benutzt. Auf dem Filz befinden sich feine Kohlenstoffpartikel, auf denen wieder sehr feine Platin-Partikel sitzen (Durchmesser 2 - 5 nm). Bild 2.59 zeigt den schematischen Aufbau einer Gasdiffusionselektrode. Durch die gezeigte Anordnung erzielt man eine sehr hohe Zahl von Dreiphasenpunkten, an denen die Elektrodenreaktionen ablaufen können. Die elektronische Leitfähigkeit von Graphit ist relativ gering, die entsprechenden Zellen eignen sich daher nur für den Einsatz in bipolaren Stacks mit metallischem Interkonnektor (vgl. Kap. 2.4.6).

Die katalytische Aktivierung der Elektroden durch Platin ist bei den niedrigen Betriebstemperaturen der PEMFC unbedingt erforderlich. Generell nimmt die Leistung der Zelle mit geringerer Katalysatorbelegung ab, weil die aktive Oberfläche des Platins ebenfalls abnimmt. Aus Kostengründen muss aber die Menge des verwendeten Platins so gering wie möglich gehalten werden. Das Entwicklungsziel ist, die Edelmetallbelegung von ursprünglich 4 mg/cm^2 auf unter

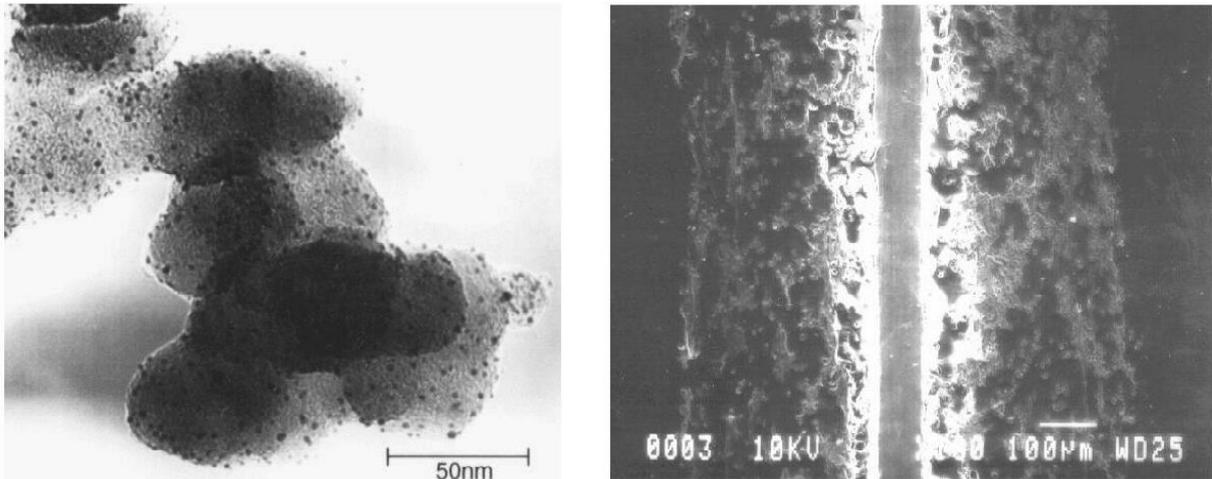


Bild 2.60.: Links: Platin-Katalysator für PEMFC (Pt-Artikel auf Kohlenstoff), rechts: Polymermembran mit Pt-Katalysator und Kohlepapier (REM-Bild)

0,2 mg/cm² zu reduzieren. Verfahrenstechnisch löst man diese Aufgabe durch eine gleichmäßige Belegung eines Trägermaterials (z.B. Kohlefaserpapier) mit feinen Pt-Teilchen, die zudem eine hohe spezifische Oberfläche besitzen (zum Vergleich: das fein verteilte Platin in einem PKW-Abgaskatalysator besitzt eine Gesamtoberfläche, die etwa der Größe von drei Fußballfeldern entspricht). Bild 2.60 links zeigt eine Transmissions-Elektronenmikroskop-Aufnahme einer typischen Elektrodenstruktur; hier liegt die mittlere Teilchengröße des Platins nur noch bei 2 bis 5 nm. Die aktive Oberfläche des Platins liegt bei etwa 25 - 140 m²/g. Bild 2.60 rechts zeigt einen Querschnitt durch eine reale Zelle, in der Mitte liegt die Polymermembran mit einer Dicke von etwa 100 µm, daran schließt sich ein Bereich mit hoher Pt-Belegung in der porösen Elektrodenstruktur an (etwa 100 µm auf beiden Seiten), weiter außen nimmt die Pt-Belegung im Trägergerüst stark ab.

Die U/I-Kennlinien in Bild 2.61 links zeigen den Einfluss der Katalysatorbelegung auf die Leistung der Zelle. Bild 2.61 rechts zeigt den Einfluss der Temperatur auf die U/I-Kennlinie der PEMFC. Die Kennlinie verläuft mit steigender Temperatur flacher, was auf ein Absinken des Innenwiderstands der Zelle hindeutet, hauptsächlich weil die Protonenleitfähigkeit des Elektrolyten zunimmt. Ebenso nimmt die katalytische Wirksamkeit des Platin zu, so dass die Zelleistung mit der Temperatur größer wird. Ein Betrieb der Zelle bei Temperaturen oberhalb 95 °C ist nicht

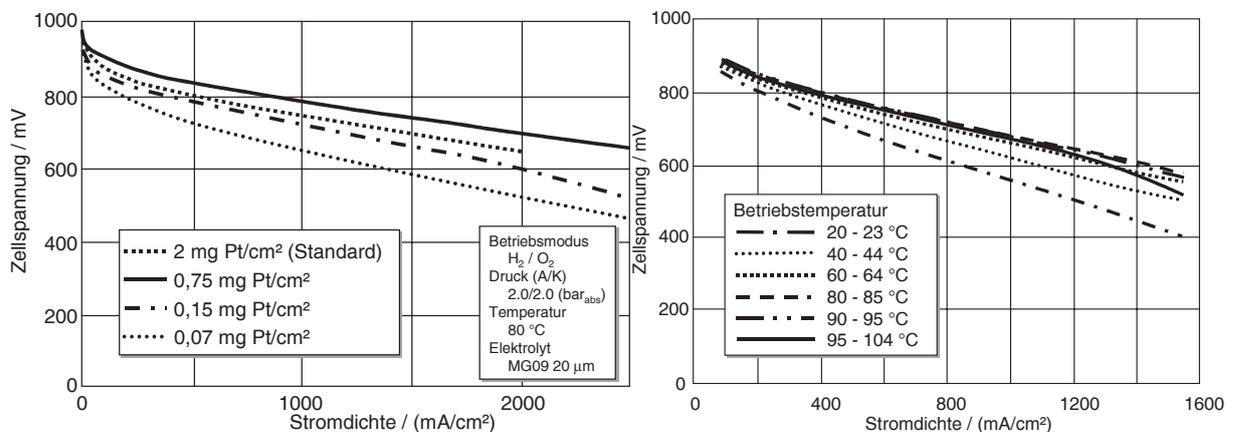


Bild 2.61.: U/I-Kennlinien, links: in Abhängigkeit von der Katalysator-Belegung (Pt-Partikel auf Kohlenstoff) und rechts: von der Temperatur

möglich, weil die Polymermembran dann sehr stark degradiert. Eine noch weitere Temperaturerhöhung würde zur Zerstörung der Membran führen, daher muss beim technischen Einsatz der Stack gekühlt werden.

2.5.3. Baukonzept

Die Einzelzellen werden, wie bei der planaren SOFC, über die bipolaren Platten zu einem Stack zusammengeschaltet. Die bipolare Platte erfüllt folgende Aufgaben.

		el. Leitfähigkeit/ 10^3 S/cm	Wärmeleitfähigkeit/ W/mK	spez. Gewicht/ g/cm^3	Verformbarkeit	Korrosionsbeständigkeit
C-haltige Werkstoffe	Graphit	1	> 400	1,65	spröde	+
	Glas-Karbonat	0,2	4,7	1,55	spröde	+
	C-Polymere	< 0,01	< 1	1,0-1,5	plastisch	+
metallische Werkstoffe	Niob	7400	54	8,6	plastisch	+
	Titan	2400	22	4,5	plastisch	+
	Gold	45000	320	19,3	plastisch	++
	Ni-Legierungen	10500	70	8,9	plastisch	+
	Fe-Legierungen	5300	57	7,0	plastisch	o

Tabelle 2.8.: Wichtige physikalische Eigenschaften potentieller Materialien für die bipolare Platte in der PEMFC

- Elektrische Kontaktierung der Elektroden und Weiterleitung des Stromes zur benachbarten Zelle in Reihenschaltung.
- Versorgung der Zellen mit den Reaktionsgasen und Abtransport des erzeugten Wassers.
- Ableiten der bei der Reaktion entstehenden Wärme.
- Abdichten der verschiedenen Gas- und Kühlkammern gegeneinander und nach außen.

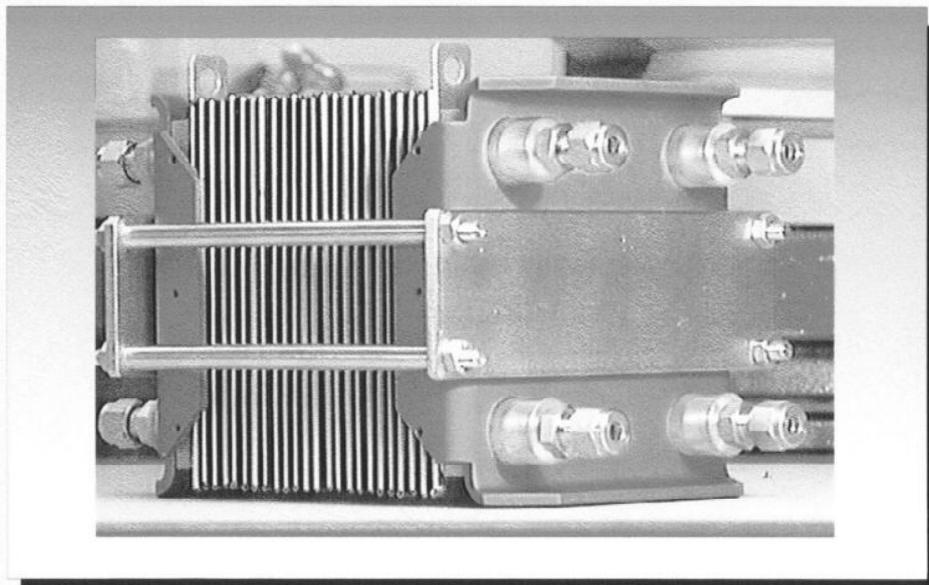


Bild 2.62.: 1 kW Stack PEMFC (PEMFC)

Für die bipolare Platte kommt eine Reihe von Materialien in Betracht. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Werkstoffe sind in Tabelle 2.8 zusammengestellt. Typische Kenndaten eines PEMFC-Stacks sind:

- Flächenleistung bis etwa 1 W/cm^2 bei Stromdichten bis zu 2 A/cm^2 im Luftbetrieb (bis zu 4 A/cm^2 im Sauerstoffbetrieb)
- Dicke der Einzelzellen 3 - 5 mm mit Interkonnektor, Fläche bis zu $400 \cdot 400 \text{ mm}^2$
- Mehr als 100 Einzelzellen lassen sich zu einem Stack zusammenbauen.
- Betriebstemperatur 70 - 100 °C Gasdrücke 2 - 5 bar

Bild 2.62 zeigt einen 1 kW PEMFC-Stack. Die einzelnen Zell-Ebenen, die Endplatten und die Gaszuführungen sind deutlich zu erkennen.

2.5.4. Reformierung

Praktisch alle Brennstoffzellentypen funktionieren mit reinem Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel. Im Falle der MCFC muss dem Oxidationsmittel eine entsprechende Menge CO_2 für die elektrochemische Reaktion an der Kathode beigemischt werden. Wird Luft statt reinem Sauerstoff verwendet, steigen in der Regel die Polarisationsverluste an der Kathode. Die daraus resultierende Absenkung des Wirkungsgrades wird bei Verwendung optimierter Elektrodenstrukturen beherrscht, so dass der Betrieb mit Luft ebenfalls kein Problem darstellt.

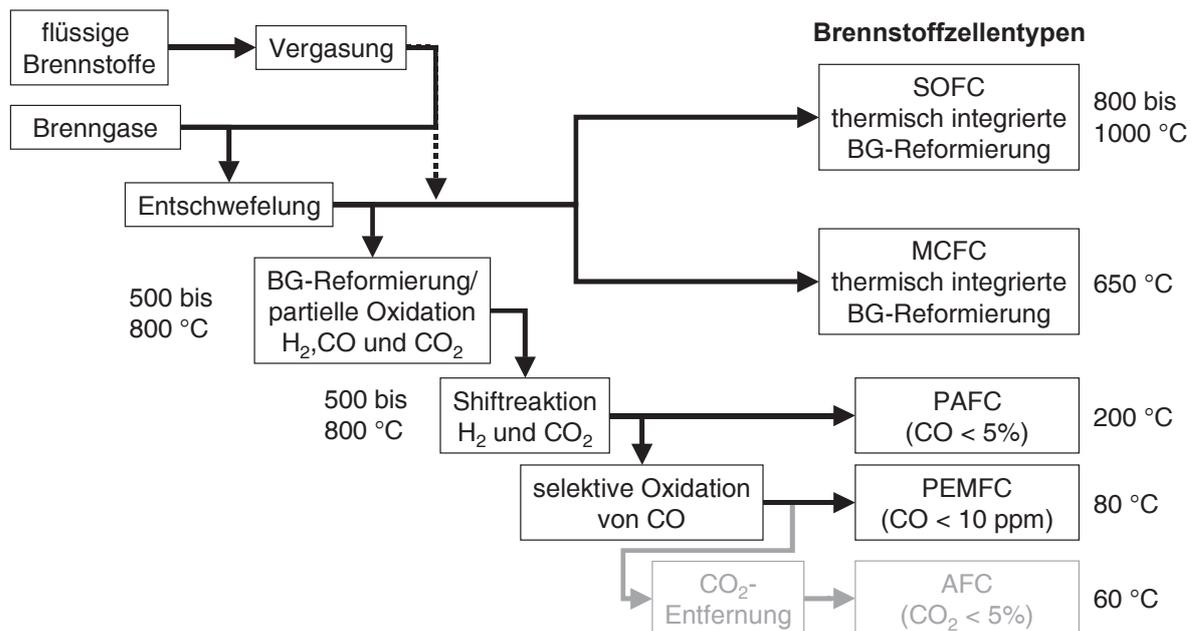


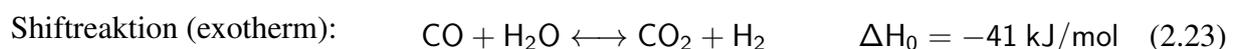
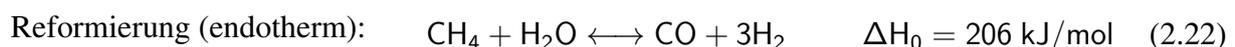
Bild 2.63.: Brennstoffaufbereitung für verschiedene BSZ-Typen. Neben Wasserstoff können alle verfügbare Brennstoffe wie Erdgas, Butan, Propan, Erdöl, Diesel, Benzin, Kerosin, verschiedene Alkohole, Bio- und Klärgas und selbst Kohle (Kohlevergasung) in Brennstoffzellen umgesetzt werden. Die entscheidende Frage ist, ob sich der Aufwand für die Brennstoffaufbereitung lohnt. Dieser steigt mit sinkender Betriebstemperatur der Zelle drastisch an. Dabei erhöht sich nicht nur die Anzahl der zusätzlichen Systemkomponenten (Filter, katalytische Reaktoren, Steuerungs- und Regelungstechnik...), es sinkt auch der elektrische Nettowirkungsgrad des Systems, da ein Teil der im Brennstoff enthaltenen Energie für die Gasaufbereitung verbraucht wird [38].

Die bei den NTBSZ durch den Elektrolyten bestimmte maximale Betriebstemperatur begrenzt die thermisch aktivierten elektrochemischen / elektrokatalytischen Reaktionen in den Elektroden. Damit wird die Auswahl der Betriebsstoffe eingeschränkt, es können in der Zelle selbst nur Brennstoffe zum Einsatz kommen, die auch elektrochemisch oder katalytisch umgesetzt werden können. Der Betrieb des Systems mit anderen Brennstoffen ist zwar prinzipiell möglich, erhöht aber den Aufwand für die Gasaufbereitung erheblich und senkt den elektrischen Nettowirkungsgrad des Systems ab. In Abbildung 2.63 sind die notwendigen Stufen zur Brenngasaufbereitung für die verschiedenen BSZ-Typen zusammengestellt. Im Falle von Verunreinigungen im Brenngas (CO_2 , CO , H_2S , ... je nach BSZ-Typ) kann der Katalysator bzw. die Elektrode „vergiftet“ werden, d.h. die elektrokatalytisch aktiven Oberflächen werden mit diesen Spezies belegt und stehen für die Zellreaktion nicht mehr zur Verfügung. Diese teilweise irreversiblen Vergiftungsprozesse hängen von der Betriebstemperatur, den verwendeten Katalysatorwerkstoffen und der Katalysatorbelegung bzw. der Morphologie der Elektrode ab. Die Anforderungen an die Reinheit der Brenngase sinken i.a. mit steigender Betriebstemperatur und Druck. Im Falle der Niedertemperaturzellen kann durch die Erhöhung der Katalysatorbelegung (Edelmetallkatalysatoren) die Toleranz gegenüber Verunreinigungen vergrößert werden. Dies hat höhere Material- und Systemkosten zur Folge. Durch Optimierung der Elektrodenmaterialien und Strukturen kann die Toleranz gegenüber Verunreinigungen ebenfalls signifikant erhöht, d.h. die Degradation der Elektrode durch Vergiftung reduziert werden.

Am Beispiel von Erdgas, das für den Betrieb kleinerer und mittlerer stationärer BSZ-Systeme in den nächsten Jahren und Jahrzehnten mit Sicherheit der favorisierte Brennstoff sein wird, wird im Folgenden die Brennstoffaufbereitung für die verschiedenen BSZ-Typen erläutert.

Bei allen BSZ-Typen müssen die Schwefelkomponenten, die als Verunreinigungen und Odorierungsstoffe im Brenngas enthalten sind, entfernt werden. Die Entschwefelung stellt an sich kein Problem dar, sie erfolgt beispielsweise in einem Aktivkohle- oder ZnO -Filter. Der maximal zulässige Schwefelgehalt im entschwefelten Gas steigt mit der Betriebstemperatur der BSZ: je niedriger die Betriebstemperatur, desto größer der Aufwand für die Entschwefelung. Ein Nachteil der bisher notwendigen und eingesetzten Entschwefelung ist, dass der Filter periodisch gewechselt werden muss.

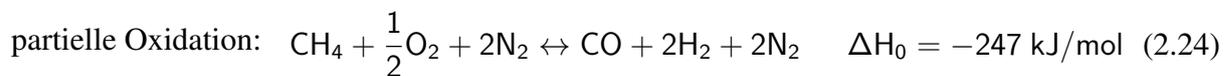
Bei den Hochtemperaturzellen kann das entschwefelte Erdgas dem BSZ-Stack direkt zugeführt werden. Ein direkter elektrochemischer Umsatz des Erdgases, das hauptsächlich aus Methan (CH_4) und anderen höheren Kohlenwasserstoffen besteht, ist bei den bisher realisierten MCFC- und SOFC-Systemen nicht möglich, es muss zuvor durch interne Dampfreformierung (IR: Internal Reforming) und/oder katalytische, partielle Oxidation (CPO: Catalytic Partial Oxidation) in H_2 und CO umgesetzt werden [39]. Bei der Reformierung ist zu berücksichtigen, dass sich in Abhängigkeit von der Temperatur und der vorhandenen Katalysatoren (meist Ni) ein Gleichgewicht entsprechend der folgenden Reaktionen einstellt:



Die Reaktion (2.21) muss unbedingt vermieden werden, da das Aufspalten von Methan in Kohlenstoff und Wasserstoff zu einer Kohlenstoffablagerung im Stack bzw. in der Elektrode und dadurch zu einem Versagen führt. Aus diesem Grund ist eine ausreichende Menge Wasserdampf mit dem Brenngas zuzuführen, bei der SOFC wird in der Regel mit einem S/C-Verhältnis (S/C:

Steam/Carbon) von 2,5 gearbeitet. Bei der internen Reformierung ist die Reaktionsenthalpie der Reformierung zu beachten. Es handelt sich um eine endotherme Reaktion, die Wärme verbraucht. Das heißt, dass dem System an der Stelle, an der diese Reaktion abläuft, Wärme entzogen wird. Dies kann, insbesondere wenn die Reaktion auf den Bereich der Brenngaszuführung an der katalytisch aktiven Anode beschränkt ist, zu einer inhomogenen Temperaturverteilung im Stack führen. Läuft die Reaktion hingegen über die gesamte Elektrodenfläche gleichmäßig verteilt ab, kann sie einen Beitrag zur Kühlung des Stacks liefern. So entsteht unter „normalen“ Betriebsbedingungen im Stack eine Verlustwärme von etwa 500 kJ/mol CH₄, die zu einem beträchtlichen Teil (ca. 40 %) für die Reformierung genutzt werden kann [40]. Thermodynamisch betrachtet wird die Verlustwärme aus der Zelle in chemische Energie umgesetzt, die anschließend für die elektrochemischen Reaktionen zur Verfügung steht.

Bei der katalytischen, partiellen Oxidation wird praktisch „ein Teil des Erdgases verbrannt“. Durch Zuführung von Sauerstoff bzw. Luft wird das Erdgas katalytisch in H₂, H₂O, CO und CO₂ aufgespalten. Zusätzlich enthält das entstehende Brenngas dann noch den in der Luft vorhandenen Stickstoff. Die partielle Oxidation verläuft exotherm.



Die partielle Oxidation hat zumindest thermodynamisch einen geringeren Wirkungsgrad der Brenngasaufbereitung zur Folge. Der dem Brenngas zugeführte Stickstoff wirkt sich auf den Wasserstoffpartialdruck und eventuell auch auf die Polarisationsverluste in der Anode aus. Ein Vorteil der CPO ist, dass kein Dampf und die zu seiner Bereitstellung notwendigen Komponenten benötigt werden. Für einfache kleine BSZ-Systeme kann diese Einsparung zusätzlicher Komponenten ein entscheidender Vorteil sein.

Bei der SOFC kann auf Katalysatoren in der Regel verzichtet werden, da die konventionellen Ni/YSZ-Cermet Anoden selbst bei niedrigen Betriebstemperaturen (700 °C) ausreichende katalytische Wirkung besitzen. Bei Temperaturen > 800 °C ist sie derart hoch, dass die inhomogene Temperaturverteilung aufgrund der Abkühlung des Stacks im Bereich des Brenngaseinlasses ein Problem darstellt. Aus diesem Grund wird auch bei SOFC-Systemen auf die indirekte, interne Reformierung zurückgegriffen. Auswege bieten alternative Anodenmaterialien mit reduzierter katalytischer Aktivität, die eine Verteilung der Reformierung über die gesamte Zellfläche ermöglichen. Wird die katalytische Aktivität für die Reaktion (2.21) verringert, kann dem Brenngas ein deutlich geringerer Wasserdampfanteil zugeführt werden (S/C < 1), was eine höhere theoretische Zellspannung zur Folge hat. Die weitere Reformierung erfolgt dann mit dem bei der elektrochemischen Reaktion entstehenden Wasserdampf. Optimal wäre eine Anode, in der Erdgas bzw. CH₄ direkt in einer elektrochemischen Reaktion umgesetzt werden kann. Dies würde nicht nur einen höheren Wirkungsgrad, sondern auch ein deutlich vereinfachtes System ermöglichen. An Anodenstrukturen, die diese Anforderungen erfüllen, wird zur Zeit auch am Institut intensiv gearbeitet. Der Betrieb der SOFC mit anderen Brennstoffen wie Propan, Butan, Heizöl, Diesel, Kerosin oder Biogas ist ebenfalls möglich [41]. Für eine im SOFC-Stack thermisch integrierte Aufbereitung dieser Brennstoffe sind teilweise weitere Systemkomponenten und spezielle Katalysatoren erforderlich.

Im Falle der MCFC muss ein externer oder ein im Stack (IIR: indirekte interne Reformierung) oder in der Anode (DIR: direkte interne Reformierung) integrierter Katalysator eingesetzt werden, da die katalytische Aktivität der Ni-Anode bei einer Temperatur von 650 °C nicht ausreicht. Die DIR ermöglicht die homogenste Temperaturverteilung im Stack, zudem kann das Reaktionsprodukt Wasserdampf für die Reformierung mit genutzt werden. Ein Problem bei der DIR ist die Reaktion des Katalysators mit dem Elektrolyten, was eine Degradation der kata-

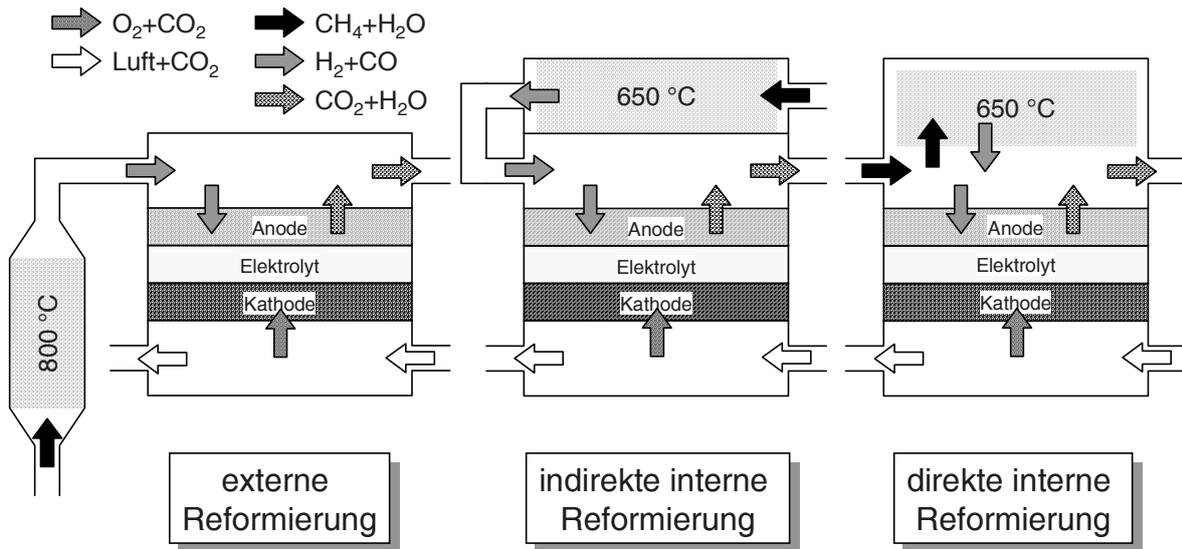


Bild 2.64.: Brennstoffaufbereitung für verschiedene BSZ-Typen. Bei der MCFC existieren prinzipiell 3 Verfahren für die Brenngasaufbereitung. Während die externe Reformierung keinerlei Vorteil bringt, kann bei der internen Reformierung die Abwärme des Stacks direkt genutzt werden. Die direkte interne Reformierung ermöglicht eine noch homogenere Temperaturverteilung im Stack, der an der Anode integrierte Katalysator kann aber durch Kontakt mit dem Elektrolyten deaktiviert werden.

lytischen Wirkung zur Folge hat. Die meisten MCFC-Systeme arbeiten aus diesem Grund mit indirekter interner Reformierung.

Für den Betrieb einer PAFC muss das Erdgas in einem externen Reaktor reformiert werden. Ein Problem dabei ist das für die Reformierungsreaktion (Gl. 2.22) benötigte Temperaturniveau von 500 - 800 °C, das weit über der Betriebstemperatur des PAFC-Stacks (ca. 200 °C) liegt. Für das Aufheizen des Erdgas/Wasserdampf-Gemischs wird zusätzliche Energie benötigt. Dies kann teilweise mit dem unverbrauchten Brenngas im Abgas des Stacks erfolgen (nachgeschaltete Verbrennung), die restliche Energie muss direkt aus dem Brenngas entnommen werden. Alternativ kann ein autothermer Methandampfreformer zum Einsatz kommen. In diesem läuft die Dampfreformierung und die partielle Oxidation parallel ab. Durch Zufuhr entsprechender Mengen Erdgas, Wasserdampf und Luft muss sicherstellt werden, dass der Reformer seine Betriebstemperatur beibehält.

Um den CO-Gehalt auf einen verträglichen Wert abzusenken, ist mindestens ein weiterer Reaktor für die CO-Konvertierung (Shiftreaktion Gl. 2.23) notwendig. Diese kann in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Bei einer zweistufigen CO-Konvertierung (Hochtemperatur-Konvertierung bei 400 °C und Niedertemperatur-Konvertierung bei 200 °C) kann das reformierte Brenngas mit einem CO-Gehalt < 5% dem Stack mit einer Temperatur nahe der Betriebstemperatur zugeführt werden kann. Die Brenngasaufbereitung erfordert bei der PAFC im Vergleich zu den Hochtemperaturzellen einen wesentlich größeren Aufwand. Im PAFC-System ist ein komplexes thermisches Management für den Wärmetransport zwischen den einzelnen Komponenten notwendig. Die Brenngasaufbereitung verringert nicht nur den elektrischen Nettowirkungsgrad des Systems, sie verursacht auch einen wesentlichen Anteil der Kosten.

Im Falle der PEMFC steigt der Aufwand für die Erdgasaufbereitung weiter, da der CO-Gehalt im Brennstoff auf < 100 ppm reduziert werden muss. Dies geschieht in der Regel durch selektive CO-Oxidation bei Temperaturen < 200 °C (Gl. 2.25). Hierzu ist ein weiterer Reaktor mit einem

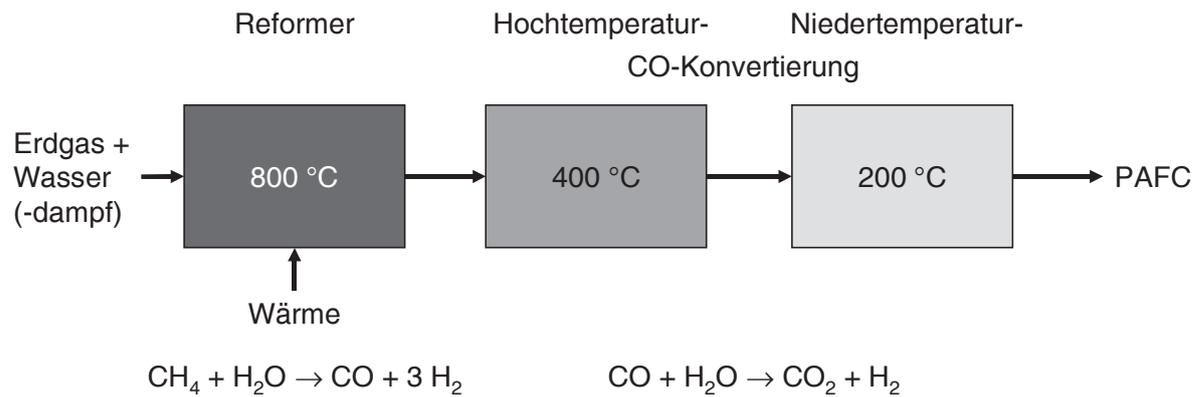


Bild 2.65.: Erdgasaufbereitung für die PAFC. Für den Einsatz in der PAFC muss das Erdgas bei hohen Temperaturen unter Zufuhr von thermischer Energie reformiert werden. In nachgeschalteten Reaktoren muss der CO-Gehalt auf ein akzeptables Maß ($<5\%$) herabgesetzt werden. Das aufbereitete Brenngas kann dann in der PAFC elektrochemisch umgesetzt werden. [34]

Katalysator mit hoher CO-Selektivität notwendig.



Ein Forschungsschwerpunkt bei der PEMFC ist die Entwicklung CO-toleranter Anoden. Alternativ wird auch versucht, die CO-Oxidation in der Zelle zu integrieren. Damit wäre man in der Lage, die PEMFC mit höherem CO-Gehalt im Brenngas zu betreiben und eventuell auf die selektive CO-Oxidation zu verzichten. Da der Wasserhaushalt in der Polymermembran entscheidend für ihre Leistungsfähigkeit ist und ein Austrocknen zu einem irreversiblen Versagen der Zelle führt, müssen Oxidations- und Brenngas mit einer definierten Menge Wasser befeuchtet werden. Dies erfordert bei der PEMFC, selbst beim Betrieb mit reinem Wasserstoff, zusätzliche Systemkomponenten für die Brenngasaufbereitung und die Entwicklung einer entsprechenden Sensorik.

Im Falle der AFC fällt die letztgenannte Komponente weg, dafür werden weitere für die CO_2 -Entfernung aus dem Brenngas und der Luft sowie für die Elektrolytregenerierung notwendig.

2.5.5. Systemtechnik

Bei konventionellen Elektrofahrzeugen wird die elektrische Energie extern in einem Kraftwerk erzeugt und dann an Bord in einer Batterie zwischengespeichert. Hohe Kosten, geringe Energie- und Leistungsdichten, lange Aufladezeiten der Batterien und schlechter elektrischer Wirkungsgrad auf dem langen Weg vom Kraftwerk über die Batterie zum Antrieb sind Probleme, die bisher nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten.

In Bild 2.66 sind die Energieinhalte verschiedener Kraftstoffe zusammengestellt. Benzin hat den größten Energieinhalt pro Volumen und nach Wasserstoff den größten Energieinhalt pro Gewicht. Mit benzingetriebenen Verbrennungsmotoren ist es daher relativ einfach, hohe Leistungsdichten zu erreichen. Im Vergleich zu Benzin ist der Energieinhalt der Blei-Säure-Batterie sehr gering. Das Volumen einer Blei-Batterie mit dem Energieinhalt einer Tankfüllung Benzin wäre über 150-mal so groß: 7860 l. Auch mit Hochleistungsbatterien lassen sich die Werte von flüssigen Kraftstoffen bei weitem nicht erreichen (vergleiche Kap. 3.1). Daher können in Elektrofahrzeugen nur moderate Antriebsleistungen bei geringer Reichweite installiert werden.

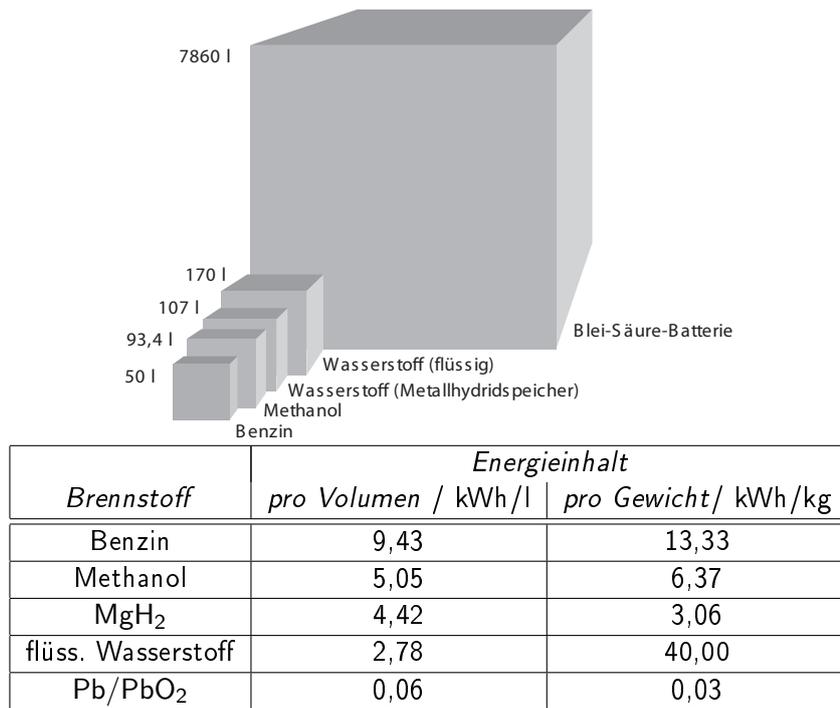


Bild 2.66.: Energieinhalte verschiedener Kraftstoffe, Vergleichswert: eine Tankfüllung Benzin

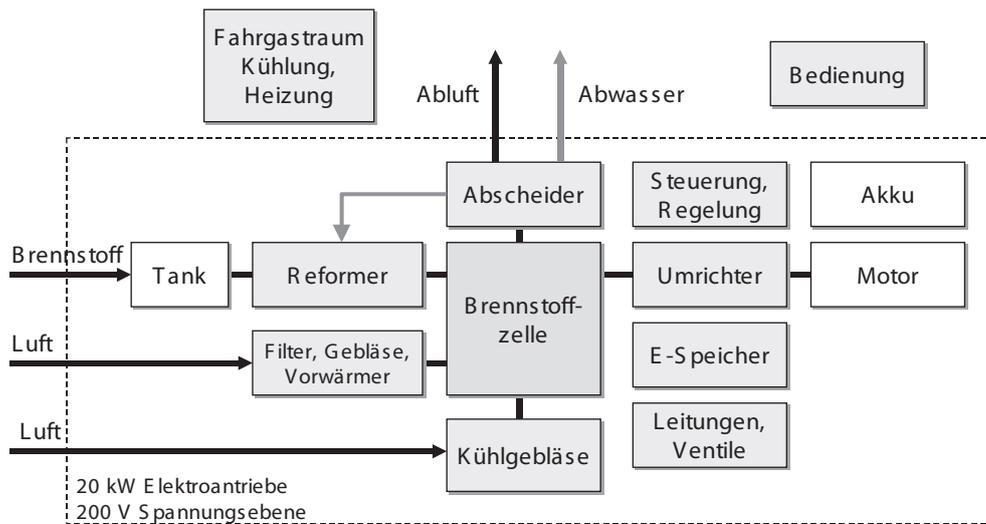


Bild 2.67.: PEM-Brennstoffzellen-Antrieb

Ziel ist es also, ein Verfahren zu finden, das ohne Zwischenspeicherung auskommt, das also den elektrischen Strom an Bord und je nach Bedarf erzeugt. Ideal geeignet für diesen Zweck erscheinen Brennstoffzellen.

Die PEMFC ist aufgrund ihrer niedrigen Betriebstemperatur und einfachen Handhabbarkeit unter den Brennstoffzellentypen als elektrische Energiequelle in Fahrzeugen besonders gut geeignet. Die Kosten für einen Fahrzeugantrieb, der ein Massenprodukt ist, haben dabei einen hohen Stellenwert. Spezifisches Volumen und Masse sind ebenfalls wichtige Verkaufsargumente, da die Leistungsdichte des seit über 100 Jahren ständig weiterentwickelten Verbrennungsmotors inzwischen Werte von über 1 kW/kg erreicht hat. Ziel der PEMFC-Entwicklung ist daher ein Brennstoffzellensystem, das bei den Kosten und den Energie- und Leistungswerten mit dem Verbrennungsmotor konkurrieren kann.

In Bild 2.67 ist schematisch der Aufbau eines PEMFC-Systems für elektrische Antriebe gezeigt. Das Bild zeigt die hohe Zahl von Nebenaggregaten, die für den Betrieb nötig sind. Für den Einsatz im Auto muss das System auf minimalen Raumbedarf hin optimiert werden. Im NECAR von Daimler wurde die Antriebstechnik innerhalb von drei Jahren so stark verkleinert, dass der Antrieb mit Brennstoffzelle, Methanolreformer, Elektromotor und Peripherie in einem Modell der A-Klasse Platz findet.

Als Brennstoff besitzt Methanol einige Vorteile gegenüber Wasserstoff. Es ist unter Umgebungsbedingungen ein flüssiger Treibstoff und kann drucklos mit einem herkömmlichen Tanksystem gespeichert werden. Damit entfallen großvolumige Wasserstofftanks. Methanol ist ebenso leicht zu tanken wie Benzin oder Diesel. Damit kann die vorhandene Infrastruktur der Tankstellen weiter genutzt werden. Mit einer Tankfüllung hat das NECAR 3 bei einem Gewicht von 1800 kg eine Reichweite von 400 km, im NECAR 5 konnte das Gewicht auf 1,45 t reduziert werden.

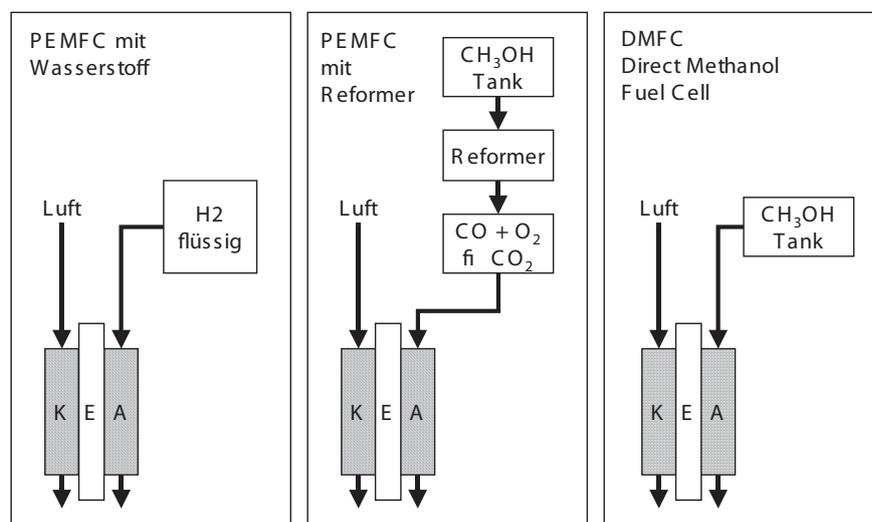


Bild 2.68.: Verschiedene Antriebskonzepte mit PEMFC als Energiequelle

Im NECAR 5 wird aus Methanol nach dem Prinzip der Wasserdampf-Reformierung „on-board“ Wasserstoff erzeugt. Die Wasserstoff-Erzeugung während der Fahrt und die Unterbringung dieses Systems in dem nur 3,57 m langen Mercedes-Modell war ein wichtiger Meilenstein bei der Entwicklung von PEMFC-Systemen für Fahrzeugantriebe. Die Methanol-Reformierung basiert auf Eigenentwicklungen von Daimler, bei denen es sowohl um die Verkleinerung des Systems als auch um dessen Leistungssteigerung und die Dynamisierung des Prozessablaufs ging. Das Ergebnis ist eine kompakte Anlage, die im Unterboden der A-Klasse Platz findet und den Wasserstoff im „Online“-Verfahren in die Brennstoffzellen einspritzt. Die Wasserstoff-Erzeugung läuft bei einer Temperatur von etwa 280 Grad Celsius ab: Methanol (CH_3OH) und Wasser (H_2O) verdampfen zu Wasserstoff (H), Kohlendioxid (CO_2) und Kohlenmonoxid (CO). Nach der CO-Oxidation in einem Katalysator gelangt das gereinigte Gas an die Anode der Brennstoffzellen. (Bild 2.68 Mitte) Aufgrund des hohen Gasaufbereitungsaufwandes und des daraus resultierenden niedrigeren Wirkungsgrades wird trotz der Vorteile, die Methanol gegenüber Wasserstoff besitzt, in der neuesten Entwicklung von Daimler, dem „f-cell“, wieder Wasserstoff als Brennstoff bevorzugt. In diesem Fahrzeug wird komprimierter Wasserstoff in neu-entwickelten Speichern gelagert, so dass das Fahrzeug die gleiche Reichweite besitzt wie der NECAR 3. In den Bussen „NEBUS“ und Citaro ist die Platzbeschränkung weniger entscheidend, es kann daher reiner Wasserstoff in Drucktanks mitgeführt werden. Damit erreicht der Bus eine Reichweite

Tatsächlich läuft die anodische Teilreaktion nicht so einfach ab, wie es die Gleichung vermuten lässt. Sie setzt sich zusammen aus mehreren Schritten möglicher Parallel- und Folgereaktionen, deren Zwischenprodukte zu einer deutlichen Abnahme der katalytischen Aktivität der Elektroden führen und damit die Reaktion stark verlangsamen können. Die genaue Natur der verschiedenen Reaktionsmechanismen ist Gegenstand grundlegender Untersuchungen und wird hier nicht näher behandelt. Das Ziel der Entwicklung ist, eine geeignete Kombination von Katalysatorwerkstoffen zu finden, mit der eine optimale katalytische Aktivität auch für die Zwischenprodukte der Methanolreformierung erreicht wird. Es hat sich z.B. gezeigt, dass Ruthenium für einige Teilschritte der Reaktion ein deutlich besserer Katalysator als Platin ist. Die Suche nach geeigneten Anodenmaterialien geht deshalb in die Richtung von Platin-Legierungen. Es hat sich sogar gezeigt, dass durch Zulegieren einer dritten Komponente (Zinn oder Nickel) die katalytische Aktivität der Anode gegenüber der Legierung Pt/Ru nochmals leicht verbessert werden kann.

Auf der Kathodenseite werden die gleichen Werkstoffe wie in der PEMFC eingesetzt. Ein spezifisches Problem der DMFC ist die Methanoldiffusion durch den Elektrolyten. Das Methanol wird an der Kathode vollständig umgesetzt und die Leerlaufspannung der Zelle sinkt. Daher wird nach Kathodenwerkstoffen gesucht, die eine sehr geringe Fähigkeit zur Methanoxidation besitzen.

Als Elektrolyt werden Polymere verwendet. Deren Fähigkeit zur Protonenleitung ist an einen gewissen Wassergehalt gebunden. Da Methanol und Wasser in beliebigem Verhältnis mischbar sind, zeigt jede wasserhaltige Membran proportional zur Durchlässigkeit für Wasser eine Durchlässigkeit für Methanol, was zu dem oben erwähnten Problem des Methanolverbrauchs an der Kathode führt. Das H_2O -Molekül ist dem CH_3OH -Molekül chemisch ähnlich, daher ist die Entwicklung einer Membran, die selektiv für CH_3OH undurchlässig ist, schwierig. Unter diesen Umständen verwendet man weiterhin Standard-Polymermembranen und versucht, den Brennstoffverlust durch verfahrenstechnische Maßnahmen (geeignete Wahl der Drücke an Anode und Kathode, Zuführen eines gasförmigen Wasser/Methanolgemischs bei Temperaturen um $120\text{ }^\circ\text{C}$) im Rahmen zu halten.

Beim Vergleich des elektrischen Wirkungsgrads von PEMFC mit Reformer und DMFC muss der Reformer-Wirkungsgrad in Rechnung gezogen werden. Der Unterschied in den Wirkungsgraden ist besonders dann marginal, wenn H_2 in einem mobilen Reformer (mit zwangsläufig schlechterem Wirkungsgrad als bei größeren stationären Anlagen) erzeugt wird. In den letzten

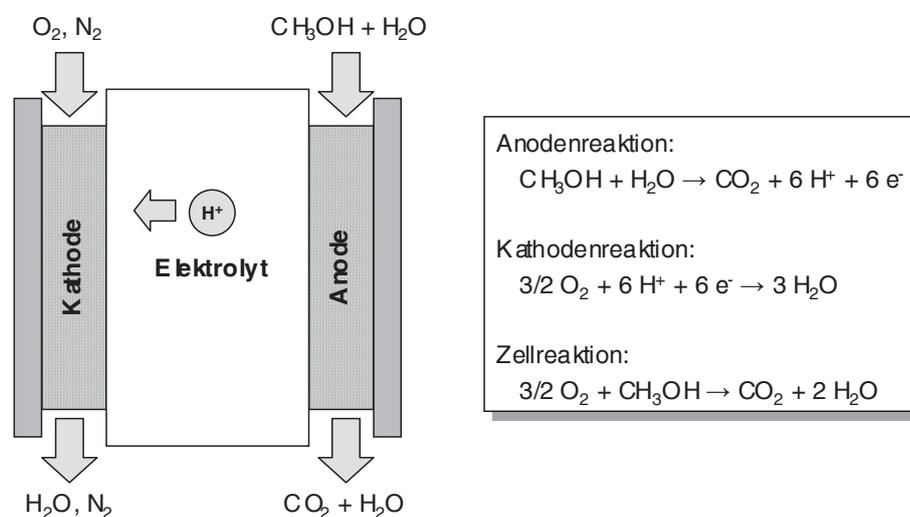


Bild 2.70.: Funktionsprinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle DMFC

Jahren wurde daher der Entwicklungsaufwand, insbesondere im Bereich portabler und mobiler DMFC-Systeme, durch eine Vielzahl von Unternehmen verstärkt. Im portablen Bereich wurden im Jahre 2004 insgesamt 7000 Brennstoffzellensysteme entwickelt. Der größte Teil davon waren DMFC-Systeme. Das erste kommerziell erhältliche DMFC-System ist das von Smart Fuel Cells entwickelte DMFC-APU-System, das sowohl in Wohnmobilen der S-Serie von Hymer als auch auf Sportbooten serienmäßig erhältlich ist. Samsung entwickelt eine DMFC zur Speisung eines Notebooks, welche eine Betriebszeit von 10 Stunden mit 100 ml Methanol ermöglicht. Eine weitere Reduktion in der Größe ist geplant, da das System in Zukunft auch in Handys eingesetzt werden soll. Auch Toshiba plant, in der nächsten Zeit ein DMFC-System für Laptops anzubieten. Die japanische Firma Yuasa (Japan) bereitet momentan den Markteintritt des portablen DMFC-Systems „YFC-100“ vor. Die maximale Leistung liegt bei 100 W bei einem Gewicht von stolzen 25 kg und den Abmessungen von 35 cm x 38 cm x 42 cm. Diese Einheit kann mit 2 Litern Methanol 8 Stunden lang Strom erzeugen. Der Preis soll bei 1 Million Yen pro Einheit liegen. Die Kostenreduktion bleibt in diesem Bereich neben der Verminderung des Methanol-Crossovers das wichtigste Ziel der Entwicklung. Es wird geschätzt, dass bei einer Fortsetzung der Entwicklungsarbeiten bis Ende des Jahrzehnts portable DMFC-Systeme zu konkurrenzfähigen Preisen erhältlich sein können.

Entwicklungsziele

In der Elektrotraktion kommt es vor allem auf geringe Kosten und hohe Leistungsdichte an. Eine Lebensdauer von 5000 h ist ausreichend, die Materialanforderung sind daher nicht sehr hoch. Dagegen ist für die transportable und dezentrale Energieversorgung hohe Lebensdauer entscheidend. Da hier die Brennstoffersparnis im Betrieb aufgrund des höheren Wirkungsgrads stärker zu Buche schlägt, können höhere Anschaffungskosten in kW pro installierter Anlagenleistung als bei der Elektrotraktion toleriert werden.

Die PEMFC hat gute Chancen, sich neben herkömmlichen Fahrzeugantrieben zu etablieren. Daimler und andere Automobilhersteller werden in einigen Jahren Fahrzeuge mit Brennstoffzellen-Antrieb in Serie produzieren. Durch technische Entwicklung werden sich Leistung und Zuverlässigkeit von PEMFC-Systemen weiter verbessern. Die PEMFC könnte so auf lange Sicht nicht nur technisch und umweltpolitisch, sondern auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten die bessere Alternative zum Verbrennungsmotor sein.

2.6. Brennstoffzellen mit flüssigem Elektrolyten

2.6.1. Grundlagen

Poröse Gasdiffusionselektroden

Die Brennstoffzellen-Reaktionen laufen in den Elektroden ab. Da die Reaktanden in der Brennstoffzelle gasförmig sind, müssen die Elektroden *porös* sein. Die Entwicklung poröser *Gasdiffusionselektroden* war ein wichtiger Durchbruch in der Technologie der Brennstoffzelle, vor allem im Hinblick auf die Erzielung hoher Leistungsdichten. Während nämlich glatte Platin-Elektroden nur Stromdichten von einigen mA/cm² liefern können, werden mit porösen Elektroden einige A/cm² ihrer (geometrischen) Oberfläche erzielt.

Die Hauptaufgabe poröser Elektroden ist die Bereitstellung großer Reaktionsflächen bei minimaler Beeinträchtigung des Gastransports. Je größer die als *Dreiphasengrenze* zwischen Gasraum, Elektrode und Elektrolyt bezeichnete Reaktionsfläche ist, desto mehr Strom kann bei einem gegebenen Polarisationsverlust insgesamt über die Grenzfläche transportiert werden. Große Oberflächen lassen sich durch Metall- oder Kohlenstoffpulver erzielen. Mit Metallen werden Oberflächen von bis zu 100 m² /g und mit Kohlenstoffen von bis zu 1000 m² /g erreicht. Die Oberflächen poröser Elektroden sind damit um mehrere Größenordnungen größer als die entsprechende geometrische Oberfläche. Um eine poröse Struktur zu erreichen, werden den Elektrodenwerkstoffen häufig Füllmittel beigemischt, die bei der Herstellung entfernt werden, so daß Hohlräume zurückbleiben. Je nachdem, ob es sich um eine Elektrode auf Kohlenstoff- oder Metallbasis handelt, sind die Oberflächen der Elektroden *hydrophob* (wasserabweisend) oder *hydrophil* (wasseraufnehmend).

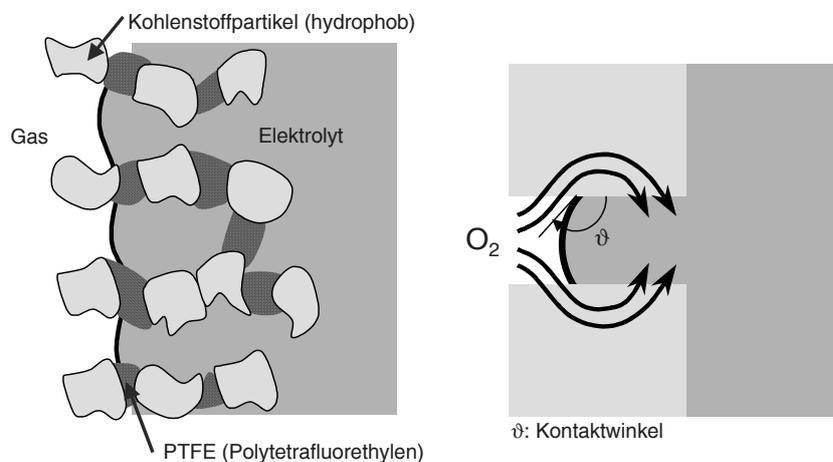
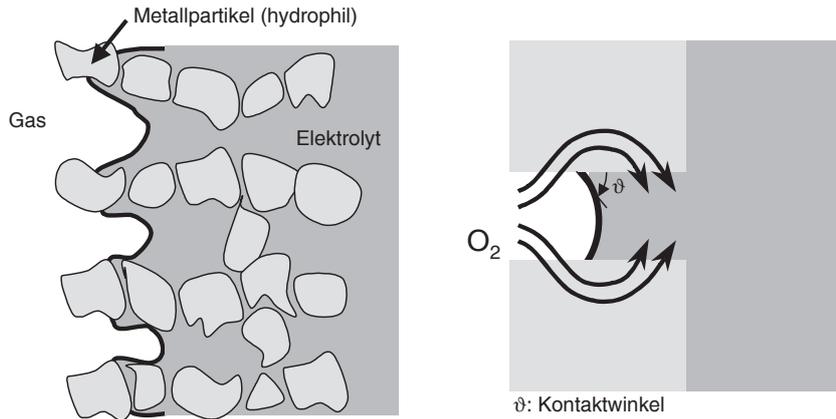


Bild 2.71.: *Hydrophobe Kohlenstoffelektrode*

Hydrophobe Elektroden bestehen aus Kohlenstoff-Partikeln, die in Kunststoffe eingebettet sind, z.B. Polytetrafluorethylen PTFE bei der PAFC (vgl. Kap. 2.6.3). Die Elektroden sind aus zwei Schichten aufgebaut: der porösen Gasdiffusionsschicht und einer dünnen, vom Elektrolyten durchtränkten Schicht. An den Berührungspunkten der Schicht läuft die Elektrodenreaktion, hier muss der Katalysator vorhanden sein. Weil die Diffusionsschicht wasserabweisend ist, kann der flüssige Elektrolyt nicht in die Schicht laufen. Die Poren werden nicht „verstopft“, sondern bleiben frei für den Gastransport Bild 2.71.

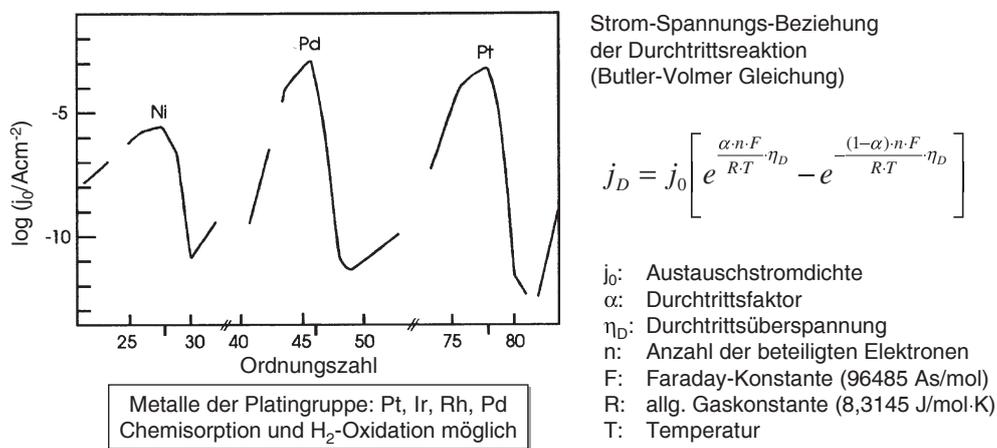
Hydrophile Elektroden enthalten Metallpulver. Die Poren werden bei diesen Elektroden von der Reaktionszone in Richtung der Diffusionsschicht größer. Deshalb halten kapillare Kräfte

Bild 2.72.: *Hydrophile Metallpulverelektrode*

den flüssigen Elektrolyten in der Reaktionsschicht zurück, selbst wenn dieser unter Druck steht. Metallelektroden sind relativ schwer, aber haben eine hohe Leitfähigkeit, was sie für den Einsatz in monopolen Stacks prädestiniert (Bild 2.72).

Elektrokatalyse

Ein katalytischer Vorgang ist die Beschleunigung einer chemischen Reaktion durch einen Stoff, der bei der Reaktion nicht verbraucht wird. Der Katalysator ist bei Brennstoffzellen in den Elektroden enthalten, bei Brennstoffzellen mit flüssigem Elektrolyten kann auch der Elektrolyt einen Einfluss haben, z.B. wirken manchen Katalysatoren in saurem oder alkalischem Elektrolyt unterschiedlich. In einer mehrstufigen elektrochemischen Reaktion, in der Ladungstransport-

Bild 2.73.: *Austauschstromdichte bei Metallen*

vorgänge auftreten, bestimmen vor allem die chemischen Reaktionen die Geschwindigkeit der Reaktion, da sie üblicherweise die langsamsten sind. Eine solche Reaktion ist beispielsweise die Dissoziation von H₂:



Langsame Reaktionen entsprechen geringen Stromdichten. Die „Butler-Volmer-Gleichung“ (Bild 2.73) stellt einen Zusammenhang her zwischen dem Polarisationsverlust η und der Stromdichte über eine Grenzfläche. j_0 ist die Austauschstromdichte, sie ist charakteristisch für die Geschwindigkeit der jeweiligen elektrochemischen Reaktion. Um bei kleinem j_0 hohe Stromdichten

ten zu erzielen, müssen hohe Polarisierungen η in Kauf genommen werden. Dabei ist α , der sog. Durchtrittsfaktor, ein Maß dafür, wie stark die entsprechende Reaktion durch das Vorhandensein einer Polarisierung η beschleunigt wird. Bild 2.73 links zeigt den Logarithmus von j_0 für verschiedene Metalle. Die wirksamsten Katalysatoren ihrer jeweiligen Gruppe sind demnach Nickel, Palladium und Platin. Die physikalischen Ursachen dafür sind die charakteristischen Eigenschaften der äußeren Elektronenhülle dieser Metalle.

2.6.2. Alkalische Brennstoffzelle AFC

Die Zellreaktionen in der alkalischen Brennstoffzelle lauten:

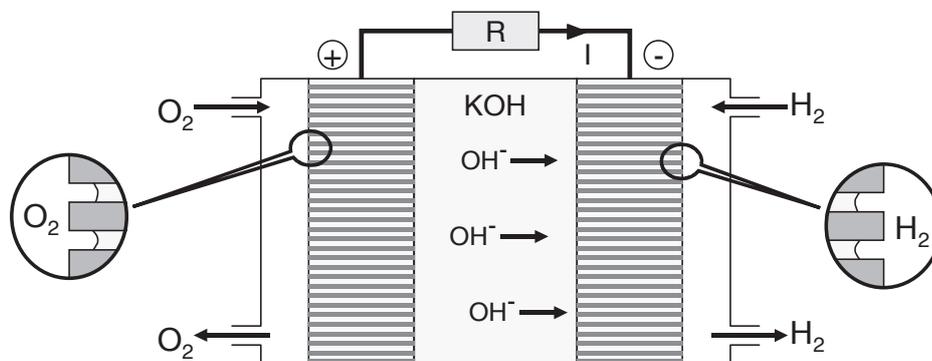
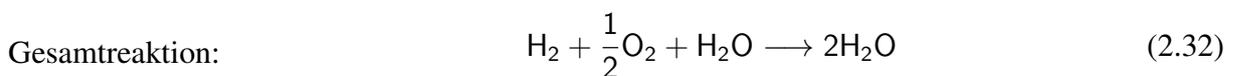
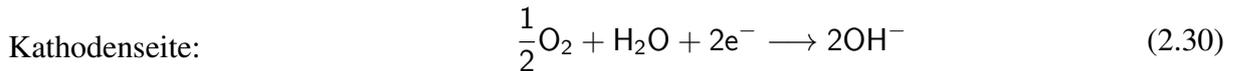


Bild 2.74.: Funktionsprinzip der Alkalischen Brennstoffzelle AFC

Bild 2.74 zeigt schematisch den Aufbau der Alkalischen Brennstoffzelle. Der Wasserstoff gelangt durch die Poren der Anode zur Reaktionszone, wo der flüssige Elektrolyt (Kalilauge KOH) ansteht (Drücke von einigen bar). Am Platinkatalysator wird der Wasserstoff adsorbiert, in Protonen dissoziiert und im Elektrolyten gelöst. Die Protonen bilden mit den Hydroxyl-Ionen OH^-

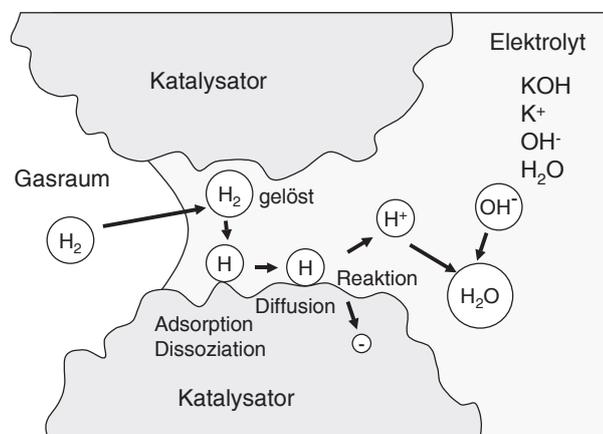


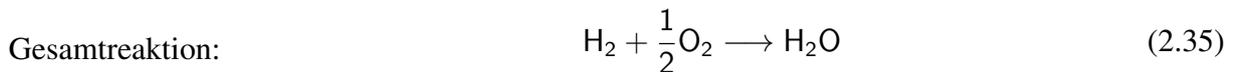
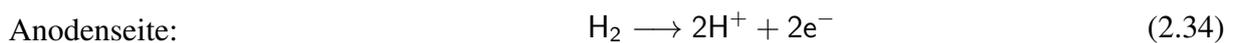
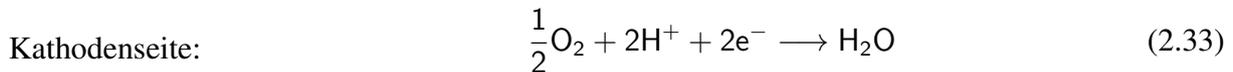
Bild 2.75.: Brennstoffzellenreaktion an der Dreiphasengrenze Gas-Elektrode-Elektrolyt der AFC

Wasser, die Kalilauge wird also verdünnt. Dabei werden zwei Elektronen frei. Die Hydroxyl-Ionen werden ihrerseits bei der Kathodenreaktion freigesetzt, bei der aus $\frac{1}{2}\text{O}_2$ mit Wasser 2OH^- gebildet werden, unter Aufnahme zweier Elektronen aus dem äußeren Stromkreis und ebenfalls unter der katalytischen Wirkung von Platin. Bild 2.75 zeigt den Ablauf der Anodenreaktion in der Alkalischen Brennstoffzelle.

2.6.3. Phosphorsäure-Brennstoffzelle PAFC

Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle PAFC steht von allen Zelltypen der Kommerzialisierung derzeit am nächsten. Die Zelle verarbeitet gereinigtes Erdgas oder Kohlegas. Obwohl die Sauerstoffreduktion in sauren Elektrolyten langsamer abläuft als in alkalischen, lohnt sich der Einsatz von Phosphorsäure H_3PO_4 als Elektrolyt: H_3PO_4 besitzt die höchste chemische, thermische und elektrochemische Stabilität inorganischer Säuren und kann bei Temperaturen bis $200\text{ }^\circ\text{C}$ eingesetzt werden. Die Säure ist in einer porösen Struktur zwischen den Elektroden fixiert. Die für die PAFC verwendeten Materialien wie Kohlenstoff, Siliziumkarbid und Polytetrafluorethylen (PTFE) sind leicht zu verarbeiten und seit Beginn der Brennstoffzellenentwicklung bekannt.

Die Zellreaktionen in der Phosphorsäure-Brennstoffzelle lauten:



Die Protonen gelangen durch die Phosphorsäure von der Anode zur Kathode und reagieren dort zu Wasser.

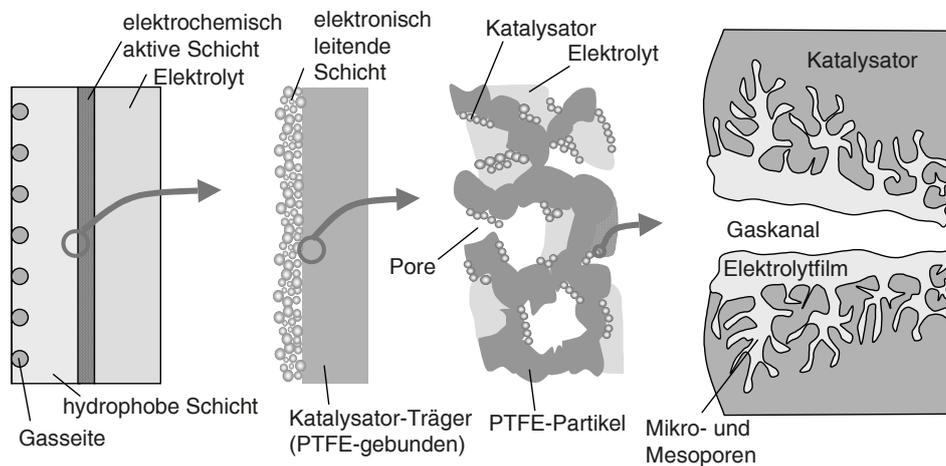


Bild 2.76.: Gasdiffusions-Elektrode der PAFC [27]

Anode und Kathode sind identisch aufgebaut und als hydrophobe Gasdiffusionselektroden konzipiert. Bild 2.76 zeigt den Aufbau einer solchen Elektrode. Als Träger dient poröses Graphit, das auf eine PTFE-Schicht aufgetragen ist. Katalytisch aktiviert wird die Elektrode mit feinsten Platin-Partikeln (Durchmesser $\leq 1\text{ nm}$). Die Katalysatoren sind von einem dünnen Elektrolytfilm benetzt.

Ein grundsätzliches Problem der PAFC-Technologie ist, dass das Graphit unter Betriebsbedingungen thermodynamisch instabil ist. Das Graphit wird unter dem Einfluss des elektrischen

Potentials an der Kathode zu CO_2 oxidiert und somit im Betrieb der Zelle „verbraucht“. In der Praxis sind diese Effekte jedoch meist zu tolerieren, da die Reaktion sehr langsam abläuft. Dennoch ist die Lebensdauer der Kathode der entscheidende Punkt in der PAFC-Entwicklung, in einer Untersuchung zeigte sich, dass nach 40000 h Betriebsdauer der Graphitgehalt der Kathode auf 20 % des Anfangswerts gesunken war. Daher wird nach stabileren Werkstoffen gesucht.

Systemtechnik

Die PAFC setzt den Wasserstoff elektrochemisch um. Wie bei den anderen Brennstoffzellentypen auch, wird der Wasserstoff kurz- bis mittelfristig vorwiegend aus Kohlenwasserstoffen, vor allem Erdgas, erzeugt. Es ist also bei PAFC-Systemen, ähnlich wie bei PEMFC-Systemen, eine komplexe Gasaufbereitungseinheit nötig. Da die PAFC aber CO-Gehalte von bis zu 1% verträgt, ist eine CO-Feinreinigung nicht nötig. Bild 2.77 zeigt das Fließbild einer 200 kW-Anlage von Toshiba IFFC, die in eine Kläranlage in Köln-Rodenkirchen eingebunden ist. Das bei der Schlammfäulung entstehende Klärgas enthält bis zu 65% Methan, der Rest ist größtenteils Kohlendioxid. Verunreinigungen, wie Siloxane, Halogene und Partikel, die die katalytischen und elektrochemischen Prozesse in der Anlage behindern würden, müssen vorher entfernt werden. Die Anlage besitzt einen elektrischen Wirkungsgrad von 40% und kann so rund 50% des Stromverbrauchs der Kläranlage decken. Mit der Abwärme werden Büroräume und Faulbehälter beheizt. Der Gesamtwirkungsgrad der Anlage liegt bei 85%.

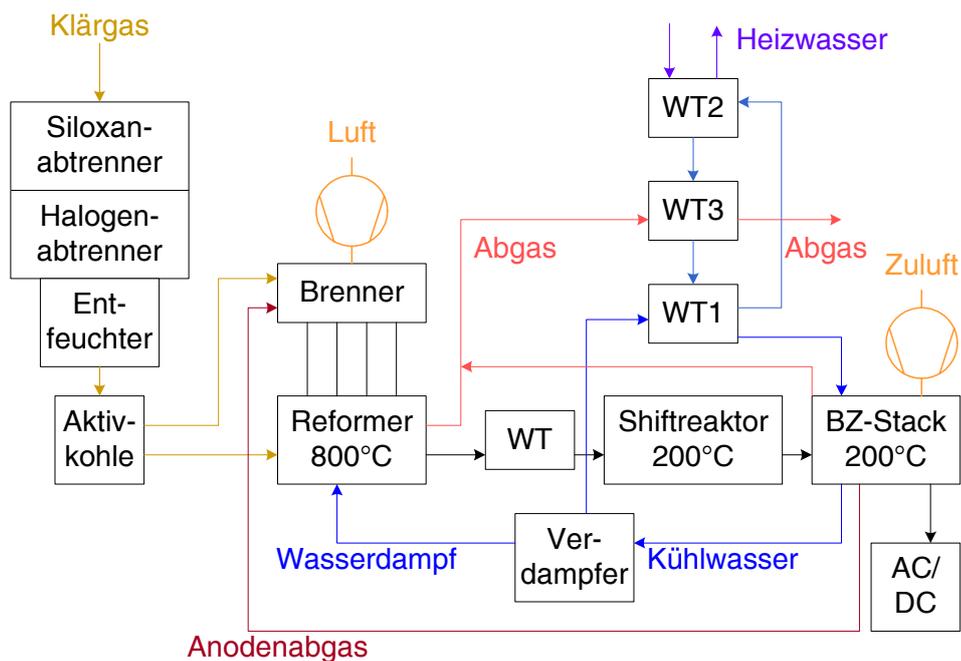


Bild 2.77.: Fließbild der 200 kW Anlage von Toshiba IFFC (ehemals ONSI) in einer Kläranlage in Köln-Rodenkirchen [42]

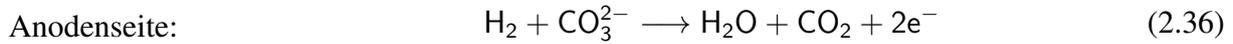
2.6.4. Schmelzkarbonatbrennstoffzelle MCFC

Funktionsprinzip

Die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle MCFC gehört wie die SOFC zu den Hochtemperaturzellen. Die Betriebstemperatur liegt zwischen 600 und 650 °C. Die Temperaturen reichen aus, um

verschiedene kohlenwasserstoffhaltige Brenngase intern zu reformieren, d.h. in CO_2 und H_2 aufzuspalten. Externe Aggregate entfallen. Andererseits liegt die Temperatur deutlich unter derjenigen der SOFC, was zum einen viele Materialprobleme entschärft, zum anderen einen höheren thermodynamischen Wirkungsgrad als bei der SOFC mit sich bringt. Zudem kann die anfallende Abwärme in nachgeschalteten Dampfturbinen genutzt werden, was einen elektrischen Nettowirkungsgrad von bis zu 60 % ermöglicht (siehe auch Kap. 2.3.1).

Die Zellreaktionen in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle lauten:



Der *Elektrolyt* besteht aus einem Gemisch aus Lithium-, Kalium-, und/oder Natriumkarbonat (Li_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3), die in eine keramische, poröse Matrix aus LiAl_2O_3 eingelagert sind. Die Karbonate sind bei Raumtemperatur fest, im Betrieb müssen sie vollständig geschmolzen sein, damit in der Schmelze enthaltene Karbonat-Ionen CO_3^{2-} als Ladungsträger von der Kathode zur Anode gelangen können. Sie geben dort zwei Elektronen ab. Gleichzeitig wird der an der Anode vorbeiströmende Wasserstoff zu Wasser umgesetzt. Dabei bildet sich gasförmiges CO_2 , das zusammen mit Luftsauerstoff zur Kathode geführt wird. Dort nimmt es zwei Elektronen und ein Sauerstoffatom auf und bildet ein neues Karbonat-Ion CO_3^{2-} . Die *Kathode* der MFCF besteht aus Nickeloxid (Dicke einige 100 μm). Bei der Herstellung wird eine poröse Nickelpaste auf den Elektrolyten aufgebracht. Das Ni oxidiert im Zellbetrieb zu NiO und geht teilweise mit dem Li des Elektrolyten in Lösung. Ein Problem dabei ist, dass gelöste Ni-Ionen in Richtung Anode diffundieren und einen elektronischen Kurzschluss produzieren können. Durch die Elektrolytzusammensetzung kann die Ni-Löslichkeit in einem gewissen Rahmen gesteuert werden. Die *Anode* besteht aus metallischem Nickel mit einer durchschnittlichen Dicke von 500 μm und hoher Porosität. Die Einzelzellen werden über metallische Interkonnektoren zu einem *bipolaren Stack* zusammengefügt.

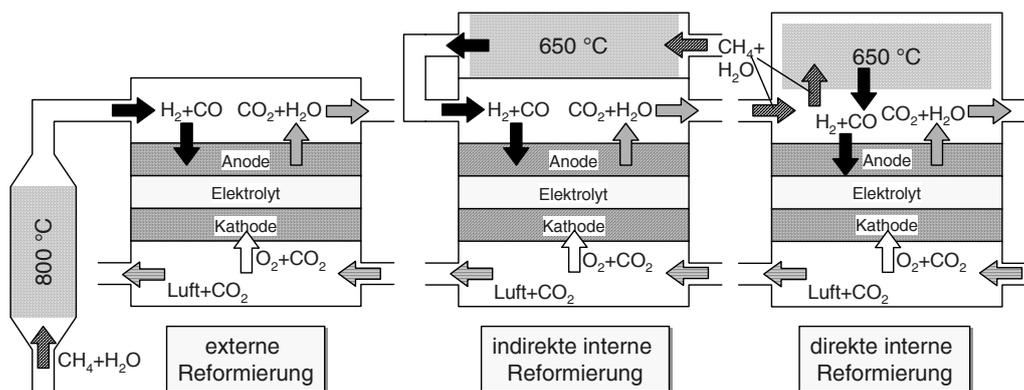
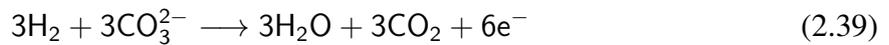
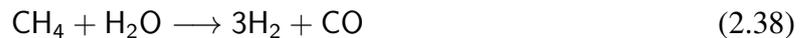


Bild 2.78.: Methanreformierung

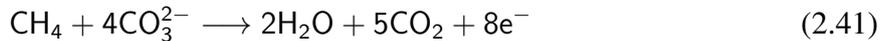
Interne Gasreformierung

Bild 2.78 zeigt verschiedene Möglichkeiten der Gasreformierung für die MFCF. Bei herkömmlichen MFCFs wird das Gas wie bei der PAFC *extern reformiert*: Ein Gemisch aus kohlenwasserstoffhaltigem Gas und Wasserdampf wird durch einen Katalysator geführt. Es bilden sich Kohlenoxide und Wasserstoff. Das H_2 -angereicherte Gasgemisch gelangt anschließend in die Anode.

Bei der *internen Reformierung* befindet sich der Katalysator im Anodengasraum oder einer der Anode direkt vorgeschalteten Kammer. Dort laufen die folgenden Reaktionen ab:



Die Gesamtreaktion ist:



Der Wasserstoff wird in der Anodenreaktion umgesetzt, während der anfallende Wasserdampf wieder an der Reformierungsreaktion teilnimmt. Durch die interne Reformierung kann der Wasserdampf direkt genutzt werden, man erzielt auf diese Weise eine höhere Umwandlungsrate als bei der externen Reformierung.

Der entscheidende Punkt bei diesem Konzept ist die Frage, ob die Umwandlungsreaktion bei den relativ niedrigen Temperaturen ausreichend schnell abläuft. Externe Reformer arbeiten bei 800 - 900 °C, Methan wird dann zu etwa 95 - 99 % umgesetzt. Bei 650 °C wird Methan nur noch zu 85 % umgesetzt. Bei interner Reformierung und hoher Brenngasausnutzung (viel Wasserdampf vorhanden) können jedoch Umwandlungsraten von nahezu 100 % erreicht werden. Neben Methan und Erdgas können auch andere Brennstoffe wie z.B. Methanol umgesetzt werden. Ein weiterer Vorteil der internen Reformierung ist, dass die für die Reformierungsenergie benötigte Wärme nicht eigens zugeführt werden muss (z.B. durch Nachverbrennung des Anodenabgases), sondern direkt aus der Verlustwärme der Anodenreaktion bezogen werden kann.

Systemtechnik

Wie bei allen Brennstoffzellentypen ist für den Betrieb eines MCFC-Systems eine komplexe Peripherie aus chemischer Verfahrenstechnik, Elektrik und Mechanik notwendig: Kompressoren und Gebläse, Rohrleitungen, Gasreinigung, Nachbrenner, ggf. externer Gasreformer, Wechslerichter sowie eine Steuerungseinheit. Man schätzt, dass etwa 70 % der Anlagenkosten durch diese Peripherie verursacht werden. Selbst bei Massenfertigung der Brennstoffzellen würde das System unter diesen Voraussetzungen nicht konkurrenzfähig zu herkömmlichen Systemen werden.

Bei der MTU in Friedrichshafen wird im Rahmen eines Entwicklungs-Konsortiums daher ein alternatives Konzept verfolgt. Das sog. *Hot Module* besteht aus nur noch drei Baublöcken, durch eine „Eintopf-Konstruktion“ entfallen eine Reihe von separaten Zuleitungen, statt vier „Gashauben“ ist nur eine nötig. Das Hot Module selbst ist eine metallische Röhre, indem sich der eigentliche Stack befindet. Vorgeschaltet ist eine Gasaufbereitungseinheit. Hierzu gehören Druckminderer, Entschwefler, Flow Controller, HumiHEX (Humidifying Heat Exchanger) und Vorreformer. Der HumiHEX erhitzt den verwendeten Brennstoff mit Hilfe der Kathodenabgase und befeuchtet das entschwefelte Gas mit voll entsalztem Wasser bis zu einem Gas-Dampf-Verhältnis von 2:1. Danach werden kleine Mengen Methan und die höheren Kohlenwasserstoffe vorreformiert, die restliche Reformierreaktion findet direkt intern statt (DIR). Der vertikal angeordnete Stack dichtet sich durch die Schwerkraft selbst ab. Dadurch kann auf aufwendige Verrohrungen und Abdichtungen verzichtet werden. Das Brennstoffzellenmodul ist ein thermisch isolierter Kessel. Er birgt einen elektrischen Startheizer und zwei Umwälzgebläse in sich. Gasverteiler führen den Brennstoff den Anoden zu, während in einer Mischkammer

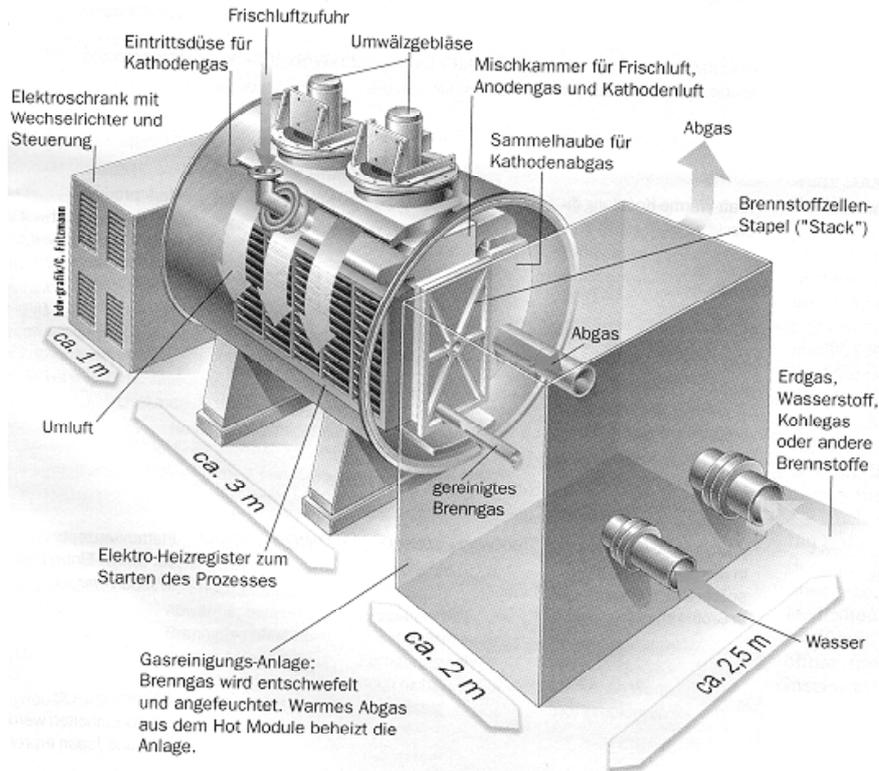


Bild 2.79.: Das „Hot Module“ Systemkonzept, Quelle: MTU

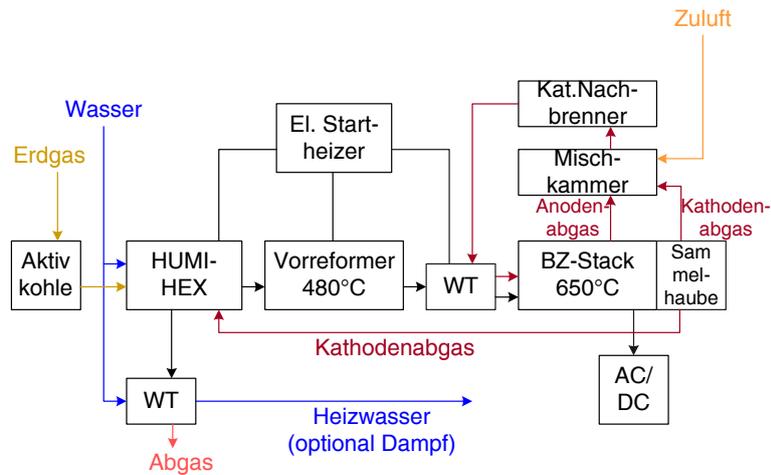


Bild 2.80.: Fließbild der 300-kW-Anlage von MTU, Quelle:[42]

Anodenabgase, Frischluft und Reste der Kathodenabluft zusammenströmen und in einem katalytischen Brenner zu Kathodengas oxidiert werden. Ein großer Teil der Kathodenabluft wird in einer Sammelhaube zurückgehalten und dem HumiHEX als Hitzelieferant zugeführt, um danach mittels Wärmetauscher Warmwasser oder Prozessdampf zu bereiten [42]. Die Steuerelektronik und der Wechselrichter befinden sich in einer weiteren Einheit. Die komplette Anlage mit einer elektrischen Leistung von 300 kW passt mit 2,50 m Breite und 9 m Länge in einen Übersee-Container und kann problemlos auf Lastwagen transportiert werden. Die Entwickler hoffen, durch das abgespeckte Design spezifische Kosten von 1650 EUR/kW erreichen zu können.

3. Batterien

3.1. Geschichte und Entwicklung von Batterien

Argumente für den Ausbau der Elektromobilität sind die notwendige Reduzierung des Ausstoßes von Kohlendioxid (CO₂) und die zur Neige gehenden Vorräte an fossilen Treibstoffen.

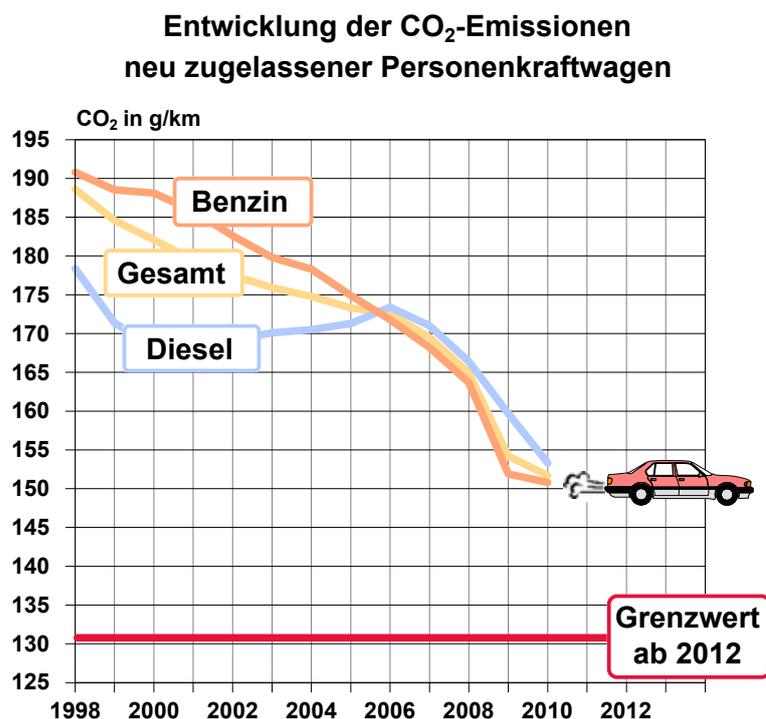


Bild 3.1.: CO₂-Ausstoß bei Neuwagen von 1998 - 2010 [10]

Seit 1998 konnte der durchschnittliche CO₂-Ausstoß der Neuwagen-Flotte durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren deutlich verringert werden (siehe Abb. 3.1). Dieser Trend wird sich auch in den nächsten Jahren fortsetzen. Für die zukünftig strengeren EU-Vorgaben für den CO₂-Ausstoß von 130 g/km wird diese Weiterentwicklung allerdings nicht ausreichend sein. Die Grenze von 130 g/km wird bis zum Jahr 2015 schrittweise für einen immer größer werdenden Teil aller PKW gelten, bis 2015 müssen alle Neuwagen den Grenzwert einhalten [10]. Im Jahr 2020 wird der Grenzwert sogar noch einmal auf 95 g/km herabgesetzt. Für eine Erfüllung dieser Vorgaben ist die Integration von Elektrofahrzeugen in die Fahrzeugflotte der Hersteller unumgänglich. Elektrofahrzeuge werden hierbei als *zero emission vehicles* eingestuft und mit einem CO₂-Ausstoß von 0 g/km in die Berechnung einbezogen. Für eine reale Senkung des CO₂-Ausstoßes durch Elektrofahrzeuge ist eine Gewinnung der dafür nötigen Energie aus regenerativen Energiequellen unerlässlich. Legt man den deutschen Energiemix 2010 zugrunde, erzeugt beispielsweise ein Smart Fortwo *electric drive* im „Neuen Europäischen Fahrzyklus“ 68 g/km CO₂ [58]. Auch für die restlichen Emissionen gelten für Neuwagen von Jahr zu Jahr strengere Richtlinien, die eine Senkung des Verbrauchs und eine aufwändigere

Betriebsart	Komponenten (g/km)	EU-Richtlinien					
		Euro 1 Seit 1992/93 Serie	Euro 2 ab 1996/97 Serie	Euro 3 ab 2000/01 Serie	Euro 4 ab 2005/06	Euro 5 Ab 2009/11	Euro 6 ab 2014/15
Otto (Benzin)	CO	3,16	2,2	2,3	1,0	1,0	1,0
	CH	1,13 (CH+NO _x)	0,5 (CH+NO _x)	0,2	0,1	0,1	0,1
	NO _x			0,15	0,08	0,06	0,06
Diesel	CO	3,16	1,0	0,64	0,50	0,50	0,50
	CH+NO _x	1,13	0,7 (0,9*)	0,56	0,30	0,23	0,17
	NO _x	-	-	0,50	0,25	0,18	0,08
	Partikelmasse	0,18	0,08 (0,1*)	0,05	0,025	0,005**	0,0045**

* PKW mit Direkteinspritzer ** auch für Ottomotoren

Bild 3.2.: Europäische Abgasgrenzwerte für neue PKWs [11]

Abgasreinigung nötig machen (siehe Abbildung 3.2).

Schon vor über 100 Jahren gab es in Konkurrenz zu den konventionell angetriebenen Fahrzeugen (entwickelt von Carl Friedrich Benz) Fahrzeuge mit Bleibatterie und Elektromotor. Um die Jahrhundertwende fuhren – vor allem in den USA – mehr Elektromobile als Verbrenner: Der Elektroantrieb war zuverlässiger, knatterte und stank nicht und musste nicht angeworfen werden. Erst als der Verbrennungsmotor auch über größere Entfernung betriebssicher und Benzin allgemein verfügbar wurde, verschwand das Elektromobil von der Bildfläche. In der nachfolgenden Tabelle sind einige Meilensteine der geschichtlichen Entwicklung des Elektroantriebs zusammengestellt (Quelle: Veba).

- 1859 Erster technisch brauchbarer Bleiakкумуляtor von Gaston Plante
- 1882 W. v. Siemens: Über Oberleitung elektrisch angetriebenes Automobil „Electromote“
- 1890 Batteriebetriebene Elektrofahrzeuge im Handel
- 1901 Oberleitungs-Bus als öffentliches Verkehrsmittel
- 1901 Beginn der allgemeinen Verbreitung von Benzin als Treibstoff
- 1930 Renaissance der Oberleitungs-Busse im öffentlichen Personennahverkehr
- 1967 Beginn der Entwicklung von Hochleistungsbatterien

Ein zweiter Boom der Elektromobilität setzte nach der Ölkrise bzw. dem Irakkrieg ein und mündete in der Vorstellung einiger Studien für Elektrofahrzeuge in den neunziger Jahren. Dabei waren auch große deutsche Hersteller wie BMW oder VW an der Entwicklung beteiligt (BMW E1, VW Golf Citystromer). Seit die schwindenden Ressourcen und der Klimawandel stärker in den Fokus der gesellschaftlichen Diskussion gerückt sind, ist auch das Thema Elektromobilität wieder auf der politischen Tagesordnung. Des Weiteren wird im Thema Elektromobilität ein wichtiger Wirtschaftsfaktor und Wachstumstreiber gesehen [12], bei dem ein weltweiter Wettbewerb um Marktanteile und Anteile in der Wertschöpfungskette entbrannt ist. Dieser Wettbewerb äußert sich in einer massiven staatlichen Förderung der entsprechenden Industrien [13]. Im Zuge dieses internationalen Wettbewerbs ist auch die Forderung der deutschen Bundesregierung nach 1 Million Elektrofahrzeuge in Deutschland bis zum Jahr 2020 zu sehen [14]. Durch sie soll, zusätzlich zur Stärkung von Entwicklung und Produktion von Elektrofahrzeugen durch Forschungsförderung, auch ein entsprechender Markt für die entwickelten Produkte geschaffen werden.

Eine Umfrage des VDE (Abbildung 3.3) bei Vertretern aus Industrie und Hochschulen zeigt,

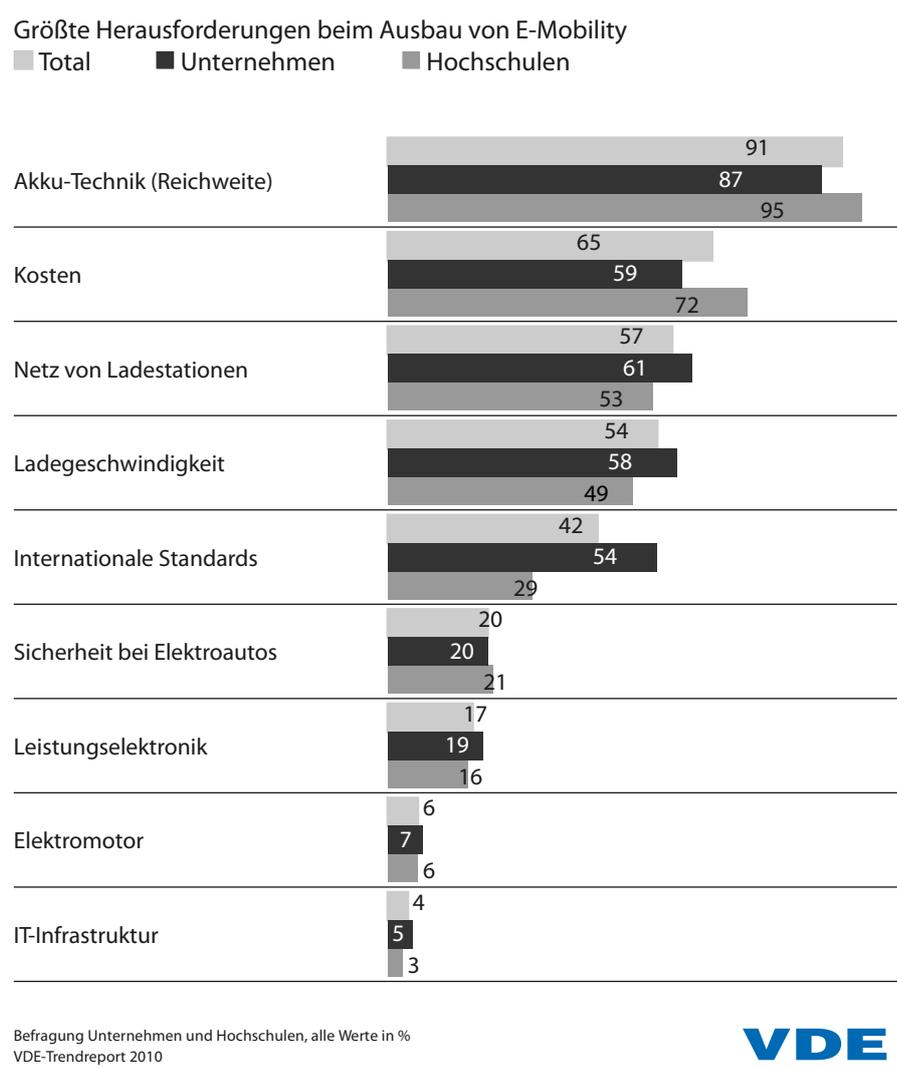


Bild 3.3.: Ergebnis einer Umfrage des VDE zum Thema der größten Herausforderungen beim Ausbau der Elektromobilität [15]

dass die Batterie als Energiespeicher die schnelle Entwicklung von Elektrofahrzeugen behindert.

Abbildung 3.4 zeigt den Vergleich der Masse und des Volumens verschiedener Energieträger für den Einsatz im PKW. Dabei zeigt sich, dass die heutige Lithium-Ionen-Technologie in ihrer Energiedichte bei weitem nicht an die Energiedichte der fossilen Energieträger heran reicht und diese höchstwahrscheinlich auch nie erreichen wird. Dies wirkt sich in den Reichweiten der heutigen Elektrofahrzeuge aus, die unter diesem Aspekt mit konventionell angetriebenen Fahrzeugen nicht konkurrenzfähig sind (Abbildung 3.5).

Die Leistungsfähigkeit von unterschiedlichen Batteriesystemen lässt sich anschaulich anhand eines Energiedichte/Leistungsdichte-Diagramms darstellen (Abbildung 3.6). Unter Leistungsdichte wird hier – analog zur Energiedichte – die auf das Gewicht der Batterie bezogene Leistung verstanden. Mit zunehmender Leistungsdichte fällt bei allen Batterietypen die praktische Energiedichte ab, dieser Effekt ist bei der Bleibatterie (Pb-Säure) am stärksten ausgeprägt. Einer Batterie kann also umso weniger Energie entnommen werden, je höher die entnommene Leistung ist. Bei häufigen Beschleunigungsvorgängen sinkt daher die Reichweite überproportional ab.

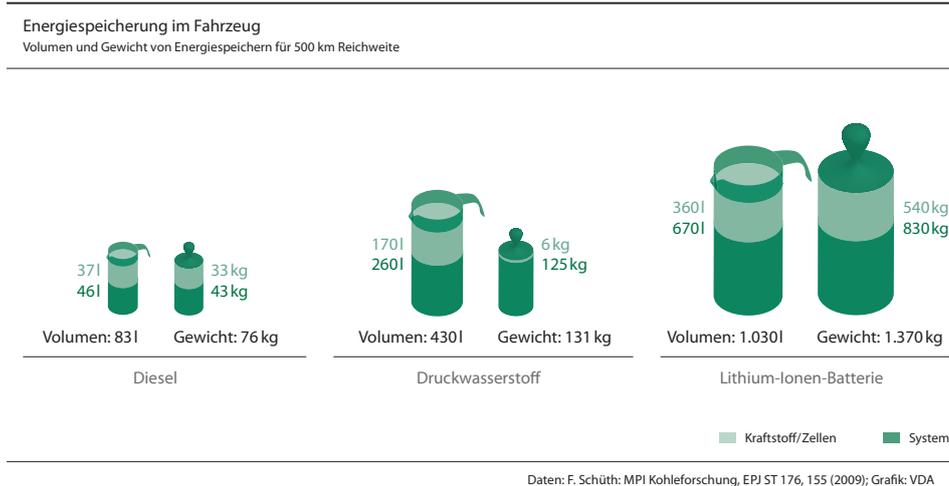


Bild 3.4.: *Volumen und Gewicht verschiedener Energiespeicher für ein Fahrzeug mit einer Reichweite von 500 km [57]*

In Abbildung 3.7 ist dem Energiedichte/Leistungsdichte-Diagramm die Reichweite und Geschwindigkeit von Elektrofahrzeugen überlagert. Nimmt man z.B. für eine konstante Geschwindigkeit von 60 km/h eine benötigte Motorleistung von 18 W/kg an, so ergibt sich bei einer gewünschten Reichweite von 160 km eine praktische Energiedichte von 50 Wh/kg. Bei Erhöhung der Geschwindigkeit auf 100 km/h wird schon eine Energiedichte von 90 Wh/kg benötigt. Der Trend zu niedrigeren Reichweiten bei höheren Geschwindigkeiten wird dadurch verdeutlicht, wobei dieser Zusammenhang im Allgemeinen auch für konventionell angetriebene Kraftfahrzeuge gilt.

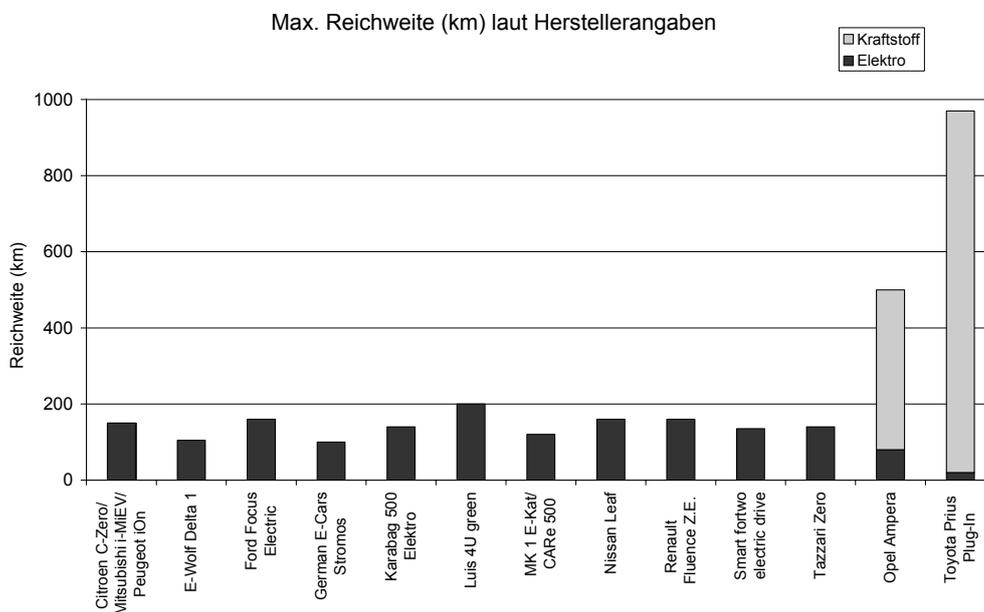


Bild 3.5.: *Maximale Reichweiten (Herstellerangaben) verschiedener aktuell erhältlicher Elektrofahrzeuge (Stand 2011) [16]*

Zur Beurteilung der Eignung einer Batterietechnologie als Energiespeicher in Elektrofahrzeugen sind außerdem viele andere Faktoren wie kalendarische und zyklische Lebensdauer, Selbstentladung oder Herstellungskosten entscheidend. In Abbildung 3.8 werden die heute verfügbaren

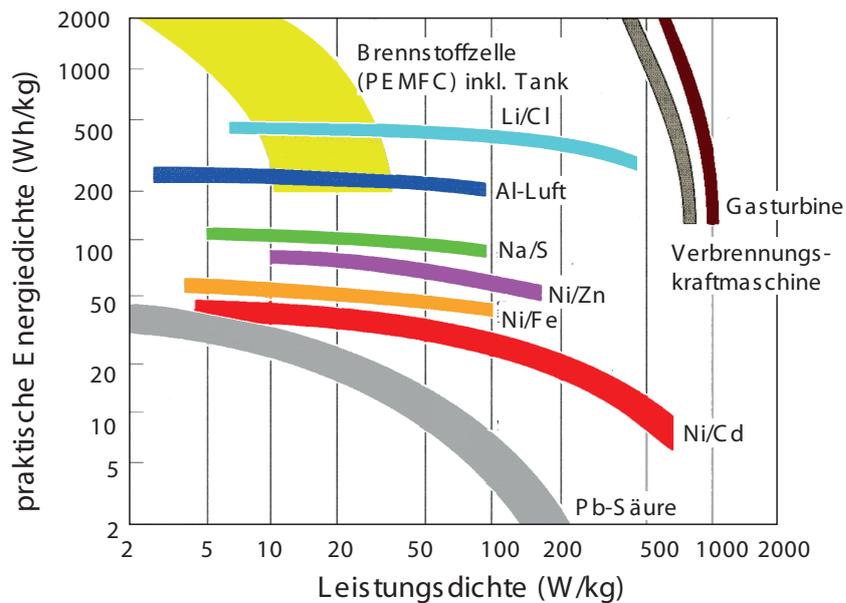


Bild 3.6.: Energiedichte/Leistungsdichte-Diagramm, Quelle: Veba

ren Batterietechnologien unter diesen Gesichtspunkten verglichen. Als Anhaltspunkt für die Verbreitung dieser Systeme im heutigen Markt ist außerdem eine Schätzung des aktuellen Marktvolumens gegeben.

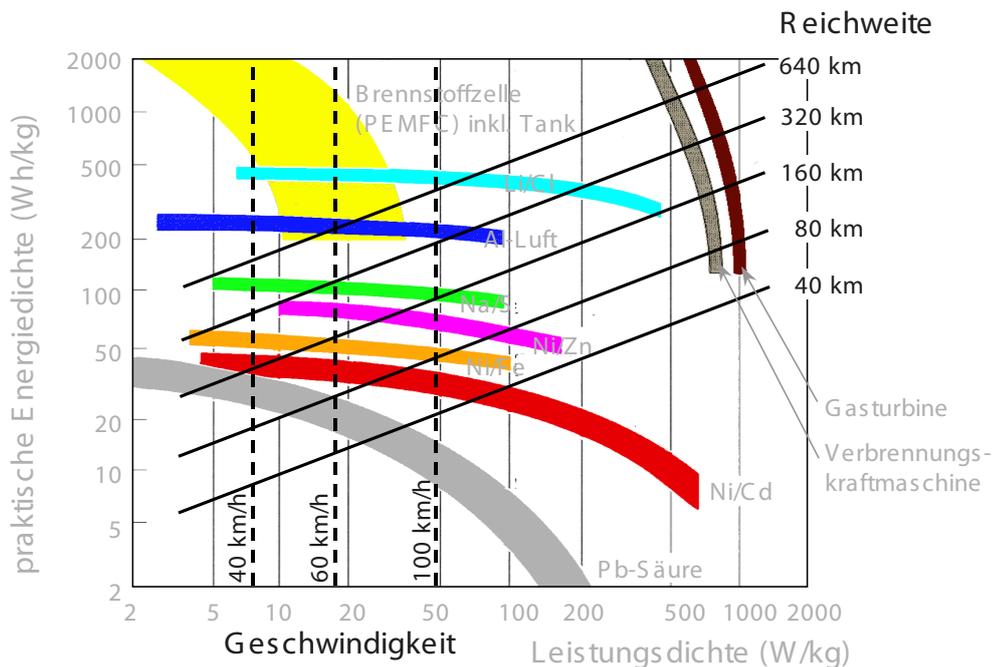


Bild 3.7.: Energiedichte/Leistungsdichte-Diagramm, Reichweite von Elektrofahrzeugen bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten, Quelle: Veba

In den folgenden Kapiteln wird zunächst auf allgemeine Kenngrößen und das Funktionsprinzip von Batterien eingegangen. Danach werden verschiedene Batterietypen im Detail diskutiert, wobei der Schwerpunkt hierbei wie in der Vorlesung auf den Lithium-Ionen-Batterien liegt. Zuletzt wird anhand des Beispiels der Lithium-Ionen-Batterie die Messtechnik und Modellierung von Batterien erläutert.

Technologie	1: Blei-Säure (Starter-batterie)	2: Blei-Säure (Industrie-batterie)	3: NiCd	4: NiMH	5: Li-Ion portabel	6: Li-Ion mobil	7: NaS	8: NaNiCl	9: Redox-Flow
Leistung	kW	kW – MW	W – kW	W – kW	W	kW	kW – MW	kW	kW – MW
Kapazität	kWh	kWh – MWh	Wh – kWh	Wh – kWh	Wh	kWh	kWh – MWh	kWh	kWh – MWh
Selbst-entladung	2 – 10 % pro Monat	2 – 10 % pro Monat	5 – 20 % pro Monat	15 – 25 % pro Monat	2 – 10 % pro Monat	< 5 % pro Monat	14 – 18 %/d (im Standby)	~ 10 %/d (im Standby)	??
Spez. Energie (Zelle)	25 – 45 Wh/kg	20 -35 Wh/kg	30 – 50 Wh/kg	50 – 80 Wh/kg	150 – 200 Wh/kg	90 – 160 Wh/kg	100 – 120 Wh/kg	80 – 100 Wh/kg	25 – 50 Wh/kg
Energiedichte	80 - 100 Wh/l	80 - 90 Wh/l	50 – 200 Wh/l	150 – 200 Wh/l	200 – 550 Wh/l	500 – 1.000 Wh/l	125 – 150 Wh/l	100 – 150 Wh/l	~ 90 Wh/l
Leistungsdichte	100 W/kg	100 W/kg	600 W/kg	600-1000 W/kg	600 – 700 W/kg	1300 - 3000 W/kg	90-110 W/kg	90-170 W/kg	70-90 W/kg
Zykleneffizienz	75 – 80 %	75 – 80 %	60 – 80 %	70 %	80 - 90 %	90 - 95 %	90 % (Wandler) 75 % (System)	80 – 90 %	75 – 80 %
max. Zyklenzahl	1.500 Zyklen (10 % DOD)	1.200 Zyklen (80 % DOD)	2.000 Zyklen (80% DOD)	1.000 Zyklen (80% DOD)	500 Zyklen (80 % DOD)	5.000 Vollzyklen	4.500 Zyklen (90 % DOD)	1.500 Zyklen (80 % DOD)	13.000 Zyklen (??% DOD)
Kalendarische Lebensdauer	3- 5 Jahre	5 – 15 Jahre	5 - 15 Jahre	< 5 Jahre	4- 5 Jahre	10 -15 Jahre	6 – 15 Jahre	8 – 10 Jahre	15 Jahre
Verkaufspreis (System)	50 – 100 €/kWh	100 – 250 €/kWh	250 – 500 €/kWh	180 – 220 €/kWh	220 – 300 €/kWh	300 – 1800 €/kWh	240 – 290 €/kWh	500 €/kWh	250 – 400 €/kWh
Marktvolumen weltweit (US-\$)	2005: 18 Mrd.		2008: 800 Mio.	2008: 800 Mio.	2008: 9 Mrd.	2008: 1,5 Mrd.	< 100 Mio.	k.A.	< 10 Mio.

Bild 3.8.: Technische und ökonomische Parameter von elektrochemischen Energiespeichern [52]

3.2. Funktionsprinzip

Ebenso wie Brennstoffzellen gehören Traktionsbatterien zu den galvanischen Elementen, in denen durch die elektrochemische Oxidation und Reduktion zweier räumlich getrennter Reaktanden elektrische Energie in chemische Energie umgesetzt wird.

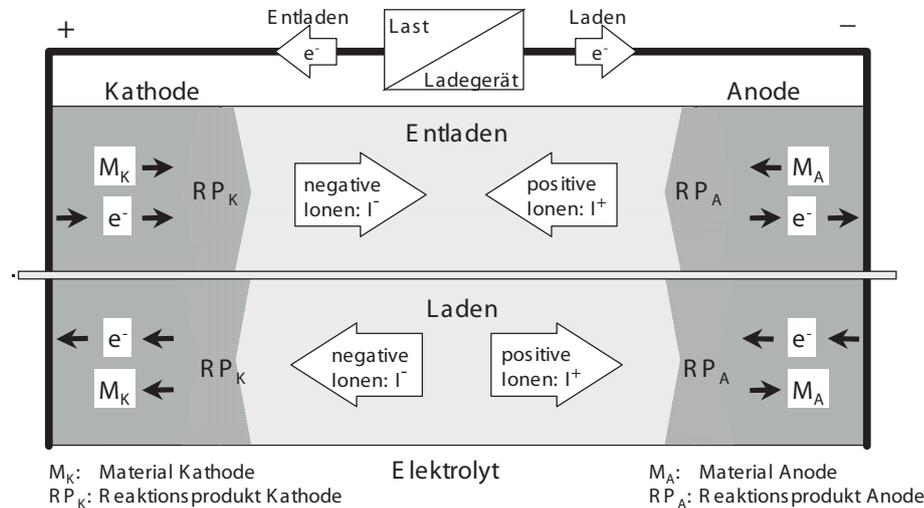


Bild 3.9.: Aufbau und Funktionsprinzip einer Batterie

Der prinzipielle Aufbau und das Funktionsprinzip einer Batterie sind in Bild 3.9 skizziert. Wie bei der Brennstoffzelle werden Kathode und Anode durch einen im Idealfall rein ionenleitenden Elektrolyten getrennt. Bei der Entladung werden in der negativen Elektrode (Anode) an der Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt Elektronen frei, die über einen äußeren Stromkreis zur Kathode fließen und dabei elektrische Arbeit verrichten. Zur Erhaltung der Ladungsneutralität fließt die äquivalente Menge von Ionen (positiv oder negativ: I^+ bzw. I^-) durch den Elektrolyten. Bei manchen Batterietypen nimmt der Elektrolyt auch an der Reaktion teil und wird somit zum Teil an den Elektroden verbraucht. Das Anodenmaterial wird oxidiert und verbleibt als Reaktionsprodukt in der Zelle. An der positiven Elektrode (Kathode) wird analog das Kathodenmaterial zum Reaktionsprodukt reduziert. Beim Laden laufen die Vorgänge durch die Einprägung eines Elektronenstroms in umgekehrter Richtung ab, d.h. die Reaktionsprodukte werden wieder in ihren Ausgangszustand versetzt.

In Tabelle 3.1 sind für verschiedene Batterietypen die eingesetzten Elektroden- und Elektrolytwerkstoffe sowie die stattfindenden Reaktionsgleichungen angegeben. Die Zellreaktion beschreibt die elektrochemische Reaktion, deren Gleichgewicht je nach Betriebszustand der Batterie (Laden oder Entladen) nach links oder rechts verschoben ist.

Tabelle 3.1.: Wesentliche Materialien und Reaktionsgleichungen der unterschiedlichen Batterietypen

Bleibatterie

<i>Betriebstemperatur</i>	Umgebungstemperatur
<i>Reaktion Anode (E)</i>	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H} + +2\text{e}^-$
<i>Anodenmaterial</i>	Pb
<i>Reaktion Kathode (E)</i>	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H} + +2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
<i>Kathodenmaterial</i>	PbO_2
<i>Elektrolyt</i>	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$
<i>Gesamtreaktion</i>	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

NiCd-Batterie

<i>Betriebstemperatur</i>	Umgebungstemperatur
<i>Reaktion Anode (E)</i>	$\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$
<i>Anodenmaterial</i>	Cd
<i>Reaktion Kathode (E)</i>	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$
<i>Kathodenmaterial</i>	NiOOH
<i>Elektrolyt</i>	$\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Gesamtreaktion</i>	$\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cd}(\text{OH})_2 + 2\text{Ni}(\text{OH})_2$

NiMH-Batterie

<i>Betriebstemperatur</i>	Umgebungstemperatur
<i>Reaktion Anode (E)</i>	$\text{MH}_x + \text{OH}^- \rightarrow \text{MH}_{x-1} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$
<i>Anodenmaterial</i>	MH_x , (z.B. AB_2 -Legierung: Nickel, Titan, Vanadium und Zirkon)
<i>Reaktion Kathode (E)</i>	$\text{NiOOH} + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$
<i>Kathodenmaterial</i>	NiOOH
<i>Elektrolyt</i>	$\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}$
<i>Gesamtreaktion</i>	$\text{MH}_x + \text{NiOOH} \rightarrow \text{MH}_{x-1} + \text{Ni}(\text{OH})_2$

Na/S-Batterie

<i>Betriebstemperatur</i>	ca. 340 °C
<i>Reaktion Anode (E)</i>	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$
<i>Anodenmaterial</i>	Na (flüssig)
<i>Reaktion Kathode (E)</i>	$2\text{Na}^+ + \text{e}^- + 3\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$
<i>Kathodenmaterial</i>	S (flüssig) in einem Kohlenfasergerüst
<i>Elektrolyt</i>	$\beta - \text{Al}_2\text{O}_3$ (fest)
<i>Gesamtreaktion</i>	$2\text{Na} + 3\text{S} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_3$

NaNiCl₂-Batterie

<i>Betriebstemperatur</i>	270 - 350°C
<i>Reaktion Anode (E)</i>	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$
<i>Anodenmaterial</i>	Na (flüssig)
<i>Reaktion Kathode (E)</i>	$\text{NiCl}_2 + \text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + \text{NaCl}$
<i>Kathodenmaterial</i>	NiCl_2 (Pulver) in poröser Nickelstruktur
<i>Elektrolyt</i>	$\text{Beta-Al}_2\text{O}_3$ (fest) + NaAlCl_4 (flüssig)
<i>Gesamtreaktion</i>	$2\text{Na} + \text{NiCl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Ni}$

Lithium-Ionen Batterie

<i>Betriebstemperatur</i>	Umgebungstemperatur
<i>Reaktion Anode (E)</i>	z.B. $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^-$
<i>Anodenmaterial</i>	Amorpher Kohlenstoff, Graphit (C_6), $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$, Lithiummetall, Lithiumlegierungen
<i>Reaktion Kathode (E)</i>	z.B. $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$
<i>Kathodenmaterial</i>	LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , NMC
<i>Elektrolyt</i>	Li-Leitsalz (LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4) in Kombination mit organischen Lösungsmitteln (EC, PC, DMC, EMC, DEC)
<i>Gesamtreaktion</i>	z.B. $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$

Wie bei der Brennstoffzelle ergibt sich die theoretische Zellspannung einer Batterie unter Standardbedingungen aus der freien Reaktionsenthalpie ΔG der Gesamtreaktion.

$$U_0^s = -\frac{\Delta G}{n \cdot F}$$

Im Fall der Blei-Säure-Batterie lautet die Gesamtreaktion:



Aus der dazugehörigen freien Reaktionsenthalpie ($\Delta G = -372.6 \text{ kJ/mol}$) lässt sich die theoretische Zellspannung der Blei-Säure-Batterie berechnen:

$$U_0^s = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} = \frac{372.6 \text{ kJ}}{2 \cdot 96485 \text{ As}} = 1,931 \text{ V}$$

Je nach Reaktion ist die freie Reaktionsenthalpie ΔG dabei größer oder kleiner als ΔH (d.h. $-T\Delta S$ ist größer oder kleiner null). Dieser bei Hin- und Rückreaktion entstehende „reversible Wärmeeffekt“ Q_{rev} in der Batterie sollte jedoch möglichst klein sein, in der Praxis wird er im Allgemeinen von der Jouleschen Wärme Q_{Joule} überdeckt.

Im Betriebszustand einer Batterie herrschen im Allgemeinen keine Standardbedingungen. Das heißt, dass die Gleichgewichtsspannung von den Aktivitäten (Konzentrationen) aller beteiligten Spezies und somit vom Ladungszustand abhängt. Wie bei der Brennstoffzelle lässt sich ΔG in einen Standardterm und einen konzentrationsabhängigen Anteil zerlegen. Ändert sich der Ladezustand der Batterie, so ändern sich die Konzentrationen der Reaktionspartner und damit die Zellspannung:

$$U_0 = U_0^s + \frac{RT}{nF} \cdot \sum_i \ln [(a_i)^{j_i}]$$

Bei der Blei-Säure-Batterie führt dies zu einer linearen Spannungsabsenkung während der Entladung.

Die Arbeitsspannung der Batterie ergibt sich aus der Leerlaufspannung, verringert um die Polarisations- und ohmschen Verluste.

$$U_A = U_L - \Delta U_P - \Delta U_\Omega = U_L - R_i \cdot I$$

Dabei ist die Leerlaufspannung kleiner oder gleich der theoretischen Zellspannung: $U_L \leq U_0$. Die Polarisationsverluste ΔU_P setzen sich aus der Durchtrittspolarisation, der Konzentrationspolarisation und der Diffusionspolarisation zusammen. Die ohmschen Verluste ΔU_Ω setzen sich aus den Verlusten im Elektrolyten sowie den ohmschen Verlusten in den Elektroden und dem

Stromableiter zusammen. Die Batterieverluste werden zusammengefasst im Innenwiderstand der Batterie:

$$R_i = \frac{\Delta U_P + \Delta U_\Omega}{I}$$

Der Innenwiderstand ist im Allgemeinen nichtlinear.

Die gesamte Wärmeproduktion einer Batterie setzt sich zusammen aus der reversiblen Wärme und der Jouleschen Wärme:

$$Q_{\text{gesamt}} = Q_{\text{rev}} + Q_{\text{Joule}} = \underbrace{T \Delta S \cdot \frac{I \cdot \Delta t}{nF}}_{\text{Reversible Wärme}} + \underbrace{I \cdot (U_L - U_A) \cdot \Delta t}_{\text{Joulesche Wärme}}$$

Die Joulesche Wärme ergibt sich aus dem Produkt von im Innenwiderstand umgesetzter Verlustleistung und Betriebsdauer. Die reversible Wärme Q_{rev} ist das Produkt aus der bei der Reaktion auftretenden Entropieänderung und der Reaktionstemperatur, multipliziert mit der erzeugten Menge elektrischer Ladung, die gerade proportional der umgesetzten Stoffmenge ist. Die reversible Wärme hat bei Aufladung und Entladung einer Batterie entgegengesetztes Vorzeichen, d.h. einmal nimmt die Batterie Wärme auf und einmal gibt sie Wärme ab. Dagegen ist die Joulesche Wärme nichtreversibel, d.h. sowohl bei der Auf- als auch bei der Entladung wird sie von der Batterie als Verlustwärme an die Umgebung abgegeben.

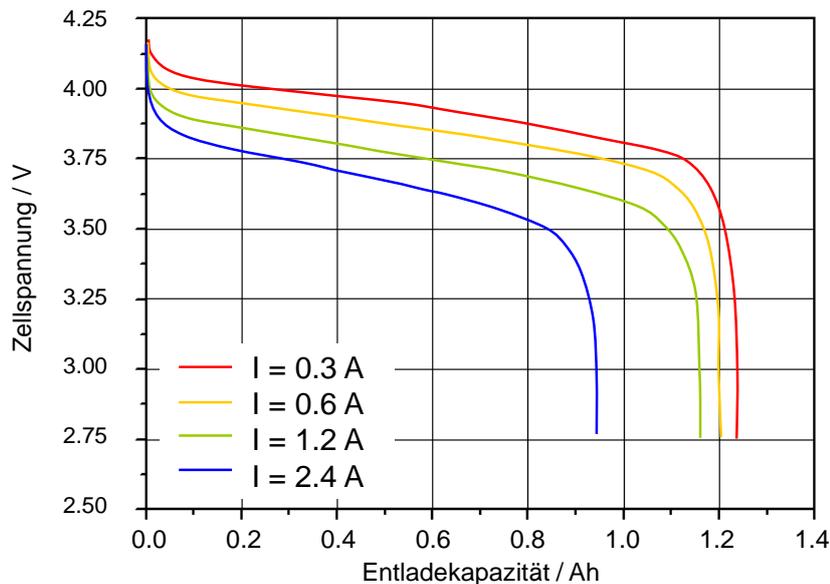


Bild 3.10.: Abhängigkeit der Entlade-Kennlinie vom Entladestrom

In Bild 3.10 sind typische Entlade-Kennlinien einer Lithium-Ionen-Zelle dargestellt. Mit dem Ladezustand (entnommene Kapazität) sinkt die theoretische Batteriespannung und damit auch die Betriebsspannung. Die ohmschen Verluste hängen nicht vom Ladezustand ab und sind für die vertikale Verschiebung der Entladekurven verantwortlich. Die Polarisationsverluste (Aktivierungs (Ladungstransfer)- und Diffusionspolarisation) hängen vom Ladezustand ab. Sie werden bei niedrigem Ladezustand in der Regel größer, was zu einem Abknicken der Entladekurve führt. Bei höheren Entladeströmen werden die Verluste größer und führen somit zu einem früheren Abknicken der Entladekennlinie. Hierbei sinkt auch die entnehmbare Kapazität.

3.3. Grundlagen/wichtige Kenngrößen

3.3.1. Kapazität

Die Nennkapazität ist die Ladungsmenge, die einer voll geladenen Batterie unter Nennbedingungen (Nennstrom I_N und Nenntemperatur T_N) mindestens entnommen werden kann. Die Nennbedingungen sind in entsprechenden Normen festgelegt [50]:

	Nennstrom	Nenntemperatur
4C Markt	1/5 C-Rate	20 °C
Starterbatterien	1/20 C-Rate	27 °C
Stationäre Batterien	1/10 C-Rate	25 °C
Antriebsbatterien	1/5 C-Rate	30 °C
Solarbatterien	1/100 C-Rate	25 °C

Die tatsächlich entnehmbare Kapazität kann von der Nennkapazität beträchtlich abweichen, abhängig von der Vorgeschichte, der Temperatur, dem Entladestrom und dem Batteriealter.

3.3.2. Spannungsgrenzen

Die Grenzen, zwischen denen sich die Spannung einer Batterie bewegen darf, werden durch die verwendeten Materialien festgelegt. Beispielsweise kann es bei hohen Zellspannungen zur Zersetzung des Elektrolyten kommen. Bei wässrigen Systemen (Blei-Säure) ist das die Elektrolyse, bei organischen Systemen (Lithium-Ionen) eine Zersetzung des Lösungsmittels. Die untere Spannungsgrenze ist durch die Potentiallage der Elektroden bestimmt. So kann bei einer Lithium-Ionen-Zelle eine geringe Zellspannung zu einer hohen Potentiallage der negativen Elektrode (Anode) führen und somit zur Korrosion des anodenseitigen Kupfer-Stromableiters.

3.3.3. Lade- / Entladeprotokolle

Das gängigste Ladeverfahren ist die Konstantstrom-Konstantspannungs-Ladung (CCCV, für *constant current constant voltage*) (siehe Abbildung 3.11). Dabei wird zunächst mit einem konstanten Strom geladen, bis die obere Spannungsgrenze erreicht ist. Anschließend wird diese obere Spannung gehalten bis ein Abschaltkriterium erreicht ist. Bei diesem Abschaltkriterium handelt es sich entweder um einen Abschaltstrom (z.B. 1/10 des Ladestroms) oder um eine festgelegte Dauer der Konstantspannungsphase (z.B. 1 Stunde).

Als definierte Entladung, zum Beispiel um die tatsächlich noch vorhandene Kapazität zu ermitteln, wird in der Regel eine Konstantstromentladung bis zum Erreichen der unteren Spannungsgrenze durchgeführt. Außerdem werden insbesondere Zellen zum Einsatz in Elektrofahrzeugen mit variablen Lastprofilen getestet, die einen standardisierten Fahrzyklus nachbilden.

In der Literatur sind noch weitere Ladeverfahren zu finden, die in der Praxis jedoch eine geringe Bedeutung haben [50].

3.3.4. C-Rate

Der Lade-/Entladestrom wird häufig in Form einer C-Rate angegeben. Die 1C-Rate entspricht dabei einem Strom, der die Nennkapazität in einer Stunde entnehmen/zuführen würde. Eine

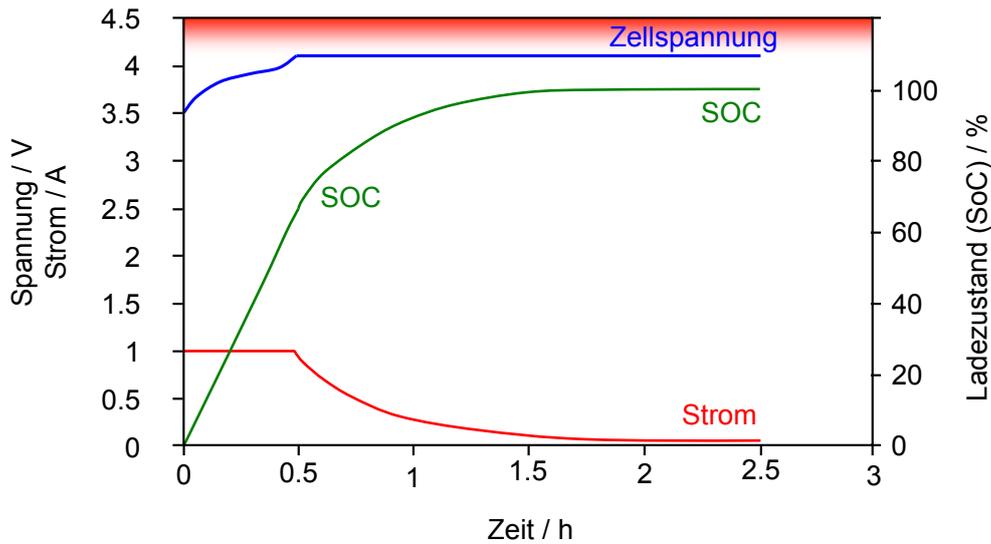


Bild 3.11.: Beispielhafte Darstellung einer Konstantstrom-Konstantspannungsladung (CCCV) mit 1 A und einer oberen Spannungsgrenze von 4,2 V

Batterie mit einer Nennkapazität von 1,8 Ah hätte demnach eine 1C-Rate von 1,8 A. Die 5C-Rate würde dann dem fünffachen Strom, also 9 A entsprechen.

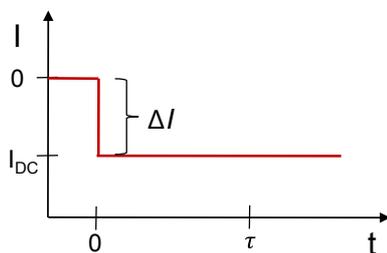
3.3.5. Innenwiderstand

Für den Innenwiderstand einer Zelle wird eine Vielzahl verschiedener Definitionen verwendet. Diese lassen sich in Gleichstrom- (DC) und Wechselstrom-Widerstände (AC) unterteilen.

Gleichstromwiderstand: Die Angabe eines 2s-Widerstands (R_{2s}) oder eines 10s-Widerstands (R_{10s}) bezieht sich auf den Widerstand, der sich aus der Höhe eines Stromsprungs ΔI und dem dazugehörigen Spannungsabfall ΔU nach der entsprechenden Zeit berechnet (siehe Abbildung 3.12):

$$R_{10s} = \frac{\Delta U_{10s}}{\Delta I}$$

Strom:



Spannung:

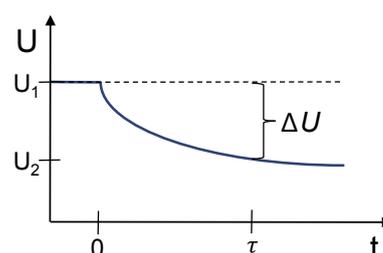


Bild 3.12.: Verlauf des Stroms und der Spannung nach einem Einschaltvorgang. Aus dem Spannungsabfall nach einer Zeit τ lässt sich der DC-Widerstand berechnen

Wechselstromwiderstand: Unter dem Wechselstromwiderstand versteht man im Allgemeinen die frequenzabhängige komplexe Impedanz:

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{|U(\omega)|}{|I(\omega)|} \cdot e^{i \cdot \Delta\varphi}$$

In den Datenblättern der Zellhersteller ist statt der vollständigen Impedanzmesskurve meist der Betrag der Impedanz bei einer Frequenz, üblicherweise 1 kHz, angegeben. Die Berechnung kann dann über die Effektivwerte erfolgen:

$$r_{AC} = \frac{U_{eff}}{I_{eff}}$$

3.3.6. Energie- / Leistungsdichte

Eine entscheidende Größe zur Bewertung von Batterien und Batteriematerialien sind die Energie- bzw. Leistungsdichte. Dabei wird zwischen masse- und volumenspezifischen Werten unterschieden.

$$w_{th,M} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{M_{mol}} \quad w_{th,V} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{V_{mol}} \quad (3.1)$$

Darin ist $n \cdot F$ die umgesetzte Ladungsmenge, U_{th} die theoretische Zellspannung und M_{mol} bzw. V_{mol} die Molmasse bzw. das Molvolumen. Bei der theoretischen Energiedichte wird die freie Reaktionsenthalpie $\Delta G = -n \cdot F \cdot U_{th}$ auf die Molmasse bzw. das Molvolumen des entsprechenden Aktivmaterials bezogen. Es wird also die spezifische Energiedichte und somit die Speicherfähigkeit einer bestimmten Elektrode oder eines bestimmten Materialsystems berechnet. Eine anwendungsorientierte Definition der Energiedichte ist die praktische Energiedichte:

$$w_{pr,M} = \frac{\text{entnehmbare elektr. Energie}}{\text{Gewicht der Batterie}} \quad w_{pr,V} = \frac{\text{entnehmbare elektr. Energie}}{\text{Volumen der Batterie}} \quad (3.2)$$

Diese berücksichtigt neben den Aktivmaterialien einer Zelle auch deren inaktive Komponenten wie beispielsweise Separator, Stromableiter, Verkabelung oder auch das Zellgehäuse. Bei Batteriepacks kann hier zusätzlich das Thermo- oder das gesamte Batteriemangement eingerechnet werden. Ein weiteres Absenken der praktischen Energiedichte ergibt sich durch ein nicht vollständiges Ausnutzen der maximalen Spannungsgrenzen von Elektrodenmaterialien und somit Elektrodenkapazitäten, um beispielsweise die Alterung der Elektroden zu verlangsamen.

Im Gegensatz zur Energiedichte gibt es für die Leistungsdichte keine feststehende Definition. Eine mögliche Berechnung der mittleren Leistungsdichte einer Batterie während eines Entladevorgangs der Dauer τ ist in Gleichung 3.3 gezeigt. Zur Bestimmung der mittleren Leistungsdichte wird hier das Integral über das Produkt aus Entladestrom und Entladespannung gezogen. Grund für die Integration ist die Ladungszustandsabhängigkeit der Arbeitsspannung, welche zu einer sinkenden Leistung während eines Entladevorgangs mit der Dauer führt. Eine weitere Definition der Leistungsdichte verwendet die Leistung der Zelle bei einem Ladungszustand (SOC) von 100%. Dabei wird bei einer vollen Zelle für eine bestimmte Zeit ein Entladepuls und die entsprechende Zellspannung gemessen und daraus die mittlere Leistung während dieser Entladung berechnet. Daraus folgt ein höherer Wert für die Leistungsdichte, da die Zellspannung im Allgemeinen bei hohen Ladungszuständen am höchsten ist. Dieses Beispiel verdeutlicht, wie wichtig eine genaue Betrachtung der angegebenen Kenngrößen von Batterien ist, um sinnvollerweise eine Vergleichbarkeit der Spezifikationen zu erhalten. Außerdem wird in Gleichung 3.3 deutlich, dass die Leistungsdichte der gemessenen Zelle vom Entladestrom abhängt. Somit lässt sich die Leistungsdichte der Zelle je nach Entladestrom unterschiedlich bestimmen. Für eine Vergleichbarkeit von praktischen Energie- und Leistungsdichten verschiedener Zellen ist daher ein genau festgelegtes Entladeprotokoll entscheidend.

$$p_m = \frac{1}{m_{Batt}\tau} \int_0^\tau U(t) \cdot I_{DC} dt = \frac{1}{m_{Batt}} \bar{U} \cdot I_{DC} \tau \quad (3.3)$$

Durch Erhöhung des Entladestroms steigt die Leistungsdichte auf Kosten der entnehmbaren Kapazität an. Diese Eigenschaft drückt sich auch im typischen Verlauf der Ragone-Diagramme für Batterien aus. Im folgenden Kapitel wird das Ragone-Diagramm erklärt und auf die Eigenschaften von Energie- und Leistungszellen eingegangen.

3.3.7. Energie- und Leistungszellen

Je nach Zielanwendung lassen sich Traktionsbatterien in zwei Zelltypen – Energiezellen und Leistungszellen – unterteilen. Energiezellen sind dabei vor allem für den Einsatz in Elektrofahrzeugen geeignet, da hier eine vollständige Entladung im Normalfall über einen längeren Zeitraum erfolgt (hohe Reichweite) und somit vor allem eine hohe Energiedichte wünschenswert ist. Für den Einsatz in Hybridfahrzeugen eignen sich vor allem Leistungszellen, die nur phasenweise für Leistungsspitzen durch Beschleunigungs- oder Rekuperationsvorgänge hohe Ströme bereitstellen oder aufnehmen müssen. Um sich den Unterschied zwischen Energie- und Leistungszellen zu verdeutlichen, empfiehlt sich die Betrachtung eines Ragone-Diagramms. Im Ragone-Diagramm wird die Leistungsdichte über der Energiedichte oder umgekehrt aufgetragen. Hierbei sind Hochenergiezellen bei den niedrigen Leistungsdichten zu finden, wohingegen Leistungszellen eine niedrige Energiedichte aufweisen.

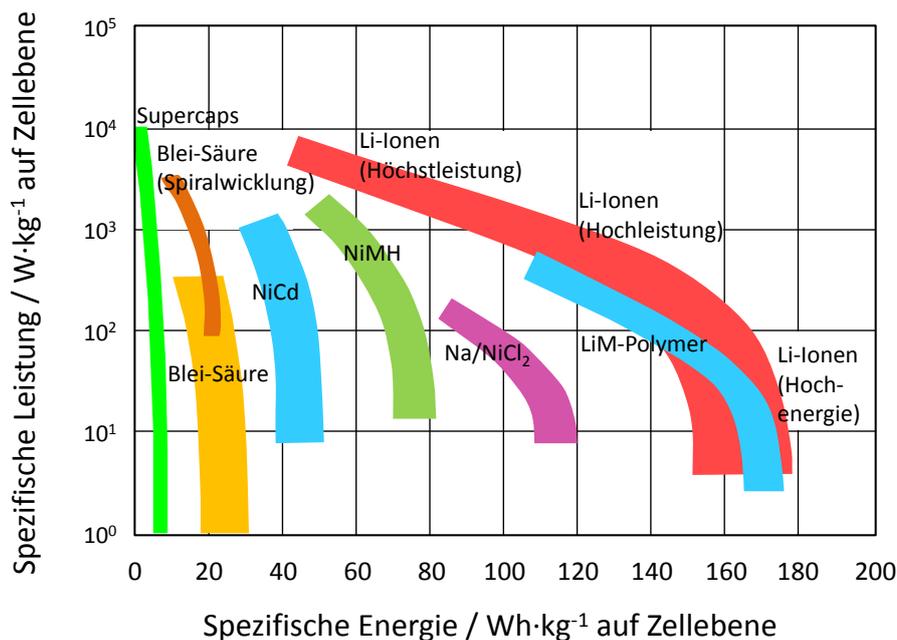


Bild 3.13.: Vergleich der Energie-/Leistungsdichten der verschiedenen Batterie-Technologien. Die Leistungswerte beziehen sich auf die Zellebene [52].

Zur Optimierung einer Zelle auf bestimmte Eigenschaften stehen verschiedene Designparameter zur Auswahl. Diese sind auf Zell- und auf Elektrodenoberfläche zu finden und werden im Folgenden am Beispiel der Lithium-Ionen-Zelle erläutert. Im Allgemeinen erfordert eine Hochenergiezelle die Auswahl eines geeigneten Materials und einen möglichst hohen Anteil von Aktivmaterial an der Gesamtmasse. Dies erfordert beim Zellentwurf:

- Aktivmaterial mit hoher spezifischer Kapazität

- Große Aktivmaterialpartikel
- Dicke Elektroden
- Geringe Porosität der Elektroden
- Geringer Leitrußanteil
- Dünner Separator
- Dünne Stromableiter

Durch diese Maßnahmen lässt sich die Energiedichte der Zellen maximieren.

Wird eine hohe Leistungsfähigkeit benötigt, ist vor allem ein niedriger Innenwiderstand erforderlich. Entsprechend wird beim Entwurf von Hochleistungszellen auf folgende Designparameter geachtet:

- Aktivmaterial mit hoher ionischer und elektronischer Leitfähigkeit
- Möglichst kleine Aktivmaterialpartikel
- Dünne Elektroden
- Hohe Porosität der Elektroden
- Hoher Leitrußanteil
- Dünner Separator
- Leistungsfähige Stromableiter

Für den Einsatz von Lithium-Ionen-Zellen in der Elektromobilität sind nicht nur die massenspezifischen Daten, sondern auch der benötigte Bauraum ein wichtiger Aspekt. Daher ist neben der Optimierung der Zellen auf geringe Masse auch die Optimierung auf möglichst geringes Volumen erforderlich. Hier spielt dann auch die Auswahl der Zellgehäuse eine wichtige Rolle. Die Vor- und Nachteile verschiedener Bauformen werden in einem gesonderten Kapitel ausgeführt.

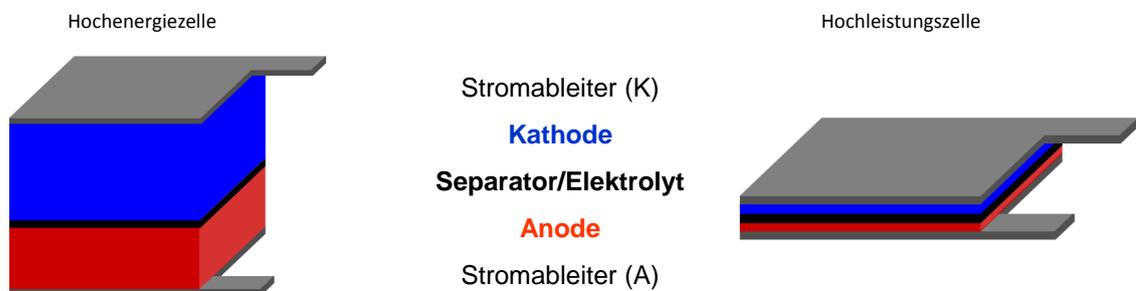


Bild 3.14.: Konzept von Energie- und Leistungszellen auf Zellebene

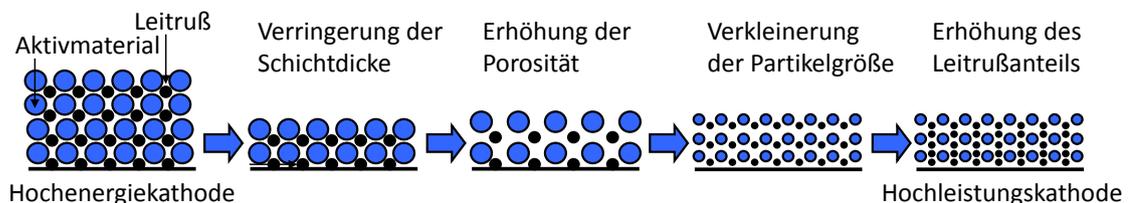


Bild 3.15.: Design von Energie- und Leistungselektroden

3.4. Batterietypen

3.4.1. Blei-Batterie

Die Bleibatterie ist zuverlässig, sicher und kostengünstig. Gemessen an den weiteren verfügbaren Batteriesystemen sind Bleibatterien technisch ausgereift. Anwendungen, die sich seit Jahrzehnten bewährt haben, sind Elektroantriebe von Gabelstaplern, Verteilerfahrzeugen und die Starterbatterie im Auto. Beim Einsatz als Energiequelle für Personenwagen erhalte man für ein Musterauto mit einem Leergewicht von 1000 kg, davon 300 kg Bleibatterien, bei Fahrt in ebenem Gelände mit 15 kW Motorleistung eine Reichweite von ca. 50 km bis 80 km. Die Reichweite würde sich bei erhöhter Antriebsleistung deutlich reduzieren, wie in Bild 3.7 (Energiedichte/Leistungsdichte) dargestellt. Für ein Elektrofahrzeug, das vergleichbare Eigenschaften wie ein PKW mit Verbrennungsmotor besitzt, ist die Bleibatterie daher nicht geeignet.

In diesem Kapitel geht es um die grundlegende Funktion und einige Besonderheiten der Bleibatterie. Die vereinfachte $U(I)$ -Kennlinie einer konventionellen Starter-Batterie kann als linear angenommen werden. Damit ergibt sich der Innenwiderstand als Quotient von Verlustspannung und Zellstrom zu $R_i = \frac{U_V}{I} = \frac{U_L - U_A}{I}$. Die maximal entnehmbare Leistung erhält man für Leistungsanpassung $R_A = R_i$ zu $P_{max} = I^2 R_i$. In unserem Beispiel ergeben sich Werte von $R_i = 10 \text{ m}\Omega$ und $P_{max} = 3,6 \text{ kW}$.

	Geladen	Entladen
Zellreaktion	$\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$	$2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Kathodenreaktion	$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \Rightarrow$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Anodenreaktion	$\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \Leftarrow$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Kathode	PbO_2	$\text{PbO}_2 + \text{PbSO}_4$
Elektrolyt	$\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$	H_2SO_4 (Konzentration sinkt)
Ionen	$\text{H}^+(\text{H}_3\text{O}^+)$	
Anode	Pb	$\text{Pb} + \text{PbSO}_4$

Tabelle 3.2.: Blei-Batterie

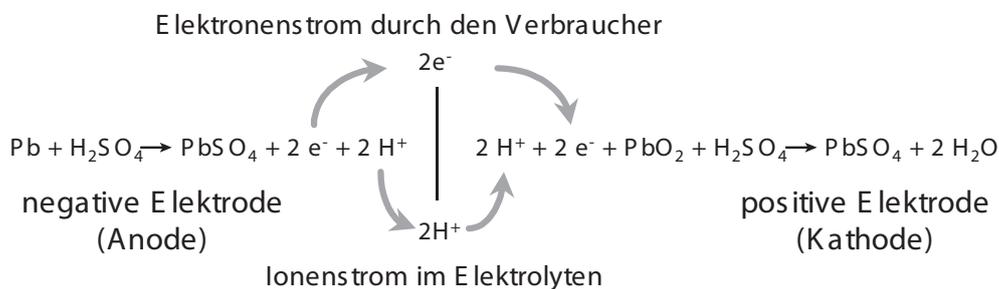
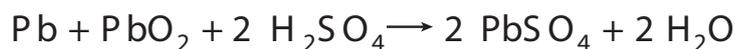


Bild 3.16.: Entladereaktion der Blei-Batterie [43]

Die in der Blei-Batterie auftretende Zellreaktion, die sich aus Kathoden- und Anodenreaktion zusammensetzt, und die Materialien für Elektroden und Elektrolyt sind in Tabelle 3.2 zusammengestellt. Bei der Entladung laufen folgende Reaktionen ab (Abbildung 3.16): der anodische Oxidationsvorgang $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ und der kathodische Reduktionsvorgang $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$. Bei der Entladung wird Schwefelsäure H_2SO_4 verbraucht, ihre Konzentration nimmt ab, und an

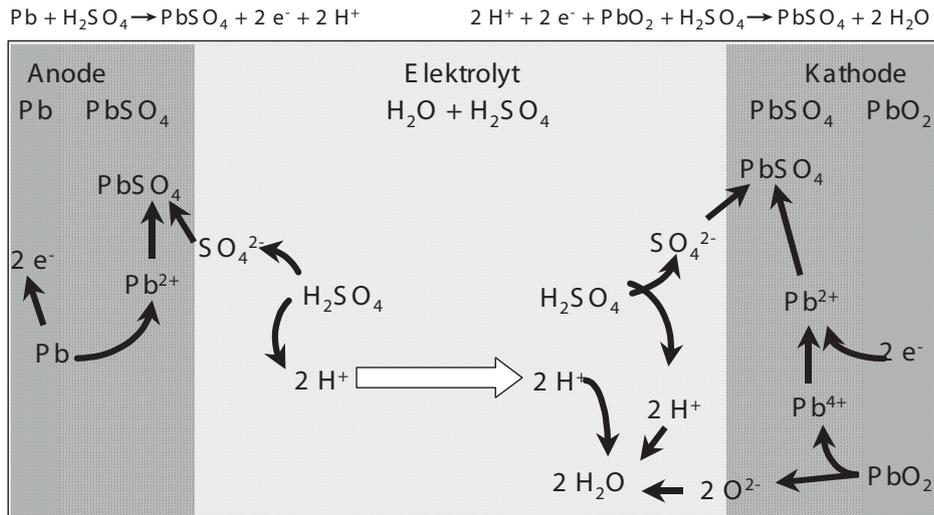


Bild 3.17.: Ablauf der Entladereaktion bei der Blei-Batterie

beiden Elektroden scheidet sich unlösliches Bleisulfat ab. Mit den sich ändernden Konzentrationen sinkt die Leerlaufspannung der Batterie beim Entladen entsprechend. Die an der Anode freiwerdenden Elektronen fließen als externer Strom zur Kathode, die H^+ -Ionen wandern durch den Elektrolyten zur Kathode.

Bild 3.17 zeigt die Entladereaktion detaillierter. Die eigentlichen Umladereaktionen sind die Oxidation von metallischem Pb an der Anode zu Pb^{2+} unter Abgabe zweier Elektronen und die Reduktion von vierwertigem Blei Pb^{4+} zu zweiwertigem Pb^{2+} . In der Blei-Batterie treten Pb^{2+} - und Pb^{4+} -Ionen jedoch nicht als freie Ionen auf, sie bilden chemische Verbindungen mit H_2SO_4 und H_2O . Die aus der Anode herausgelösten Pb^{2+} -Ionen können nur in ganz geringem Umfang im Elektrolyten gelöst sein, sie reagieren sofort mit H_2SO_4 zu nichtleitendem Bleisulfat PbSO_4 . Dabei werden 2H^+ -Ionen gebildet, die mit 2O^{2-} aus dem Bleidioxid der Kathode sowie 2H^+ aus der Schwefelsäure zu $2 \text{H}_2\text{O}$ reagieren. Die freien Pb^{4+} -Ionen nehmen zwei Elektronen aus dem äußeren Stromkreis auf und bilden mit H_2SO_4 aus dem Elektrolyten das Reaktionsprodukt Bleisulfat.

Beim Wiederaufladen der Blei-Batterie laufen die Reaktionen in umgekehrter Richtung ab. Elektrische Energie wird in chemische Energie umgewandelt. Das Bleisulfat an den Elektroden wird abgebaut, dabei bildet sich Schwefelsäure und Blei/Bleioxid, und die Säurekonzentration im Elektrolyten nimmt zu. (Abbildung 3.18)

In Tabelle 3.3 sind die Zellreaktion und die Gleichgewichtsdaten für die Blei-Batterie zusammengestellt. Die Vorzeichen der thermodynamischen Daten gelten für das Entladen. Beim Laden läuft die Reaktion in entgegengesetzter Richtung ab, die Vorzeichen der Daten kehren sich dann um.

Die in Tabelle 3.3 enthaltenen thermodynamischen Daten werden nur erreicht, wenn alle Gleichgewichte eingestellt sind, d.h. in der unbelasteten Zelle. Sobald Strom durch die Zelle fließt, wird dieses Gleichgewicht gestört, denn chemische Reaktionen laufen nur mit endlicher Geschwindigkeit ab und verursachen Konzentrationsverschiebungen an den Elektroden und andere Abweichungen vom Gleichgewicht. Die Störungen des chemischen Gleichgewichts verschlechtern die Kenndaten des Systems, die thermodynamischen Werte sind deshalb obere Grenzwerte, die im praktischen Betrieb niemals erreicht werden.

Diese kinetischen Parameter, die die Systemleistung verschlechtern, sind mit den Teilschritten der Reaktion verknüpft. So erfordert z.B. der Verbrauch von SO_4^{2-} -Ionen während der Entladung die ausreichend schnelle Nachlieferung der Ionen. Die Diffusionsgeschwindigkeit von

Reaktionsgleichung: $Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2PbSO_4 + 2H_2O$
<i>Thermodynamische Daten (bei 25 °C)</i> Reaktionsenthalpie: $\Delta H = -360 \text{ kJ/mol}$ Freie Reaktionsenthalpie: $\Delta G = -372 \text{ kJ/mol}$ Reaktionsentropie: $\Delta S = 39,5 \text{ J/(mol K)}$ Standard-Gleichgewichtsspannung: $E_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{372 \text{ kJ}}{2 \cdot 96500 \text{ As}} = 1,928 \text{ V}$
<i>pro Gewichtseinheit speicherbare Energiemenge</i> Gewicht der Ausgangsstoffe pro Formelumsatz: (207,2 + 239,2 + 2 · 97,00 + 2 · 1,008) g/mol = 642,4 g/mol umgesetzte Elektrizitätsmenge: $2 \cdot 96500 \text{ As} = 2 \cdot 26,8 \text{ Ah} = 53,6 \text{ Ah}$ speicherbare Energiemenge: $w_{th,M} = \frac{53,61 \text{ Ah} \cdot 1,928 \text{ V}}{0,6424 \text{ kg}} = 160,9 \text{ Wh/kg}$
<i>reversibler Wärmeeffekt</i> $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $T\Delta S = 11,6 \text{ kJ/mol}$ ($T = 293 \text{ K}$) $\frac{T\Delta S}{\Delta G} = -3,11 \%$ beim Entladen wird Wärme aufgenommen beim Laden wird Wärme abgegeben

Tabelle 3.3.: Zellreaktion und Gleichgewichtsdaten für die Blei-Batterie [43]

SO_4^{2-} -Ionen ist daher ein solcher kinetischer Parameter. Beim Laden ist der Einfluss von Transportvorgängen noch stärker. Die Umladung kann nur dort stattfinden, wo Elektronen verfügbar sind, daher kann sie am nichtleitenden Bleisulfat nicht ablaufen. Dieses muss vorher gelöst werden, damit Pb^{2+} -Ionen zur freien Elektrodenfläche diffundieren können. Für die Lade- und Entladereaktion gelten wegen der Abhängigkeit der kinetischen Parameter von der Reaktionsrichtung daher unterschiedliche Gesetzmäßigkeiten. Aus der Reaktionsgleichung der Bleibatterie folgt, dass pro entnommener Amperestunde etwa 8 Gramm Material umgesetzt werden.

Der Lade-/Entladeverlauf einer Blei-Batterie über der Zeit ist in Bild 3.19 dargestellt. Die Batterie wird zunächst mit konstantem Strom geladen. Daraus ergibt sich die im oberen Teil eingetragene Ladespannung. Bei Erreichen des Spannungsendwerts wird der Ladestrom langsam zurückgenommen. Für die Entladung ist gestrichelt die Gleichgewichtsspannung eingezeichnet, die der noch vorliegenden Säurekonzentration entspricht.

Die Wärmeentwicklung der Batterie setzt sich zusammen aus Joulescher Wärme und reversibler

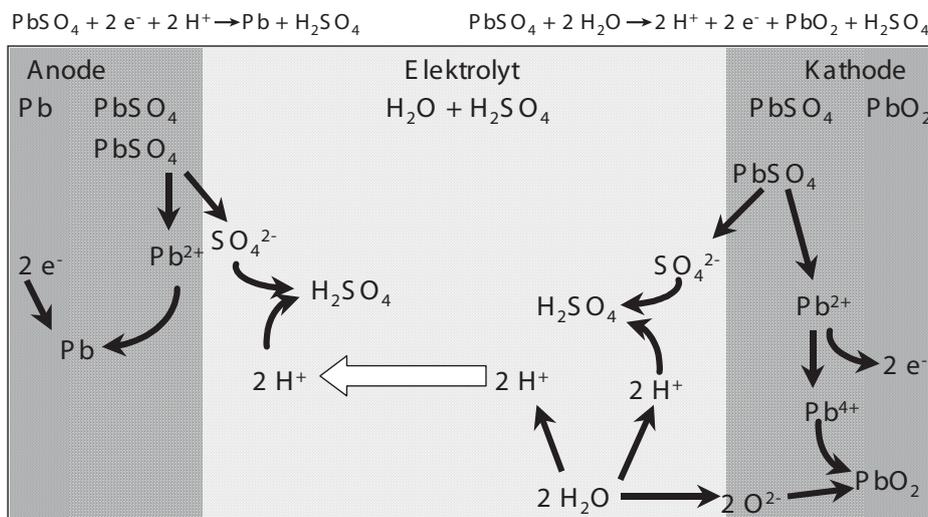


Bild 3.18.: Ablauf der Ladereaktion bei der Blei-Batterie

Wärme. Während des Ladens entsteht viel Joulesche Wärme aufgrund des hohen Ladestroms, außerdem erwärmt sich die Zelle um die dem Stoffumsatz entsprechende Menge an reversibler Wärme. Beim Entladen tritt der reversible Wärmeeffekt als negative Größe auf, er kompensiert die Joulesche Wärme zum Teil.

Die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyt bringt das Problem der Säureschichtung mit sich. Diese entsteht beim Aufladen, wobei Schwefelsäure freigesetzt wird. An den Elektroden steht daher höher konzentrierte Säure an, die aufgrund ihres größeren spezifischen Gewichts nach unten sinkt (das spezifische Gewicht von konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 ist $1,8305 \text{ g/cm}^3$, das von H_2O 1 g/cm^3 bei Raumtemperatur). Die verschiedenen Konzentrationen gleichen sich zwar durch Diffusion wieder aus, dieser Vorgang ist aber sehr langsam (einige Wochen). Erhöhte Säurekonzentration in Teilen der Batterie ist deshalb schädlich, weil dort beim Entladen verstärkt Bleisulfat entsteht, das die Aufladung verlangsamt.

Die übliche Abhilfe ist, die Batterie bei jeder Aufladung in gewissem Maß zu überladen. Dabei entsteht nach dem vollständigen Abbau des Bleisulfats gasförmiger Wasserstoff und Sauerstoff (Bild 3.20), die aufsteigenden Blasen vermischen den Elektrolyten. Dieses Verfahren hat allerdings mehrere Nachteile:

- Der Wasserverlust durch Gasbildung macht häufiges Nachfüllen der Batterie nötig.
- Belastung der Elektroden durch aufsteigendes Gas, führt zum „Abschlamm“ der Elektroden.
- Erhöhte Korrosion an der Kathode (O_2 -Bildung dort)

Alternative Maßnahmen gegen Säureschichtung sind in Bild 3.21 dargestellt. Durch Pumpen wird die Säure umgewälzt. In ein Steigrohr eingeblasene Luftblasen führen zu einer Strömung durch ein Konvektionsrohr, die unten liegende konzentriertere Säure wird so nach oben befördert und verteilt sich in der Zelle. Das Verfahren wird vor allem in U-Boot-Batterien eingesetzt. Überhaupt keine Säureschichtung kann entstehen, wenn die Säure „fixiert“ wird, entweder durch Aufsaugen in einem geeigneten Vlies oder durch Gelierung mit SiO_2 .

Obwohl die Bleibatterie nach jahrzehntelanger Entwicklung ein ausgereiftes Produkt ist, ist die Suche nach einem neuartigen Baukonzept, „optimalen“ Werkstoffen für aktive und passive Komponenten und nach dem zuverlässigsten Batteriemangement-System noch nicht abge-

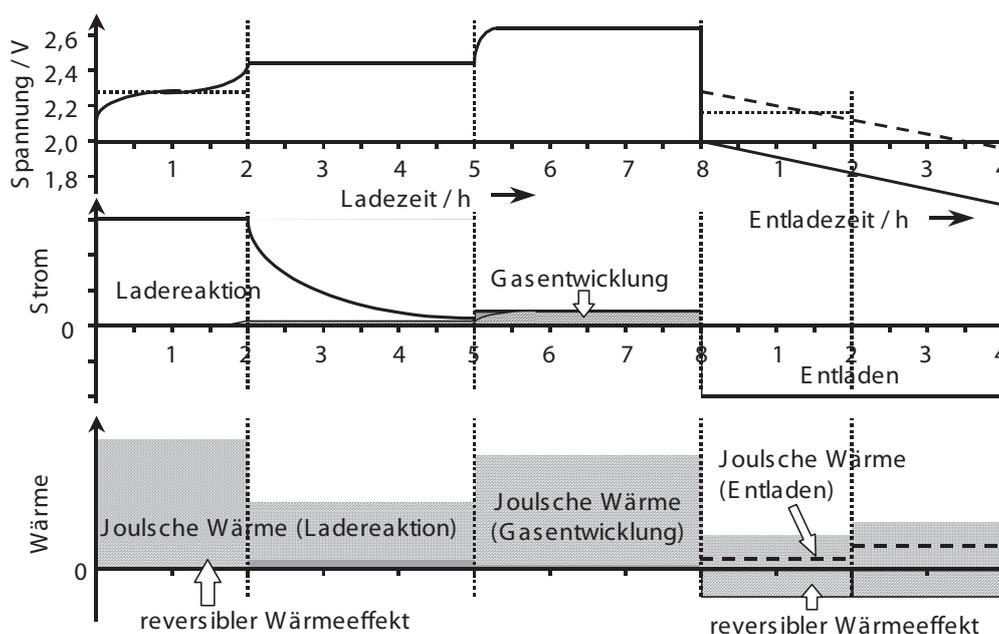


Bild 3.19.: Lade/Entlade-Zyklus einer Blei-Batterie [43]

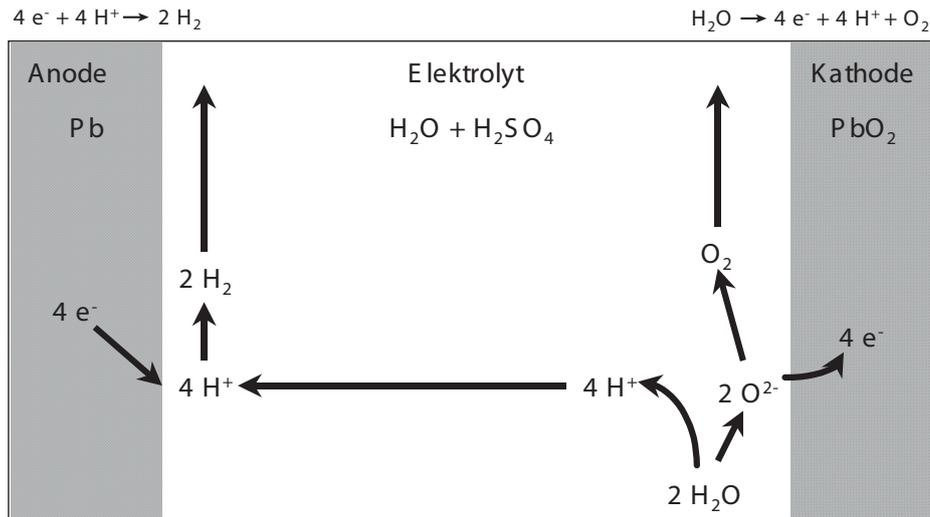


Bild 3.20.: Gasentwicklung in der Blei-Batterie

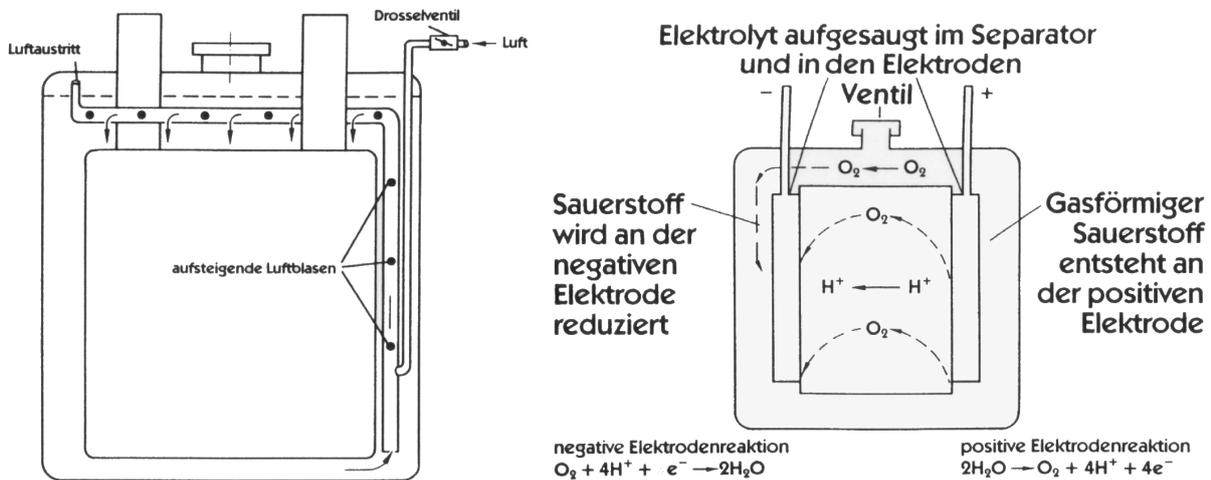
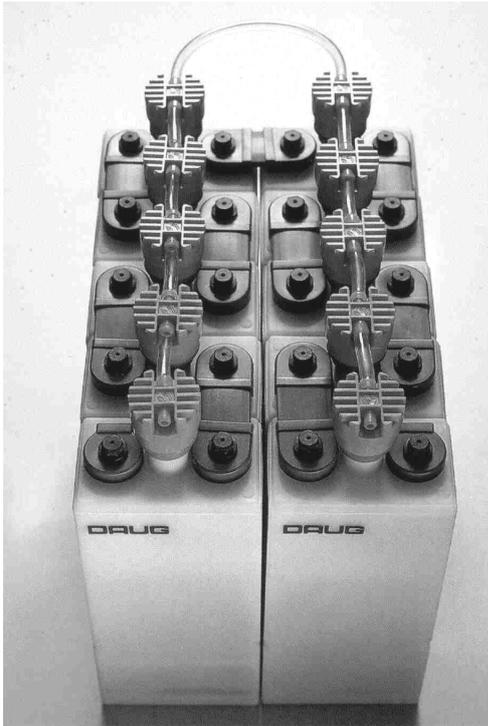


Bild 3.21.: Maßnahmen gegen Säureschichtung, links: Säure-Umwälzpumpe, rechts: Festlegung des Elektrolyten [43]

geschlossen. Die Gewichtsreduktion, Erhöhung der Leistungsfähigkeit und Erhöhung der Zyklenfestigkeit stehen dabei im Hinblick auf die steigenden Anforderungen im Vordergrund.

3.4.2. Nickel-Cadmium-Batterie

Die Nickel-Cadmium-Batterie wird bei Umgebungstemperatur betrieben. Das negative aktive Material ist Cadmium, als Elektrolyt wird wässrige Kali- oder Natronlaugenlösung eingesetzt und als positives Material Nickelhydroxid. An der negativen Elektrode wird Cadmium unter Abgabe von zwei Elektronen und Aufnahme von zwei OH^- -Ionen aus dem Elektrolyten zum $Cd(OH)_2$ oxidiert, gleichzeitig werden auf der positiven Seite zwei Moleküle des 3-wertigen Nickelhydroxids unter Aufnahme von Wasser und Elektronen zum 2-wertigen Nickelhydroxid reduziert und OH^- -Ionen an den Elektrolyten abgegeben. Bei der Ladung findet die umgekehrte Reaktion statt. Die entsprechende Gleichung ist in Bild 3.22 gegeben. Die theoretische Energiedichte beträgt 213 Wh/kg bei einer theoretisch erreichbaren Zellspannung von 1,3 V [50]. Die Nickel-Cadmium-Batterie hat heute nur noch eine geringe technische Bedeutung. Eine umweltfreundliche Weiterentwicklung dieses Batterietyps ist die Nickel-Metall-Hydrid-Batterie.



Reaktionsgleichung:

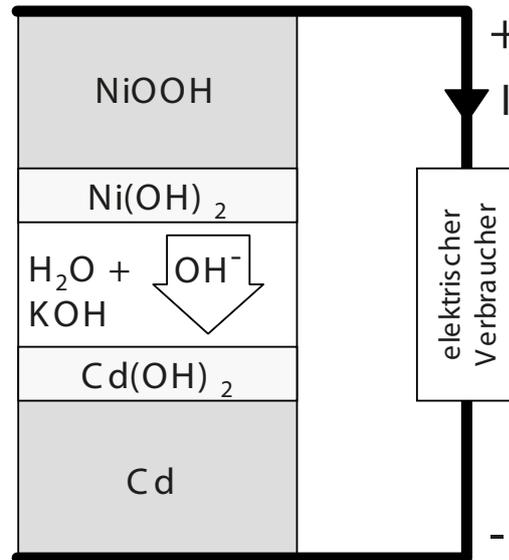
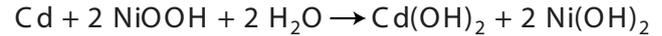
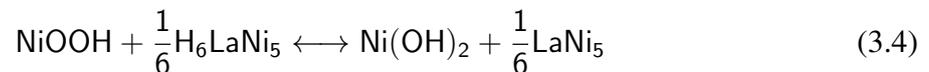


Bild 3.22.: Nickel-Cadmium-Batterie, Quelle: Daimler Benz

3.4.3. Nickel-Metall Hydrid (NiMH)

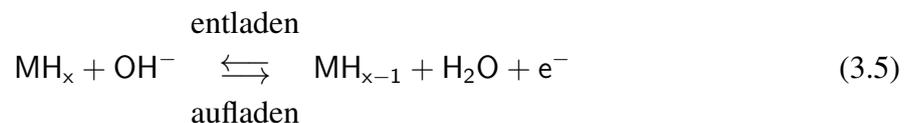


Dieses bei Raumtemperatur arbeitende, gasdichte System besitzt eine theoretische Energiedichte von 215-230 Wh/kg und eine Zellspannung von etwa 1,32 V [50].

Durch die Einführung einer wasserstoffspeichernden Legierung – z.B. der LaNi_5 -Typ – kann das toxische Cadmium ersetzt werden, gleichzeitig wird die massespezifische Energie des Systems erhöht.

Die positive Elektrode NiOOH bleibt die gleiche wie bei der Ni/Cd-Batterie.

An der negativen Metallhydrid-Elektrode läuft dabei folgende Teilreaktion ab:



Beim Entladen werden die OH^- -Ionen an der negativen MH_x -Elektrode verbraucht und an der positiven NiOOH -Elektrode freigesetzt. Die entgegengesetzte Reaktion findet bei den H_2O -Molekülen statt. Daraus resultiert ein gegenläufiger Transport von OH^- und H_2O durch den Separator. Die Elektrolytkonzentration insgesamt bleibt daher beim Auf- und Entladen konstant. Die NiMH-Zelle weist, abhängig von der verwendeten Legierung, Zellspannungen bis etwa 1,32 V auf.

Die Anforderungen an eine wasserstoffspeichernde Legierung sind:

- hohe H_2 -Absorptionskapazität
- hohe H_2 -Absorptions- und Desorptionsrate bei Betriebstemperatur
- Korrosionsbeständigkeit in stark alkalischen (basischen) Lösungen bei der anliegenden Betriebsspannung

Weiterhin sollten die Legierungsbestandteile preiswert, verfügbar und umweltfreundlich/-verträglich sein.

NiMH-Traktionsbatterien werden beispielsweise in den Hybridfahrzeugen der Firma Toyota (Baureihe Prius, 4. Generation) eingesetzt. Des Weiteren existieren Prototypenfahrzeuge von vielen anderen Herstellern, wie Daimler, Honda, General Motors und andere.

Die Vorteile dieses Typs sind: hohe Leistungsdichte, akzeptable Energiedichte, hohe Zyklenzahl, tolerant gegen Überladung und Tiefentladung, geschlossenes (wartungsfreies), zuverlässiges und inzwischen ausgereiftes System.

Die Nachteile sind: hohe Selbstentladung, geringe Zykleneffizienz, hohe Kosten und mangelhafte Aufladung bei hohen Temperaturen.

3.4.4. Natrium-Schwefel-Batterie

Funktionsprinzip

In der Na/S-Zelle verwendet man bei Betriebstemperatur flüssige Reaktanden, Natrium (Na) als Anode und Schwefel (S) als Kathode. Die vereinfachte Reaktionsgleichung lautet:



(spezifischer Energieumsatz $760 \text{ Wh/kg} = 388,98 \text{ kJ/mol}$, mittlere Betriebstemperatur 340°C).

Ein Festelektrolyt aus β - bzw. β'' - Al_2O_3 , der gleichzeitig als Separator zwischen den flüssigen (und chemisch aggressiven) Elektroden dient, transportiert Na^+ -Ionen beim Be-/Entladen von der Anode zur Kathode und umgekehrt. Während der Entladung wird das Natrium weitgehend verbraucht, auf der Kathodenseite bildet sich eine Polysulfidschmelze (Na_xS_y), im Entladezustand entspricht die Zusammensetzung der Kathodenschmelze Na_2S_3 . Der Vorgang verläuft ohne Nebenreaktion wie z.B. Gasbildung und ist umkehrbar, der Innenwiderstand der Batterie bleibt im Gegensatz zur Batterie mit festen Elektroden weitestgehend konstant, daher ist die entnehmbare Leistung auch bei fast entladener Zelle hoch.

Elektrolyt

- Ausreichende Na^+ -Ionenleitfähigkeit
- Temperaturbeständig bei 350°C
- Korrosionsbeständig gegen Natrium
- Ausreichende mechanische Stabilität
- Korrosionsbeständig gegen Schwefel und Na-Polysulfide (Na_xS_y)

Elektroden bzw. Reaktionsprodukte	Na	S	Na_xS_y
• Elektronenleitend (Kathode und Anode)	+	-	-
• Na^+ -ionenleitend (Reaktionsprodukte)		+	+

Tabelle 3.4.: Na/S-Batterie: Anforderungen an den Festelektrolyten und die Elektroden

Die gute Energiedichte der Na/S-Zelle beruht u.a. auf den niedrigen Molgewichten der Elektrodenmaterialien (siehe Tabelle 3.5), die hohe Betriebstemperatur ermöglicht eine ausreichende Ionenleitfähigkeit im Festelektrolyt und vermindert Polarisationsverluste an den Grenzflächen der Reaktionspartner. Die Anforderungen an Elektrolyt und Elektroden bzw. deren elektrische Eigenschaften sind in Tabelle 3.4 aufgeführt. Da Schwefel hoher Reinheit ein elektrischer Isolator ist, muss die Kathode als Verbundwerkstoff mit gut leitender Matrix (Kohlefasergerüst, s. Abschnitt technische Umsetzung) ausgeführt werden.

In Abbildung 3.24 ist die Zellspannung als Funktion des Ladezustandes der Na/S-Batterie

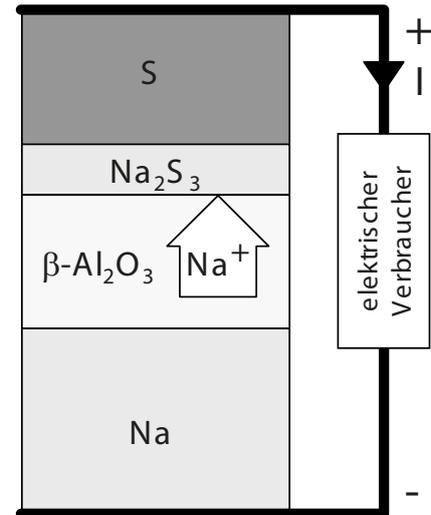
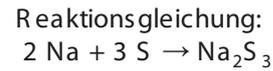


Bild 3.23.: Natrium/Schwefel-Batterie, Quelle: Daimler

aufgetragen. Zu Beginn der Entladung liegen Natrium und Schwefel in reiner Form vor. Bei Stromentnahme setzt sich ein Natriumionenstrom durch den Festelektrolyten auf die Schwefelseite in Bewegung. Dort bildet sich ein stetig steigender Anteil von Na_xS_y -Schmelze in der schmelzflüssigen Schwefel-Kathode (Koexistenz von zwei Schmelzen, siehe Bild 3.25). Die theoretische Zellspannung, die sich aus der freien Reaktionsenthalpie der Zellreaktion ergibt, beträgt 2,076 V, solange noch reiner Schwefel auf der Kathodenseite vorhanden ist. Nachdem die Na_xS_y -Schmelze die Zusammensetzung Na_2S_5 erreicht hat, ist der reine Schwefel vollständig umgewandelt und die theoretische Zellspannung sinkt linear mit der weiteren Entladung, bis das gesamte Natriumpolysulfid als $2\text{Na}:3\text{S}$ vorliegt. Die theoretische Zellspannung beträgt dann noch 1,78 V. Wie aus dem Phasendiagramm in Bild 3.25 ersichtlich, ist eine Verbindung „ Na_2S_3 “ nicht existent; dieser Punkt ist als 100-prozentige Entladung der Batterie anzusehen. Bei weiterer Entladung geht der Schwefelgehalt bis auf das minimale Verhältnis $\text{Na}_2\text{S}_{2,7}$ zurück, die Spannung sinkt bis auf 1,74 V. Bei weiterer Entladung der Zelle bildet sich ein 2-Phasenbereich aus Schmelze und der festen Phase Na_2S_2 , diese Kristallisation kann den Zellaufbau beschädigen (siehe Kapitel Technische Umsetzung). In der Praxis wird die Zelle daher

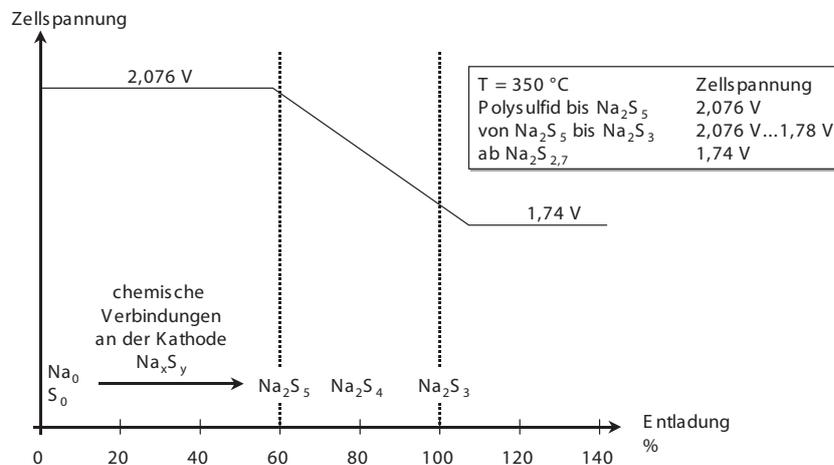


Bild 3.24.: Zellspannung als Funktion des Ladezustandes [45]

	Molgewicht / g/mol	spez. Dichte / g/cm ³	Struktur	Schmelzpunkt / °C	Siedepunkt / °C
Na	22,989	0,97	kubisch	97,8	892
S ₈	256,512	α	2,07	112,8	444,6
		β	1,96	119,0	
		χ	1,92	ca. 120	
Na ₂ S ₅	206,3	-	-	251,8	-
Na ₂ S ₄	174,24	-	kubisch	275,0	-
„Na ₂ S ₃ “					
Na ₂ S	78,04	1,856	-	1180,0	-

Tabelle 3.5.: Na/S-Batterie, Materialdaten Elektroden

nur bis 1,87 V entladen (Tiefentladungsreserve).

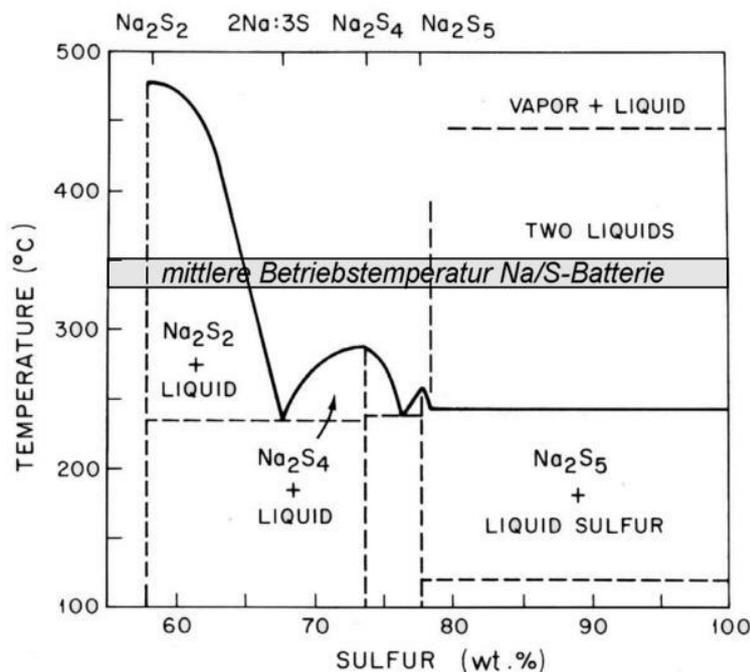


Bild 3.25.: Phasendiagramm Natrium-Schwefel [46]

Festelektrolyt

Der Festelektrolyt β -Aluminiumoxid¹ für die Na/S-Batterie muss gegen die chemisch aggressiven Elektrodenwerkstoffe Na, S und die Reaktionsprodukte Na_xS_y beständig sein und Na⁺-Ionen leiten.

In Abbildung 3.26 ist die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Leitfähigkeit von β -Al₂O₃ liegt bei einer Betriebstemperatur von etwa 300 °C im gleichen Bereich wie die wässriger Elektrolyte bei Raumtemperatur und ist um etwa 1 bis 2 Dekaden höher als die Leitfähigkeit von yttrium-dotiertem Zirkonoxid bei 1000 °C (Einsatz in der SOFC, Kap. 3.4).

¹Verschiedene Phasen eines Stoffes werden i.a. mit vorangestellten kleinen griechischen Buchstaben gekennzeichnet. Mit dem Begriff Phase bezeichnet man unterschiedliche Zustände desselben Stoffes (z.B. fest, flüssig,

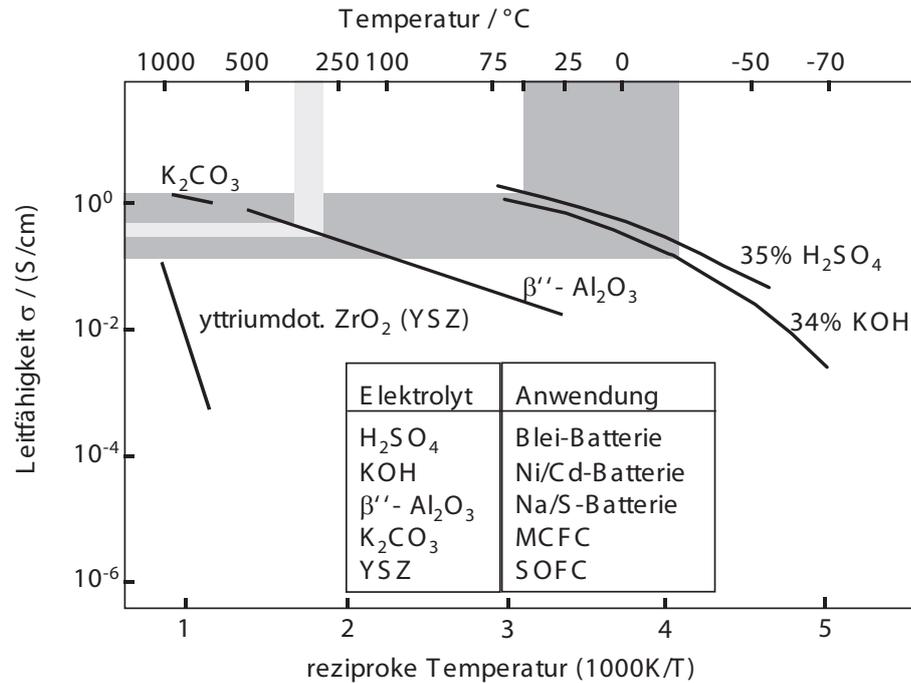
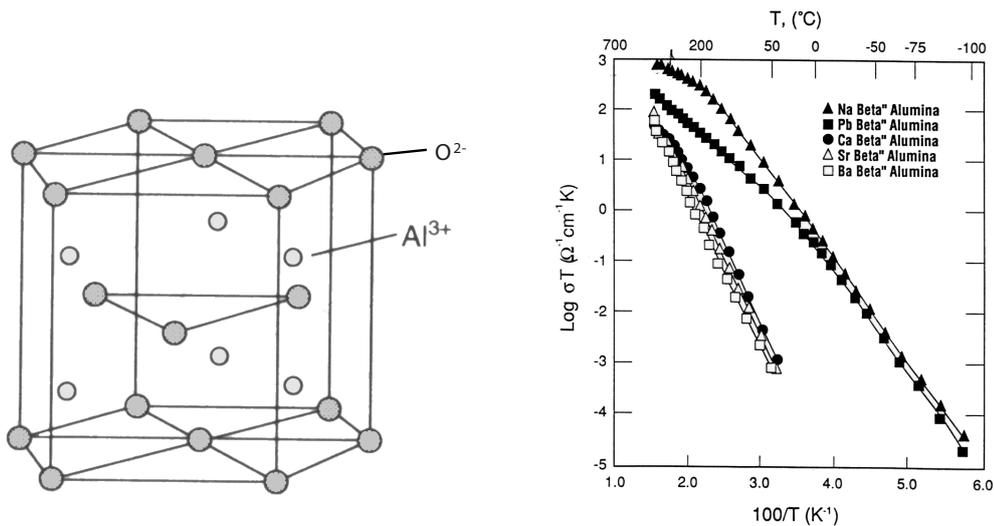


Bild 3.26.: Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte [43]

Bild 3.27.: links: Struktur von α -Aluminiumoxid [47]. rechts: Ionenleitfähigkeit verschiedener β'' -Aluminiumoxide [48]

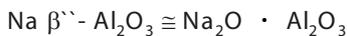
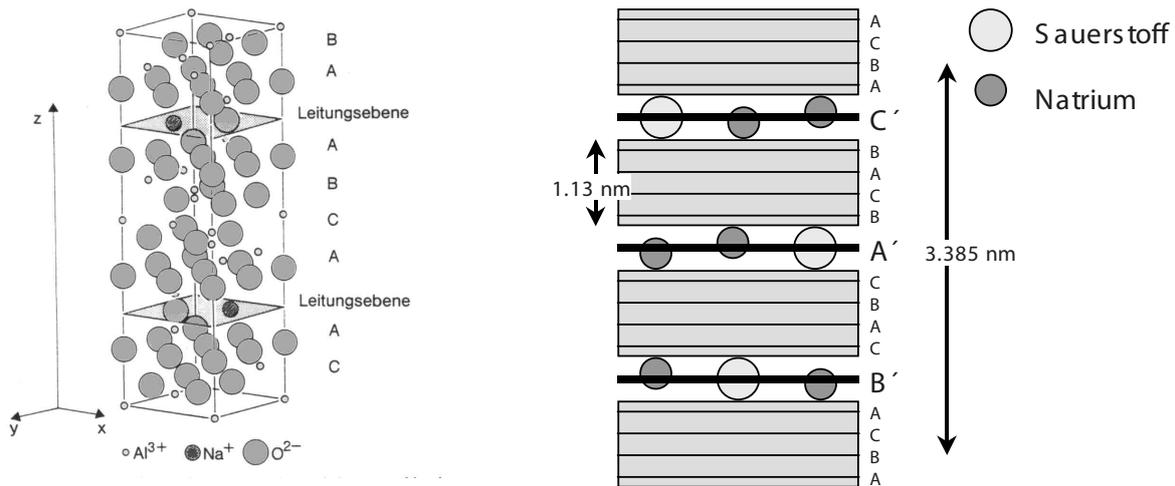
In der thermodynamisch stabilen Phase α -Al₂O₃ (elektrisch isolierend) bilden die O²⁻-Ionen ein hexagonal dichtgepacktes Teilgitter, die kleineren Al³⁺-Kationen besetzen zwei Drittel der oktaedrischen Lücken (Abbildung 3.27).

Das β - bzw. β'' -Al₂O₃ ist kein reines Al₂O₃, sondern enthält bestimmte Mengen an Alkalioxiden (z.B. Na₂O, Li₂O, K₂O). Abbildung 3.28 zeigt die Struktur des β'' -Al₂O₃, etwa der Formel Na₂O · 5Al₂O₃ entsprechend. Die Stapelfolge im α -Al₂O₃ wird periodisch unterbrochen durch Zwischenebenen, in die Na₂O eingelagert ist. Die Fehlordnung der Metallionen in diesen Schichten ist die Ursache für die Ionenleitfähigkeit von β - bzw. β'' -Al₂O₃. Der Unterschied zwischen β - und β'' -Al₂O₃ besteht in der geometrischen Anordnung der einzelnen β -Al₂O₃-

gasförmig, aber auch verschiedene Kristallstrukturen je nach Dotierung und äußeren Bedingungen).

Ebenen zueinander und soll hier nicht näher erläutert werden.

Das Produkt von gemessener elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur ist in Abbildung 3.27 für verschiedene β'' - Al_2O_3 logarithmisch über der reziproken Temperatur aufgetragen. Für Na- β'' - Al_2O_3 erhält man bei 200 °C einen Wert für σ von etwa 0,6 S/cm. Die Ionenleitfähigkeit des β - bzw. β'' - Al_2O_3 hängt von der Konzentration der Fehlstellen und deren Beweglichkeit ab. Maximalwerte werden in Einkristallen erreicht, wenn die Außenelektroden senkrecht zu den Leitungsebenen orientiert sind. Im polykristallinen Festelektrolyt aus β - bzw. β'' - Al_2O_3 ist die Größe der einkristallinen Bereiche und die Orientierung dieser Bereiche (Körner) zueinander von großer Bedeutung für die technisch realisierbare Ionenleitfähigkeit.



Allgemeine Formel: $\text{A}_2\text{O} \cdot n \text{M}_2\text{O}_3$

A: einwertige Kationen, z.B. Li^+ , Na^+ , K^+

M: dreiwertige Kationen, z.B. Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+}

A, B, C : dicht gepackte Sauerstoffebenen (α - Al_2O_3)

A', B', C' : Leitungsebenen z.B. für Na^+ -Kationen

Bild 3.28.: Idealisierte Struktur von β'' - Al_2O_3 [45]

Technische Umsetzung und Betriebsverhalten

Eine Einzelzelle der Natrium/Schwefel-Batterie ist zylindrisch aufgebaut (Abbildung 3.29). Sie besteht aus den folgenden Elementen:

Das Natrium ist in einen *zylindrischen Sicherheitsbehälter* z.B. aus Edelstahl oder Aluminium, eingeschlossen. Dieser Behälter fungiert als Minuspol der Zelle. Der ebenfalls zylindrische *Festelektrolyt* umschließt den Sicherheitsbehälter. Zwischen beiden befindet sich ein Ringspalt. Kapillarkräfte sorgen hier dafür, dass sich unabhängig von der Füllhöhe des Sicherheitsbehälters immer Natrium auf der gesamten Elektrolytoberfläche befindet. Die Verbindung zwischen Ringspalt und Behälter ist ein kleines Loch, durch das nur eine begrenzte Menge an Natrium – eben soviel wie für die Reaktion benötigt wird – nachfließt. So kann selbst bei einer Deformation der Zelle, die sicher mit einem Bruch des keramischen Elektrolyten verbunden wäre, keine explosive Reaktion des Natriums mit der Umgebung stattfinden.

Reiner Schwefel ist ein elektrischer Isolator. Um ihn vollständig umsetzen zu können, füllt man den Kathodenraum mit einem *leitfähigen Kohlefasergerüst*, das den Schwefel aufsaugt. So ist sichergestellt, dass keine zusammenhängenden, nichtleitenden Schwefelgebilde entste-

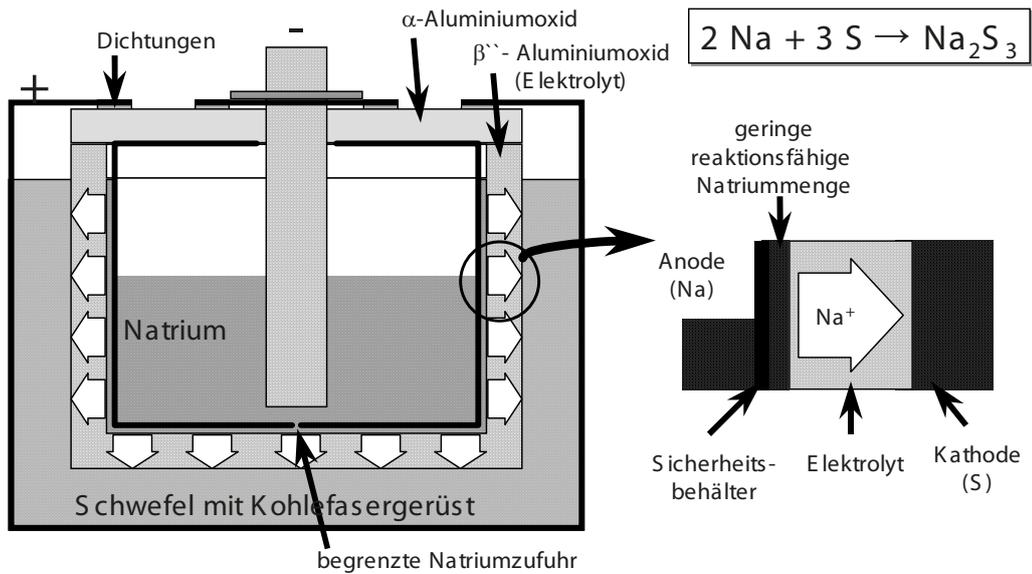


Bild 3.29.: Funktion und Schema der Na/S-Batterie

hen, die nicht an der Zellreaktion teilnehmen. Kühlt man die Zelle ab, dann bildet das Schwefel/Kohlefasergerüst einen extrem zähen Verbund, der sich bei $251,8^\circ\text{C}$ (Schmelzpunkt Na_2S_3) verfestigt und aufgrund der damit verbundenen Volumenänderung (Schrumpfung) Druck auf den Elektrolyten ausübt. Dies kann zum Bruch des Elektrolyten führen. Die Na/S-Zelle muss daher während ihrer gesamten Lebensdauer auf Betriebstemperatur gehalten werden.

Der Zellbecher besteht aus Aluminium (gewichtssparend und korrosionsbeständig). Dieses Material ermöglicht die direkte Verbindung mit dem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Deckel. Die Zelle wird mit einem Elektronenstrahl im Vakuum verschweißt. Damit ist die Zelle dicht verschlossen, es können keine Nebenreaktionen auftreten und die Zelle ist absolut wartungsfrei. Der Zellbecher bildet den Pluspol der Zelle.

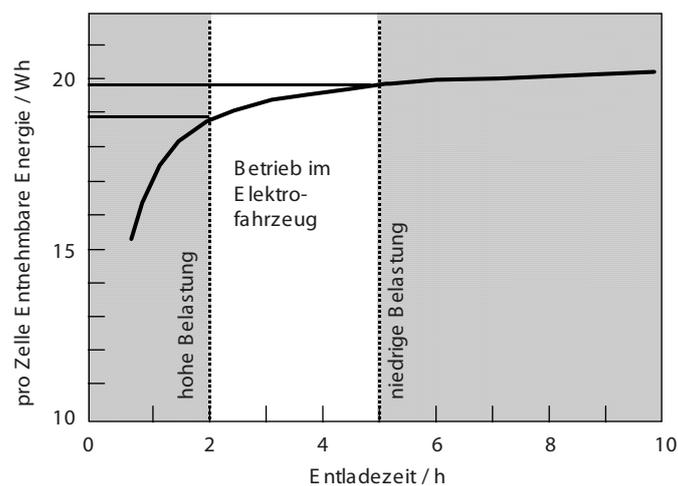


Bild 3.30.: Entnehmbare Energie bei Konstantstromentladung [44]

Die pro Zelle als Funktion der Entladezeit entnehmbare Energie in Wh zeigt Abbildung 3.30. In dem für Elektrofahrzeuge interessierenden Bereich beträgt der Unterschied zwischen hoher (zweistündiger) und niedriger (fünftündiger) Belastung nur etwa 5%. Dies ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber Niedertemperatur-Batterien mit wässrigem Elektrolyt wie der Bleibatterie.

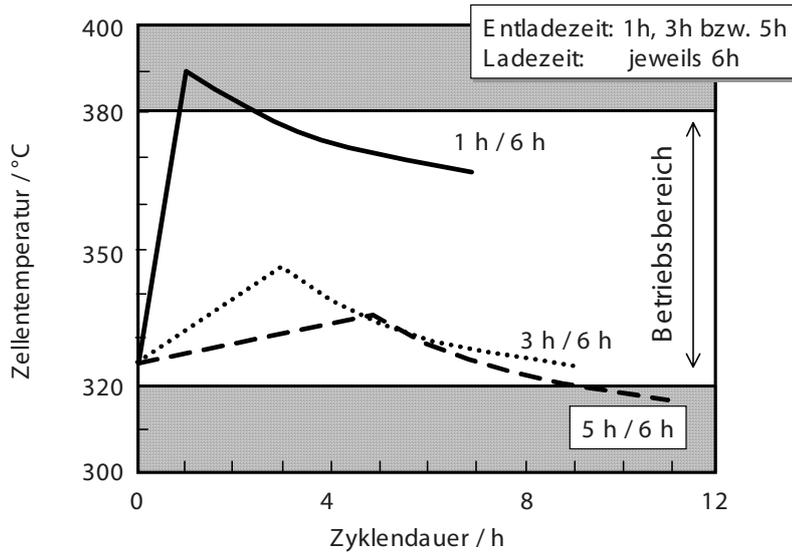


Bild 3.31.: Temperaturverläufe ohne Heizung und Kühlung bei der Na/S-Batterie [43]

Der Wirkungsgrad der Na/S-Batterie ist mit rund 90 % sehr hoch. Dies liegt vor allem daran, dass der „Ladungsmengenwirkungsgrad“ knapp 1 erreicht und der Innenwiderstand relativ gering ist. Die anfallende Verlustwärme muss jedoch in Rechnung gezogen werden. Wegen der extrem guten Wärmedämmung (Vakuumkapselung) beträgt die Abstrahlung maximal 10 W/kWh Speicherkapazität, so dass die Innentemperatur rasch zu hoch werden kann. Abbildung 3.31 zeigt Temperaturverläufe für verschiedene Belastungszyklen. Bei mittlerer Belastung (dreistündig) ergibt sich eine ausgeglichene Bilanz. Die Batterieinnentemperatur hat bei Ladungsende wieder ihren Anfangswert erreicht. Die hohe Belastung (einstündig) erfordert eine etwa doppelt so hohe Wärmeabfuhr, d.h. ein einfaches Kühlsystem. Bei sehr niedriger Belastung (fünftündig) kühlt die Batterie zu stark ab. Dann muss geringfügig nachgeheizt werden. Die zyklische, unregelmäßige Belastung in der Praxis macht daher neben einer Heizung auch ein Kühlsystem erforderlich (Abbildung 3.32). Dadurch sinkt der Gesamtwirkungsgrad des Systems ab.

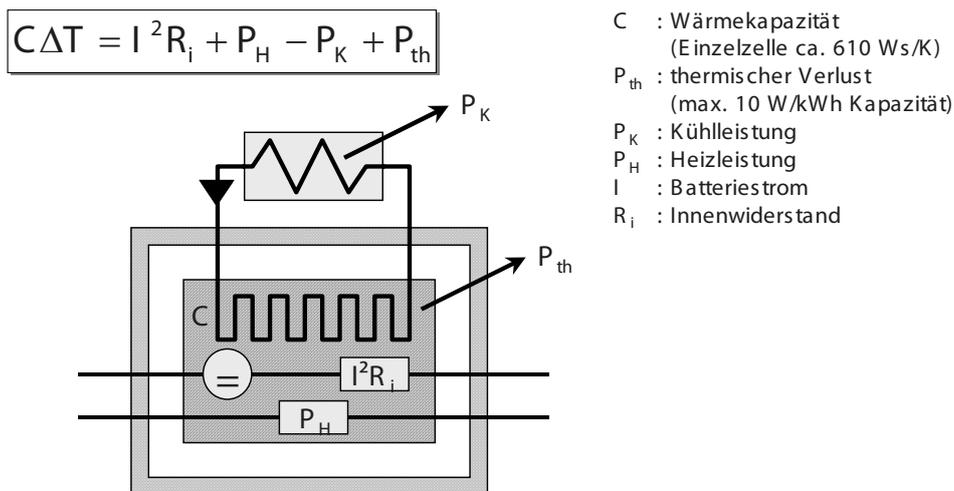


Bild 3.32.: Na/S-Batterie, Wärmehaushalt [43]

Ein umweltschonendes Batteriesystem sollte so ausgelegt sein, dass die Einzelkomponenten verbrauchter Batterien problemlos wiederverwertet werden können. Die Na/S-Batterie wurde daher so entwickelt, dass die Komponenten leicht getrennt werden können.

Bauteil	Material	Anteil (Gew. %)	Verwendung
Batteriekasten	Peripherie	11,0	Wiederverwendung
	Edelstahl	21,2	Edelschrott
	Glasfaserplatte	3,2	Wiederaufarbeitung
	mineralische Einbettmasse	13,2	Baustoffindustrie
S-Elektrode	Schwefel	17,0	chemische Industrie
	Kohlenstofffilz	1,6	Abbrand
Elektrolyt	Keramik	10,6	Baustoffindustrie
	Al + Keramik-Rest	0,7	Deponie
Zellbecher	Aluminium	17,5	Umschmelzrecycling
Na-Elektrode	Natrium	0,4	Wiederverwendung

Tabelle 3.6.: Wiederverwertung verbrauchter Na/S-Batterien [43]

Problembereiche beim Einsatz der Na/S-Batterie sind zum einen die Verwendung von Metall/Metalloxid-Kombinationen, die durch unterschiedliche thermische Ausdehnung im Betrieb (Aufheizen/Abkühlen) mechanische Spannungen verursachen. Die Korrosionswirkung von Na-Polysulfiden bei hohen Betriebstemperaturen ist ebenfalls bei Langzeit-Betrieb nicht zu vernachlässigen. Die Vor- und Nachteile der Na/S-Batterie sind wie folgt zusammenzufassen [52]:

Die Vorteile sind:

- gute Energiedichte
- gute Zykleneffizienz
- große Kapazität bei Hochstromentladung
- sehr geringe elektrische Selbstentladung
- weitgehend wartungsfrei
- hohe zyklische und kalendarische Lebensdauer

Diesen Vorteilen stehen folgende Nachteile gegenüber:

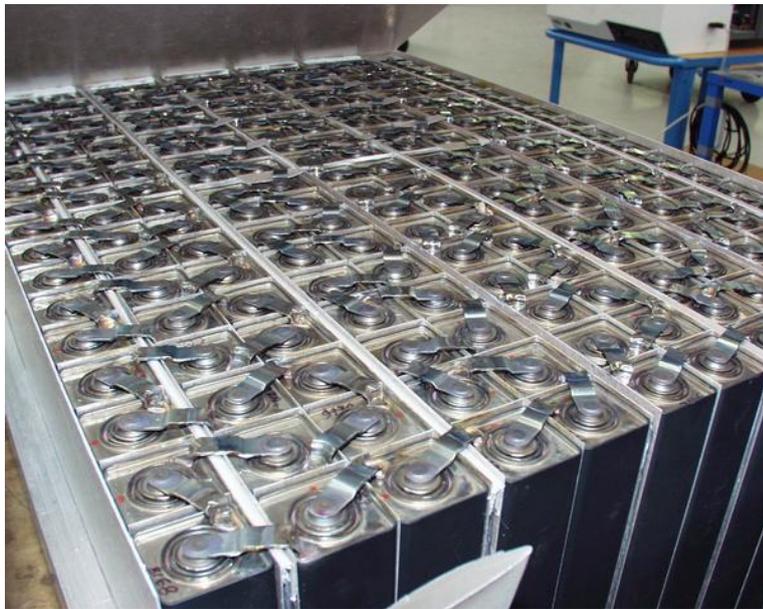
- hohe Betriebstemperatur
- thermisch nicht zyklierbar
- direkte Ladezustandsmessung nur eingeschränkt möglich
- empfindlich gegen Überladung und Tiefentladung
- hoher Systemaufwand/hohe Kosten

Aufgrund der Sicherheitsproblematik und der Tatsache, dass die Zelle thermisch nicht zyklierbar ist, wurde die Entwicklung von Na/S-Batterien für die mobile Anwendung mittlerweile eingestellt. Bei NGK Insulators in Japan wird die Na/S-Batterie für stationäre Anwendungen weiterentwickelt, und in Speicheranlagen eingesetzt, was in Zukunft auch für Europa interessant werden könnte.

3.4.5. Natrium-Nickelchlorid-Batterie (ZEBRA-Batterie)

Die Natrium/Nickelchlorid-Batterie ist eine Weiterentwicklung der Natrium/Schwefel-Batterie, bei der als negative Elektrode weiterhin Natrium verwendet wird und der keramische β'' - Al_2O_3 -Elektrolyt beibehalten wird. Als positive Elektrode werden jedoch anstelle des (bei Betriebstemperatur) flüssigen Schwefels feste Metallchloride – NiCl_2 oder auch FeCl_3 – verwendet, die (bei Betriebstemperatur) von einem flüssigen Elektrolyten (NaAlCl_4) benetzt werden. Der Zellaufbau ist anders als bei der Na/S-Batterie so ausgeführt, dass das Natrium den keramischen Festelektrolyten und die positive Elektrode von außen umgibt (siehe Bild 3.33). Die zwei we-

sentlichen Nachteile der Na/S-Batterie – Empfindlichkeit gegen Überladung und Tiefentladung sowie die Zerstörung des Elektrolyts bei Abkühlung – sind bei dieser Werkstoffpaarung nicht mehr existent.



Reaktionsgleichung:
 $2 \text{Na} + \text{NiCl}_2 \rightarrow 2 \text{NaCl} + \text{Ni}$

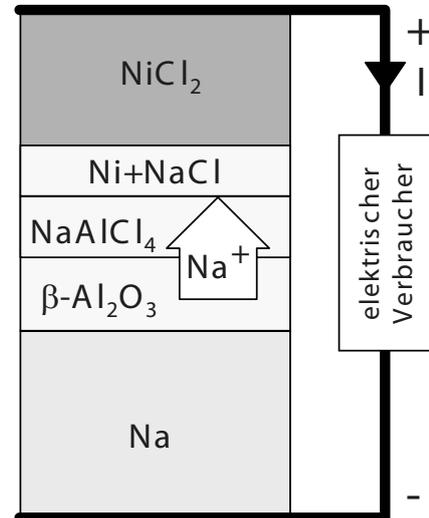


Bild 3.33.: Funktionsprinzip der Natrium/Nickelchlorid-Batterie (rechts) und Blick in das Batteriegehäuse (links). Die becherförmigen Einzelzellen werden mit Laschen elektrisch verschaltet. Quelle: MES-Dea

Funktionsprinzip

Abbildung 3.34 zeigt das Funktionsprinzip und den mechanischen Aufbau einer Na/NiCl₂-Einzelzelle. Die Zellreaktion setzt beim Laden NaCl und Nickel zu Natrium und Nickelchlorid um. Beim Entladen läuft die Reaktion in umgekehrter Richtung ab.



Die Elektroden NiCl₂ und Na sind in einem stabilen Stahlgehäuse eingeschlossen und durch den keramischen Festelektrolyten getrennt. Die positive aktive Masse ist NiCl₂, das bei Betriebstemperatur zwischen 270 und 350 °C fest ist. Das NiCl₂-Pulver wird in einer porösen Nickelstruktur fixiert. Diese „Nickel-Matrix“ dient als Stromableiter und füllt den gesamten Elektrodenraum aus. Eine Na⁺-Ionen-leitende Schmelze aus Natriumaluminiumchlorid NaAlCl₄ füllt den verbleibenden Raum zwischen dem NiCl₂ und der Innenwand des Festelektrolyten aus und bildet so als Flüssigelektrolyt die leitende Verbindung zwischen beiden Elektrodenräumen. Die Zelle verfügt somit über einen kombinierten Fest/Flüssig-Elektrolyten. Auf diese Weise wird die gesamte Masse des festen Elektrodenmaterials NiCl₂ in die Zellreaktion einbezogen.

Außerdem wird so eine gleichmäßige Stromverteilung in der Zelle erreicht. Die Batterie kann somit kurzzeitig hohe Ströme liefern, bzw. bei Rekuperation (der Rückgewinnung von Bewegungsenergie beim Bremsen) aufnehmen.

Als Festelektrolyt wird β''-Al₂O₃ verwendet. Der Festelektrolyt ist becherförmig mit einer Wandstärke von 1,2 mm ausgeführt.

Die NiCl₂-Elektrode wird wie folgt hergestellt: Aus NaCl und Ni wird ein Granulat aus po-

rösen Körnern hergestellt, in den Elektrolytbecher gegeben und mit NaAlCl_4 aufgefüllt. Beim ersten Aufladen der Zelle bildet sich dann die endgültige Elektrodenstruktur. Auf dem Elektrolyt liegt außen eine dünne Metallfolie an, die durch Kapillarwirkung wie ein Docht für die Benetzung der gesamten Elektrolytoberfläche mit Na sorgt. Anders als bei der Na/S-Zelle hat diese Ummantelung keine Sicherheitsfunktion. Dies ist nicht notwendig, weil bei einem Bruch des Elektrolyten das gesamte Natrium durch die Reaktion $3\text{Na} + \text{NaAlCl}_4 \rightarrow 4\text{NaCl} + \text{Al}$ in NaCl umgewandelt wird. Diese Reaktion erfolgt relativ langsam, da das NaAlCl_4 aus der porösen Festkörperelektrode nur langsam nachgeliefert wird. Nach Ablauf der Reaktion schließen die Reaktionsprodukte Al und NaCl die Zelle kurz. Al und NaCl haben auch bei hohen Temperaturen einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck, so dass die Zelle beim Bruch des Festelektrolyten nicht explodiert. Ein Vorteil dieser Konstruktion (Anode außen, Kathode innen) ist, dass das Kathodenmaterial (Schmelzpunkt von NaAlCl_4 185°C) beim Abkühlen der Zelle vom Elektrolyten weg schrumpft und deshalb keinen Druck auf den Elektrolyten ausübt. Die Zelle kann somit gefahrlos bis auf Raumtemperatur abgekühlt werden. Die thermodynamischen Daten der Reaktionspartner ergeben eine theoretische Zellspannung von 2,58 V und eine theoretische Energiedichte von 790 Wh/kg. Die Materialdaten der Werkstoffe, die in der Na/ NiCl_2 -Batterie eingesetzt werden, sind in Tabelle 3.7 zusammengestellt.

Technische Umsetzung

Die Natrium/Nickelchlorid-Batterie wurde seit etwa 1980 bei ZEBRA Power Systems, Südafrika, und bei Beta Research, England, entwickelt. (ZEBRA = *Zero Emission Vehicle Battery Research Activity*) Die Entwicklungsaktivitäten wurden dann von der AEG Anglo Batteries GmbH in Ulm, einer Tochtergesellschaft der damaligen Daimler Benz AG fortgeführt. Mit der Fusion von Daimler Benz und Chrysler wurden die Forschungsarbeiten in Ulm eingestellt und vom schweizerischen Kraftfahrzeugausrüster MES-Dea übernommen.

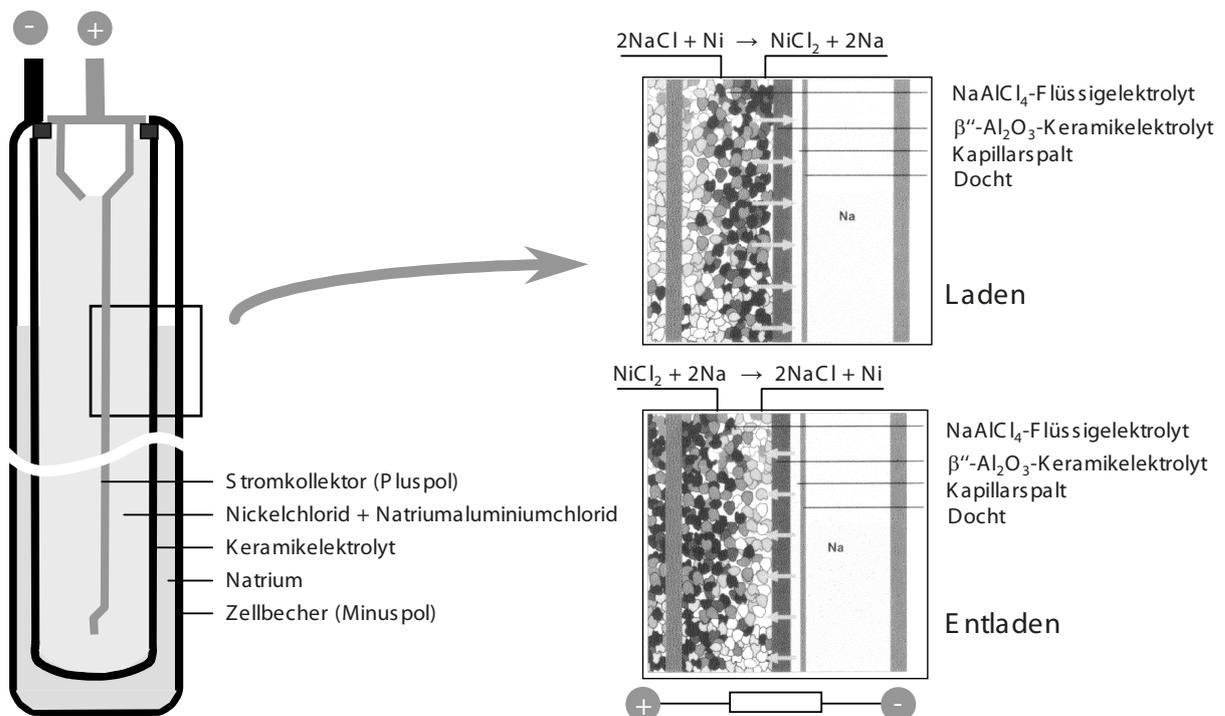


Bild 3.34.: Funktionsprinzip und mechanischer Aufbau der Natrium/Nickelchlorid-Batterie, Quelle: MES-Dea

	Molgewicht g/mol	spez. Dichte g/cm ³	Struktur	Schmelzpunkt °C
Na	22,99	0,97	kubisch	97,8
Ni	58,69	8,90	kubisch	1453
NiCl ₂	129,62	3,55	-	1001
NaCl	58,4	2,17	kubisch	801
Al	26,98	2,702	kubisch	660,2
NaAlCl ₄	191,77	-	-	185
AlCl ₃	133,34	1,31	hexagonal	190

Tabelle 3.7.: Materialdaten der Na/NiCl₂-Batterie

Die Einzelzelle einer ZEBRA-Batterie hat eine quadratische Grundfläche mit 37 mm Kantenlänge einschließlich der Zellisolation (Stand: 2009, MES-Dea). Die Einzelzellen können elektrisch in Reihe und parallel geschaltet werden, so dass mit derselben Standardzelle große und kleine Batterien aufgebaut werden können. Die Betriebstemperatur variiert zwischen 270 °C und 350 °C. Für den Wärmehaushalt der Zelle gelten die gleichen Überlegungen wie für die Na/S-Batterie (Abbildung 3.32). Im Gegensatz zur Na/S-Batterie kann die Na/NiCl₂-Batterie bei einer längeren Betriebspause völlig abgeschaltet und auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden.

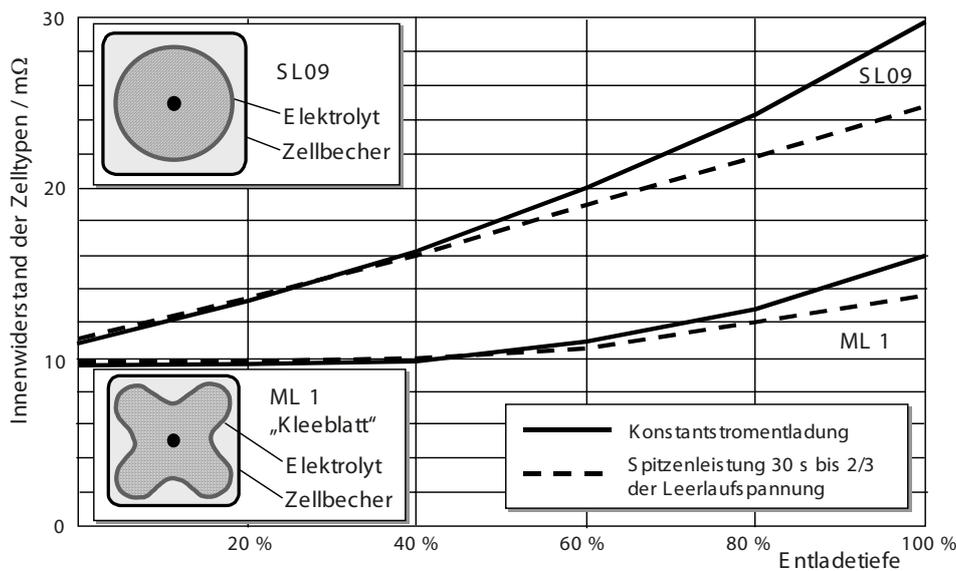


Bild 3.35.: Typische Innenwiderstandskennlinien für Zebra-Zellen bei einer Entladung von 0 % auf 100 % und einem Temperaturanstieg von 295 °C auf 350 °C, Absenkung des Innenwiderstands durch veränderte Form des Elektrolyten (Schnittbilder), Quelle: MES-Dea

Die Leerlaufspannung einer Zebra-Zelle ist konstant 2,58 V, unabhängig vom Ladezustand. Der Innenwiderstand ist von der Temperatur, dem Stromverlauf und der Entladetiefe abhängig. Dieses Verhalten resultiert daraus, dass sich die elektrochemische Reaktionszone während des Ladens und Entladens von der Oberfläche des Festelektrolyten ausgehend in die Festkörperelektrode hineinbewegt. Dabei wird der Weg, den die Na⁺-Ionen zurücklegen müssen, länger und der Innenwiderstand erhöht sich. Beim Wechsel der Stromrichtung springt der Innenwiderstand auf seinen Minimalwert, da die Lade- bzw. Entladereaktion wiederum direkt am Festelektrolyten abzulaufen beginnt. Der Minimalwert und die Temperaturabhängigkeit des Innen-



Bild 3.36.: Fertigung der Zebra-Batterie: (von links) Kleeblatt-Elektrolyte, Aufbringen der Kapillarbleche, Zellbecher vor der Befüllung mit NaCl/Ni-Granulat, Quelle: MES-Dea

widerstands ergibt sich im Wesentlichen aus der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 3.27) des Festelektrolyten. Der Innenwiderstand nimmt mit steigender Temperatur um etwa 0,5 % / K ab.

Abbildung 3.35 zeigt typische Kennlinien des Innenwiderstands von Zebra-Zellen über dem Entladezustand, für die Standardzelle SL09 und die leistungsgesteigerte Zelle ML1. Die Innenwiderstandswerte für Spitzenleistung gelten für eine Stromentnahme, bei der die Zellspannung auf zwei Drittel der Leerlaufspannung abgesunken ist (30 s nach Aufschalten eines Rechteckstromimpulses). Der mit der Entladetiefe ansteigende Innenwiderstand der Zellen stellt den stabilen Betrieb bei Parallelschaltung von Einzelzellen sicher, denn die Stromverteilung gleicht sich bei ungleicher Belastung einzelner Stränge automatisch aus.

Die deutliche Absenkung des Innenwiderstands der Zelle ML1 gegenüber der Zelle SL09 wurde durch eine Vergrößerung der Elektrolytoberfläche erreicht. Der Elektrolytbecher wurde nicht rund ausgeführt, sondern in Form eines Kleeblatts, wie in Abbildung 3.35 in den Schnittbildern (Aufsicht) dargestellt ist. Die Stromdichte durch den Elektrolyten sinkt bei gleichem Zellstrom ab und damit auch die ohmschen Verluste. Die Zebra-Batterie ist schnellladefähig. Eine 80%-ige Aufladung dauert bei einer vollständig entladenen Batterie etwa eine Stunde. Die Normalladung dauert 4 bis 8 h. Für die hier vorgestellte Batterie wurden in Fahrzeugen über 1000 Ladezyklen durchgeführt, d.h. die Zelle kann mindestens 1000-mal vollständig geladen und entladen werden, bevor die Leistungswerte auf 80 % der Nennwerte absinken. In Dauertests wurde (Stand 2009) eine kalendarische Lebensdauer von 8-10 Jahren und eine zyklische Lebensdauer von 1500 Zyklen erreicht. Abbildung 3.37 zeigt die Batteriereaktionen, die beim Überladen und Tiefentladen der Batterie auftreten, z.B. bei einem Versagen der Ladeelektronik. Wenn beim Laden das verfügbare NaCl verbraucht ist, wird bei höherer Spannung weiter NiCl₂ produziert, durch Reaktion des Nickels mit dem Flüssigelektrolyten. Damit wird verhindert, dass dem Festelektrolyt Natriumionen zur Aufrechterhaltung der Zellreaktion entzogen werden, was zur chemischen Zersetzung und damit zum Bruch des Elektrolyten führen kann. Auf ähnliche Weise wird der Flüssigelektrolyt beim Tiefentladen mit einer Tiefentladereaktion

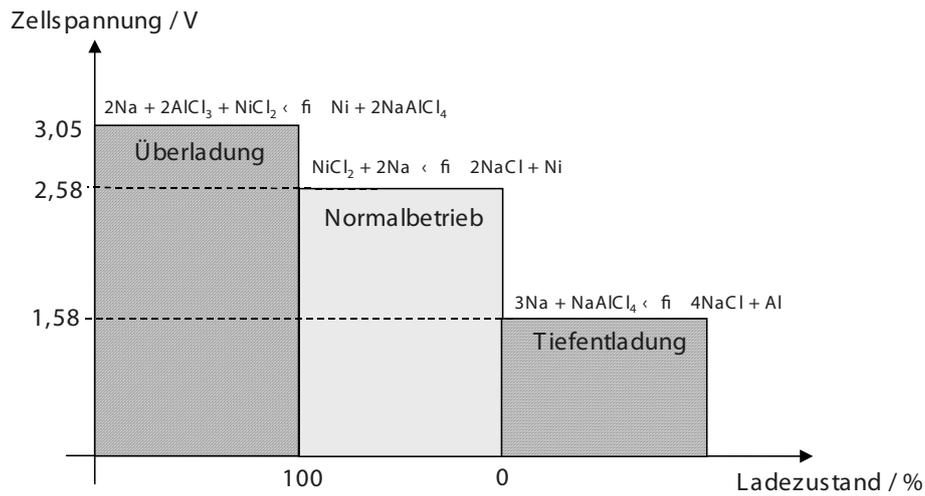


Bild 3.37.: Zellspannung über dem Ladezustand, Quelle: MES-Dea

geschützt, bei der das gesamte Na in NaCl umgewandelt wird. Diese Reaktion läuft auch beim Bruch des Festelektrolyten ab und verhindert die Explosion der Zelle (s.o.).

Vorteile:

- hohe Energie- und Leistungsdichte
- tolerant gegen Überladung und Tiefentladung
- hohe Sicherheit
- keine korrosiven Materialien, damit prinzipiell unbegrenzte Lebensdauer
- thermisch zyklierbar

Nachteile:

- hohe Arbeitstemperatur
- direkte Messung des Ladezustands nicht möglich

Heute erreicht die Zebra-Technologie Energiedichten von 80-100 Wh/kg und Leistungsdichten zwischen 90 und 170 W/kg. Mit 500 Euro/kWh ist die Technologie allerdings relativ teuer, aber durch höhere Stückzahlen absenkbar.

3.4.6. Lithium-Ionen-Batterie

Die erste wieder aufladbare Lithium-Ionen-Batterie für Konsumer-Elektronik wurde 1991 von Sony auf den Markt gebracht, das Grundprinzip hat sich seitdem nicht verändert, aber die Materialien sowie die Prozesstechnik werden ständig weiterentwickelt.

Funktion

In ihrer Funktionsweise unterscheiden sich Lithium-Ionen-Zellen von anderen Batterien darin, dass keine Reaktionsprodukte beim Laden/Entladen zwischen Elektrolyt und Elektroden entstehen oder abgebaut werden, weiterhin wird der Elektrolyt nicht verbraucht (Ausnahme: Bildung der SEI). Bei Zyklierung (Laden/Entladen) wandern die Lithium-Ionen lediglich zwischen den Elektroden hin und her, deshalb auch „Swing“ oder „Rocking Chair“ Batterie genannt. Lithium wird als solvatisiertes Ion (Li^+) im flüssigen Elektrolyten transportiert und an der positiven Elektrode (Kathode) als Kation bzw. an der negativen Elektrode (Anode) als Atom in ein Wirtsgitter eingelagert (Abbildung 3.38). Die Reaktionsgleichungen des an der Grenzfläche stattfindenden Einbaus lauten:

Kathodenreaktion



Anodenreaktion



Zellreaktion

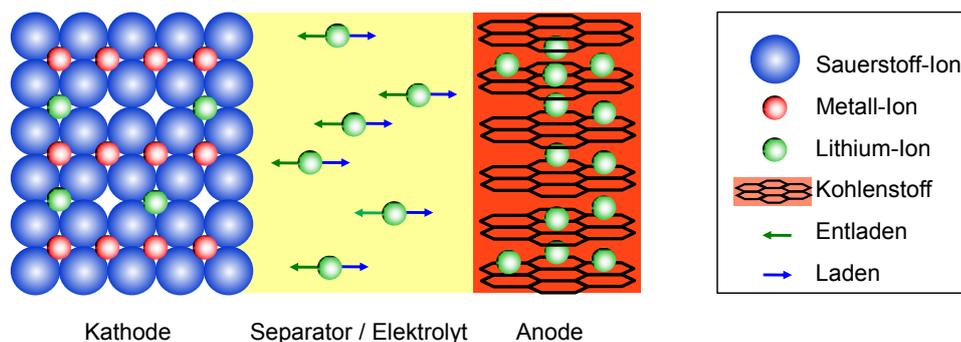
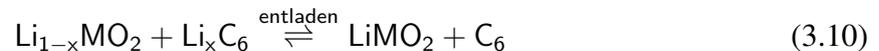


Bild 3.38.: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle, bestehend aus LiCoO_2 (Kathode) und Graphit (Anode).

Die Redoxreaktionen laufen im Wirtsgitter der jeweiligen Elektrode ab, das die Elektronen abgibt oder aufnimmt. Wichtig ist dabei, dass das Lithium niemals in metallischer Form vorliegt, d.h. die Lithium-Ionen dürfen nie oxidiert bzw. reduziert werden. Der Transport des Lithiums besteht dabei aus mehreren Schritten, die hier für eine Entladung im Einzelnen beschrieben werden: (i) Ausbau eines Lithium Atoms aus der Anode: das neutrale Lithium-Atom muss zuerst aus dem Anodenvolumen an die Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt transportiert werden. Diese Festkörperdiffusion basiert auf einem Konzentrationsunterschied im Anodenmaterial, ist sehr langsam und hängt von der Struktur des Elektrodenmaterials ab (siehe Abbildung

3.39). Der Transport von Lithium in einem Aktivmaterial mit 1-dimensionalen Diffusionskanälen ist langsamer als bei 2- und 3-dimensionalen Diffusionspfaden und kann leichter durch Gitterdefekte behindert werden. Ist das Lithiumatom an der Anodenoberfläche angelangt, wird es unter Abgabe eines Elektrons aus der Anode ausgebaut. Dieser Schritt wird als Ladungstransfer oder Ladungsdurchtritt bezeichnet, da zum einen die Ladung (das Elektron) vom Li-Atom getrennt wird und zum anderen das Atom durch die Grenzfläche transportiert werden muss; (ii) Transport eines Lithium-Ions im Elektrolyt: das positiv geladene Lithium-Ion wird im flüssigen Elektrolyten sofort solvatisiert. Diese Hülle aus organischen Molekülen schirmt die negative Ladung des Lithium-Ions nach außen ab und erleichtert somit den Transport durch den Elektrolyten; (iii) Einbau eines Lithium-Ions in die Kathode: an der Grenzfläche zur Kathode streift das Lithium-Ion seine Solvat-Hülle ab und wird unter Aufnahme eines Elektrons in das Wirtsgitter der Kathode eingebaut. Dieser Vorgang ist ebenfalls mit einem Ladungstransfer verbunden. In der Kathode muss das Lithium-Kation ebenfalls im Wirtsgitter verteilt werden, was wiederum durch einen Diffusionsprozess (Festkörperdiffusion, 1-, 2- oder 3-dimensionale Diffusionspfade) geschieht.

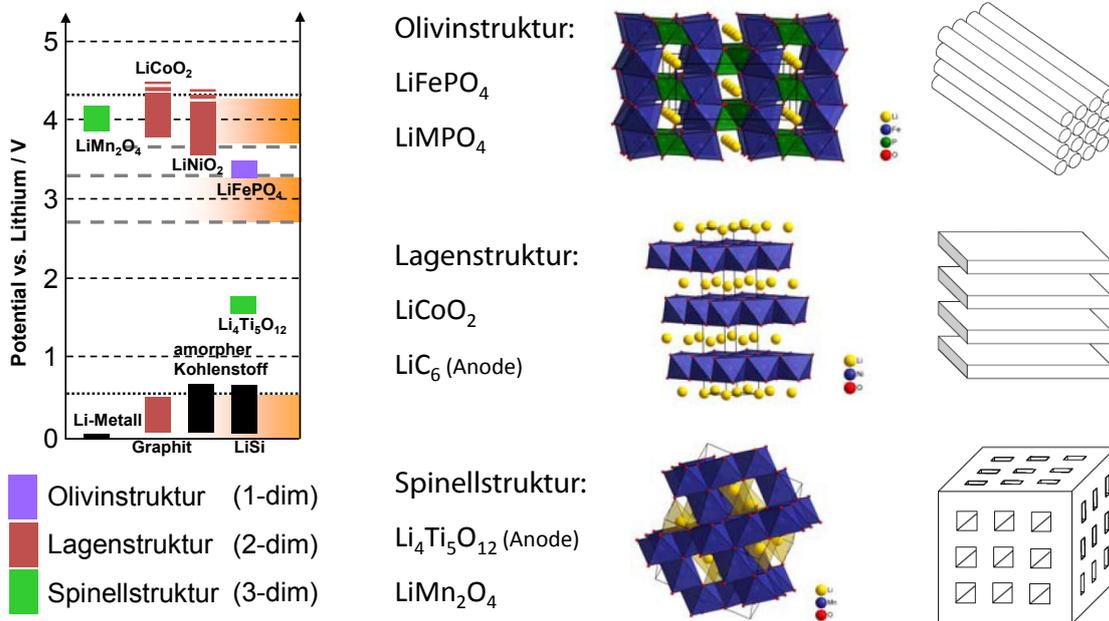


Bild 3.39.: Spannungslagen verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien (links). Je nach Kristallstruktur können die Lithium-Atome in eindimensionalen Kanälen, in Zwischengitterebenen oder dreidimensional durch das Material diffundieren.

Für den Aufbau von Lithium-Ionen-Zellen gibt es eine Vielzahl von Aktivmaterialien für Anode und Kathode, die sich hinsichtlich der Zusammensetzung und der Einlagerung von Lithium ins Wirtsgitter unterscheiden (siehe Abbildung 3.39). Die verschiedenen Aktivmaterialien haben ein unterschiedliches Potential, bei dem sie Lithium einlagern oder mit diesem reagieren. Die Leerlaufspannung wiederum hängt von der Kombination der verwendeten Elektrodenmaterialien ab, da sich deren Potentiallage stark unterscheidet:

$$U_{\text{Zelle}} = U_{\text{Kathode}} - U_{\text{Anode}} \quad (3.11)$$

Die Elektrodenmaterialien sollten folgende Kriterien erfüllen:

- De- und Interkalation von Lithium bei geringer Struktur- und Volumenänderung

- Hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit
- Hohe spezifische Kapazität bzw. hohe Speicherfähigkeit von Lithium
- Betriebssicherheit bzw. Stabilität der einzelnen Komponenten untereinander
- Hohe Zyklenzahl
- Möglichst flache Entladekurven bzw. konstante Leistungsabgabe.

Alle Prozesse, die während der Entladung in der Lithium-Ionen-Zelle ablaufen, sind reversibel, d.h. nachdem bei der Entladung die chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wurde, kann durch Anlegen eines umgekehrten Stromes direkt elektrische Energie in chemische Energie umgewandelt und die Batterie somit wieder aufgeladen werden. Das Verhältnis aus eingebrachter zu entnommener Energie wird als Zykleneffizienz bezeichnet. Dieser Wert ist wichtig, um die Qualität einer Batterietechnologie bewerten zu können. Die Lithium-Ionen-Batterien haben heutzutage eine hohe Zykleneffizienz von über 99,9% [50].

Negative Aktivmasse (Anode)

In heutigen Lithium-Ionen-Batterien werden aus Sicherheitsgründen anstelle von metallischem Lithium Einlagerungsverbindungen (Interkalationsmaterialien) verwendet.

Amorpher Kohlenstoff

Amorpher Kohlenstoff kann je C_6 etwa 0,5 bis 0,6 Lithiumatome zwischen den C_6 -Ebenen einlagern, was einer Kapazität von ungefähr 200 mAh/g entspricht. Abhängig von der Lithiumkonzentration liegt das Elektrodenpotential zwischen 0,7 V und 0,05 V gegenüber Lithium, wobei die Kurve einen stetigen Verlauf aufweist.

Graphit (C_6 ; 2D Li-Transport)

Im Gegensatz zu amorphem Kohlenstoff hat kristalliner Kohlenstoff, also Graphit, einige Vorteile. So kann 1 Lithiumatom je C_6 eingelagert werden, und die theoretische Kapazität ist mit 372 mAh/g deutlich höher. Das Elektrodenpotential ändert sich lediglich zwischen 0,25 V und 0,05 V vs. Li, daraus resultiert ein konstanterer Verlauf der Zellspannung und zugleich eine höhere mittlere Entladespannung.

Die Interkalation der Lithium-Atome in das Graphit-Gitter erfolgt dabei phasenweise (Abbildung 1.43). Zunächst wird jede vierte Graphit-Zwischenschicht mit Lithium-Atomen befüllt (erstes Plateau, stage IV), anschließend jede zweite (zweites Plateau, stage II) und schließlich jeder Zwischenraum (drittes Plateau, stage I). Dabei ändert sich die Stapelfolge der Graphen-Schichten von ABAB in AAAA, womit eine Zunahme des Gitterabstands und eine Volumenzunahme von etwa 9% verbunden ist [50]. Graphit ist derzeit das Standardanodenmaterial.

Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$; 3D Li-Transport)

Beim Einsatz von Lithiumtitanat ($Li_4Ti_5O_{12}$) bildet sich aufgrund der hohen Potentiallage keine SEI an der Oberfläche der Anode aus. Dadurch erhöht sich die Zyklenzahl der Zellen deutlich. Weiterhin ist die Entladekennlinie sehr flach (2-Phasenreaktion) und die Volumenänderung bleibt vernachlässigbar klein (zero strain Material), während das Wirtsgitter vom unlithiierten in den lithiierten Zustand übergeht. Die theoretische Kapazität liegt bei 233 mAh/g, wobei in der Praxis nur ungefähr 150 mAh/g erreicht werden. Der Hauptnachteil liegt in der recht hohen Potentiallage von 1,55 V vs. Li, was zu Zellspannungen von 2,0 bis 2,5 V führt.

Lithium-Metall

Wie bei den ersten Lithium-Ionen-Zellen wird auch heute wieder an der Verwendung von metal-

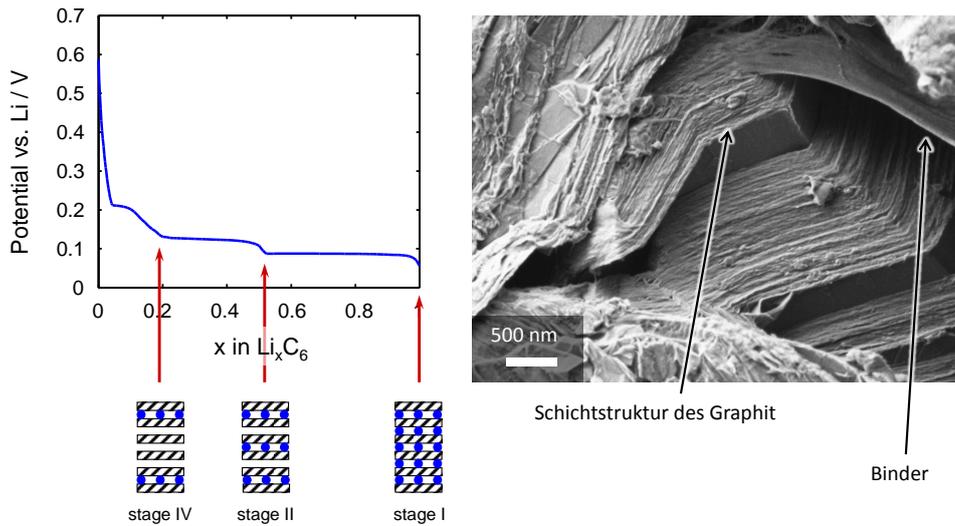


Bild 3.40.: Potentialverlauf einer Graphit-Anode in Abhängigkeit von der Lithium-Konzentration. Während der Interkalation wird das Gitter nicht gleichmäßig gefüllt, was zu den beobachtbaren Plateaus führt (staging)

lischem Lithium als Anodenmaterial geforscht. Gründe hierfür sind sowohl die maximal mögliche Zellspannung gegenüber der positiven Elektrode als auch die verlockend hohe theoretische Energiedichte von 3860 mAh/g [50]. Da bei vollständiger Entladung die Anode nicht aufgebraucht sein darf, muss ein Überschuss an metallischem Lithium mitgeführt werden. Der Hauptgrund, warum bis heute kein metallisches Lithium als Anode in sekundären Batterien eingesetzt wird, ist der Sicherheitsaspekt. Bei der Zyklierung von Lithium-Metall wird nicht nur Lithium verbraucht – was eine begrenzte Zyklenfähigkeit der Zelle verursacht –, das zyklierte Lithium wird auch in unregelmäßiger Anordnung auf der Anodenoberfläche abgeschieden. Es lagert sich oft an die ersten verfügbaren freien Plätze an der Oberfläche der Anode an und bildet dort Lithium-Dendriten. Dies sind nadelförmige Lithiumablagerungen, die nach gewisser Zeit den Separator (siehe Kap. 3.4.6) durchstechen und somit Kurzschlüsse verursachen können. Die heutige Forschung konzentriert sich daher auf die Lösung dieser Sicherheitsprobleme durch die Verwendung anderer Elektrolyte.

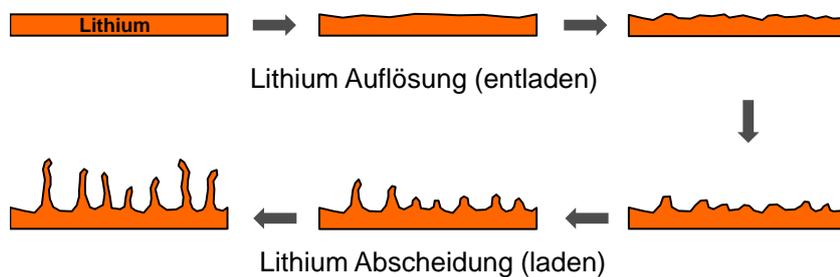


Bild 3.41.: Veränderung der Oberflächenstruktur einer Anode aus Lithium-Metall während des Entladens und Ladens.

Lithiumlegierungen

Lithium kann mit einigen Metallen Verbindungen (Li_xM) eingehen, d.h. Lithium wird nicht auf freie Gitterplätze eingelagert, sondern es entsteht eine Legierung über eine Phasenumwand-

lung. Möglich sind diese Rekonstruktionsreaktionen beispielsweise mit Aluminium, Zinn, Silizium, Germanium und Blei. Dabei hat die Legierung $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ die höchste Energiedichte (3990 mAh/g). Auf das Volumen gerechnet ist die Lithiumdichte im geladenen Zustand sogar höher als in metallischen Lithium, da die Lithiumatome in $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ dichter gepackt sind. Der Nachteil der Lithiumlegierungen ist die bei der Phasenumwandlung auftretende Volumenänderung, die bis zu 400% betragen kann. Diese extremen Expansionen zerstören jegliche Elektrodenstruktur innerhalb weniger Zyklen, was dem Einsatz in Batterien mit hoher Lebensdauer natürlich widerspricht.

Positive Aktivmasse (Kathode)

An die Kathode werden die gleichen Anforderungen wie an die Anode gestellt. Die Potentialdifferenz zwischen Anoden- und Kathodenpotential muss möglichst hoch sein, um eine hohe Zellspannung zu liefern. Als Kathodenmaterialien eignen sich generell Lithium-Metalloxide sowie Lithium-Metallphosphate, die in verschiedenen Kristallstrukturen vorliegen. Eine wichtige Eigenschaft der Kathoden ist der Verlauf der Leerlaufspannung über der Lithium-Konzentration (siehe Abbildung 3.42). Die Leerlaufspannung wird in jedem Punkt der Kennlinie von der Lage der Fermienergie der Elektronen bestimmt. Da sich mit jedem eingelagerten Lithiumatom die atomistische Umgebung im Kristallgitter ändert, ändert sich auch das Energieniveau der Elektronen. Einen Sonderfall stellen die Plateaus in den Potentialverläufen dar. Hierbei handelt es sich um eine Phasenseparation zwischen einer Lithium-reichen und einer Lithium-armen Phase. Dies lässt sich durch zusätzliche Energiebeiträge im Kristallgitter erklären, beispielsweise durch mechanische Beiträge auf Grund der Ausdehnung des Kristallgitters bei Lithiumeinlagerung. Der prominenteste Vertreter dieses Effekts ist das LiFePO_4 , bei dem sich diese sogenannte *miscability gap* über fast den gesamten Konzentrationsbereich erstreckt.

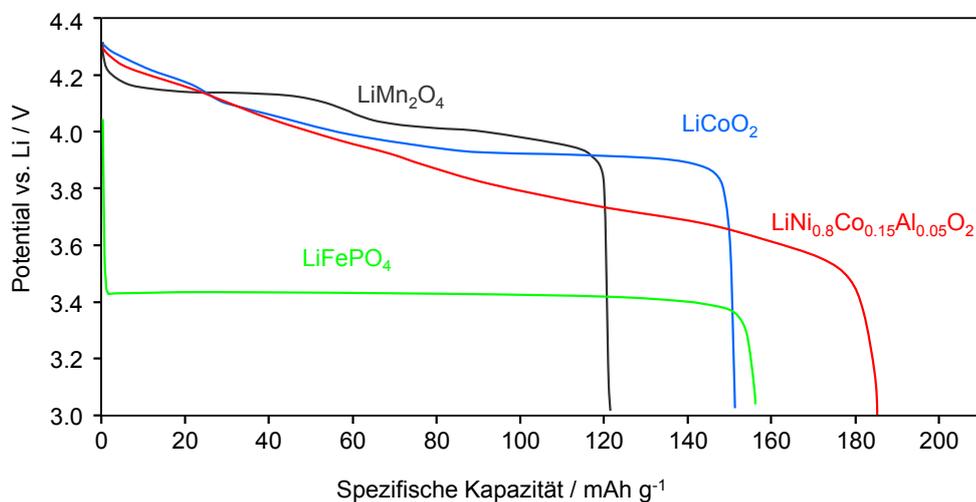


Bild 3.42.: Potentialverlauf verschiedener Kathodenmaterialien in Abhängigkeit von der Lithium-Konzentration.

Eine weitere Eigenschaft der verschiedenen Aktivmaterialien ist die Dimensionalität der Diffusionswege. Je nach Kristallstruktur kann der Lithium-Transport entlang eindimensionaler Pfade (LiFePO_4), in zweidimensionalen Ebenen (LiCoO_2) oder in allen drei Raumrichtungen (LiMn_2O_4) erfolgen.

Alle Kathodenmaterialien besitzen eine niedrige elektronische Leitfähigkeit, weshalb ein Leitadditiv (typischerweise feinkörniger Ruß) zugesetzt werden muss. Dabei wird das pulverför-

mige Aktivmaterial mit wenigen Gewichtsprozent Leitruß sowie einem Polymerbinder (z.B. PVDF) vermischt und als poröse Schicht auf einen Stromableiter aufgebracht.

In Abbildung 3.43 sind zwei Kathodenstrukturen im Vergleich zu sehen. Die REM-Aufnahme der ersten Kathode (Abb. 3.43a) zeigt kugelartige Strukturen, die aus LiFePO_4 bestehen, sowie Kohlenstofffasern, die die elektronische Leitfähigkeit der Struktur sicherstellen sollen. In der zugehörigen Rekonstruktion (Abb. 3.43b) ist zu erkennen, dass die LiFePO_4 -Agglomerate (grün) eine innere Porosität aufweisen, und dass die Kohlenstofffasern (dunkelgrau) gut verteilt zwischen den Partikeln liegen. Im Gegensatz dazu ist die zweite Mikrostruktur wesentlich einfacher aufgebaut. In der REM-Aufnahme (Abb. 3.43c) ist nicht viel von der Struktur zu erkennen. Erst die Rekonstruktion (Abb. 3.43d) offenbart, dass auch bei dieser Kathode Agglomerate aus LiFePO_4 (grün) zum Einsatz gekommen sind, die jedoch weniger gleichmäßig geformt sind und eine höhere Porosität aufweisen. Der Kohlenstoffzusatz (dunkelgrau) ist in dieser Kathode in Form von Leitruß fein verteilt zwischen den Agglomeraten, wodurch ein deutlich höherer Volumenanteil notwendig ist, um eine gute Leitfähigkeit der Schicht zu gewährleisten.

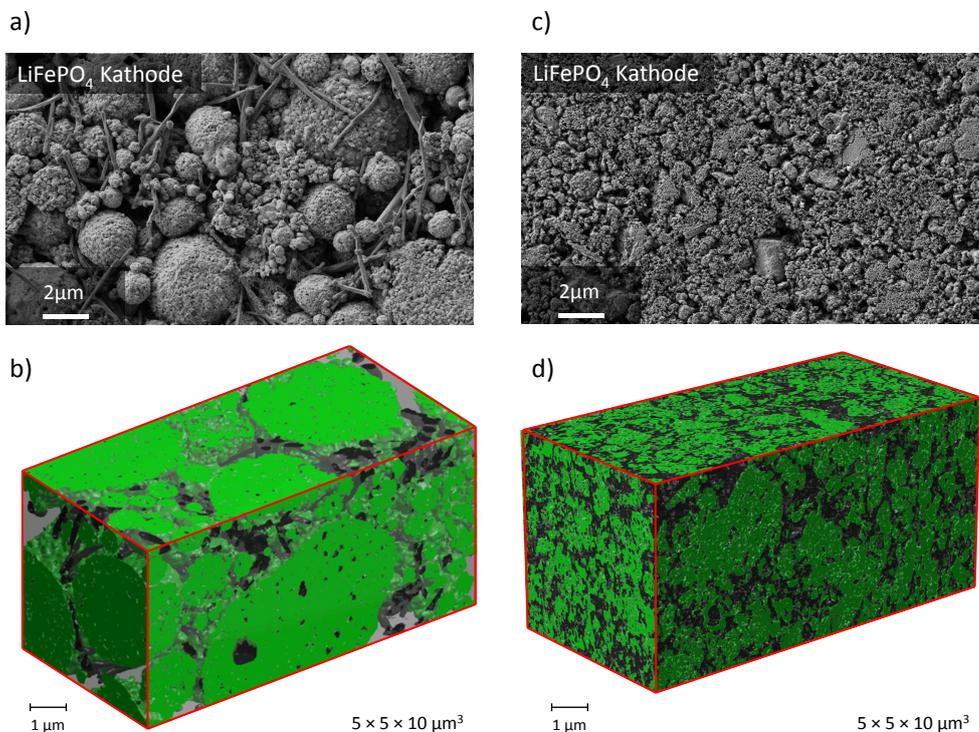


Bild 3.43.: Vergleich der Mikrostrukturen von zwei LiFePO_4 Kathoden a) und c), sowie ihrer Mikrostrukturenrekonstruktionen b) und d). Dabei ist das Aktivmaterial LiFePO_4 in grün dargestellt, der Kohlenstoffzusatz in dunkelgrau.

Lithiumcobaltdioxid (LiCoO_2 ; 2D Li-Transport)

Lithium-Kobaltdioxid (LiCoO_2) ist ein gängiges, kommerziell eingesetztes Kathodenmaterial mit einem hohen mittleren Elektrodenpotential von 3,9 V vs. Li. Die praktisch nutzbare Kapazität liegt bei etwa 150 mAh/g, da in der Praxis nur 0,6 Lithium-Atome pro Formeleinheit aus dem Gitter ausgebaut werden können. Ursache ist die Lagenstruktur des Kristallgitters, das aus einer Folge von Co-O-Li-O-Co... Schichten besteht. Wird das Lithium vollständig entfernt, kommen zwei Sauerstoff-Lagen aufeinander, was zu einer exothermen Reaktion unter Sauerstoffabgabe führt. Dies muss durch eine entsprechende Schutzschaltung sichergestellt werden, die vor allem beim Laden die Spannung auf maximal 4,2 V begrenzt. Auf Grund des stark

gestiegenen Kobalt-Preises setzen sich inzwischen neue Materialien immer mehr durch, die billiger und teilweise auch resistenter gegen Überladung sind.

Lithiummanganspinell (LiMn_2O_4 ; 3D Li-Transport)

Lithiummanganspinell hat ein recht hohes mittleres Elektrodenpotential von 4,0 V, wobei die Entladekurve eine doppelte s-Form aufweist (siehe Abbildung 3.42). Die praktische Kapazität liegt bei ungefähr 120 mAh/g, wenn eine durch den Elektrolyten vorgegebene obere Spannungsgrenze von 4,2 V verwendet wird. Das LiMn_2O_4 ist auch bei höheren Potentialen noch stabil. Weitere Vorteil gegenüber LiCoO_2 sind der geringere Preis, ausreichende Vorkommen und Ungiftigkeit. Allerdings führen die Auslösung von Mangan aus dem Kristallgitter und Gitterumwandlungen bei tiefen Ladezuständen bei LiMn_2O_4 zu einer niedrigen Langzeitstabilität. Die negativen Eigenschaften werden deutlich abgeschwächt, wenn LiMn_2O_4 in einer Blend-Elektrode (Mischung mehrerer Aktivmaterialien) eingesetzt wird oder durch Substitution eines Teils des Mangans durch andere Elemente stabilisiert wird (siehe Abschnitt über $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$).

NMC ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$; 2D Li-Transport)

Bei $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, dem sogenannten NMC, handelt es sich um ein ganzes Stoffsystem. Durch die verschiedenen Anteile von Ni, Co und Mn versucht man, die Vorteile der reinen Materialien zu kombinieren:

- LiCoO_2 : hohe Kapazität
- LiNiO_2 : gute Hochstromfähigkeit
- LiMn_2O_4 : Überladestabilität sowie günstiger Preis

Abhängig von den Mischungsanteilen liegt die erzielbare Kapazität zwischen 130 und 160 mAh/g, bei einer mittleren Entladespannung von ca. 3,9 V.

Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4 ; 1D Li-Transport)

Lithiumeisenphosphat unterscheidet sich deutlich von den bisher vorgestellten Materialien. Es ist ein Metallphosphat und nicht ein Metalloxid, und kristallisiert in der Olivinstruktur. So existieren nur eindimensionale Transportpfade für das Lithium durch das Kristallgitter (siehe Abbildung 3.39). LiFePO_4 besitzt eine theoretische Kapazität von 168 mAh/g, die in der Praxis auch fast vollständig ausgenutzt werden können. Das mittlere Elektrodenpotential liegt bei nur 3,4 V vs. Li und verringert die erzielbare Energiedichte der Zelle. Eine besondere Eigenschaft ist die sehr flache Entladekennlinie, das Elektrodenpotential bleibt über einen weiten Li-Konzentrationsbereich konstant (siehe Abbildung 3.42). Grund hierfür ist die Koexistenz einer Li-reichen und einer Li-armen Phase (2-Phasen-Reaktion). Das große Plus von LiFePO_4 liegt bei der Zyklenstabilität (6,8% Volumenausdehnung beim Laden), der thermischen Stabilität sowie dem günstigen Preis der ungiftigen Rohstoffe. Ein großer Nachteil ist die geringe elektronische und ionische Leitfähigkeit. In der Praxis versucht man diese Nachteile durch Nanopartikel sowie Oberflächenbeschichtungen aus wenigen Kohlenstofflagen (ca. 5 nm) zu begegnen.

Thermische Stabilität von Kathodenmaterialien

Ein wichtiges Kriterium zur Bewertung von unterschiedlichen Kathodenmaterialien ist deren intrinsische Sicherheit. Intrinsische Sicherheit bedeutet, dass das Material in sich sicher ist und ohne äußere Einflüsse keine Sicherheitsgefährdung darstellt. Dabei spielt vor allem der sogenannte „Thermal Runaway“ eine wichtige Rolle, wobei eine sich selbst verstärkende Erwärmung der Zelle bzw. Elektrode stattfindet, was im schlimmsten Fall ein Abbrennen oder Ex-

plodieren der Zelle verursacht. Dabei kann es mehrere Ursachen für den thermischen Runaway geben:

- Überladen
- Laden/Entladen mit hohen Strömen (Joule'sche Wärme)
- externer Kurzschluss der Zelle
- interner Kurzschluss im Elektrolyt (Li-Dendrit)
- mechanische Beschädigung des Separators

Durch die Erhitzung der Elektrode bzw. den Ausbau von zu viel Lithium wird das Gitter der betroffenen Kathode destabilisiert. Bei manchen Kathodenmaterialien entsteht dabei Hitze, die den Effekt wiederum verstärkt und somit das Zersetzen der Kathode beschleunigt. Dieses Verhalten lässt sich an den DSC (Differential Scanning Calorimetry) Kurven in Bild 3.44 an einem Peak der DSC-Kurve erkennen. Wird ein Punkt in der ansteigenden DSC-Kurve erreicht, ist der Prozess durch äußere Einflüsse nicht mehr aufzuhalten. Materialien, die diesen verstärkenden Effekt aufgrund von Selbsterwärmung nicht zeigen, gelten unter diesem Gesichtspunkt als intrinsisch sicher. Ein Beispiel für ein solch sicheres Material ist das Kathodenmaterial LiFePO_4 , welches bei seiner Zersetzung keine Wärmeentwicklung und somit keinen „Thermal Runaway“ zeigt. Das Gefährliche an einem sogenannten „Thermal Runaway“ ist die Kombination der verwendeten Materialien in Lithium-Ionen-Batterien. Neben Kathode und Anode ist hier vor allem der Elektrolyt zu nennen. Der heute hauptsächlich eingesetzte Flüssigelektrolyt besteht zu einem Großteil aus organischen Lösungsmitteln, welche bei einem Brand hochgiftige Reaktionsprodukte freisetzen. Diese wiederum stellen ein Sicherheitsrisiko der Zelle dar, auch wenn die Erhitzung der Zelle nicht aufgrund von sich zersetzenden Kathodenmaterialien, sondern beispielsweise durch einen internen Kurzschluss verursacht wird. Eine endgültige Lösung des Sicherheitsproblems ist daher nur durch Elektrolyte mit ungefährlichen Lösungsmitteln oder Gel- bzw. Festelektrolyte zu erreichen.

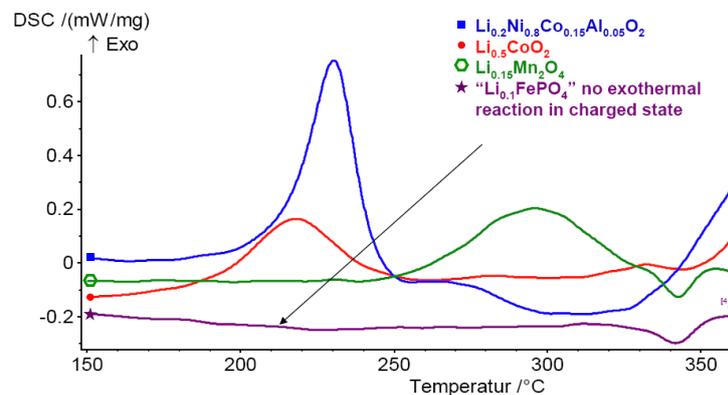


Bild 3.44.: DSC-Kurven (Differential Scanning Calorimetry) verschiedener Kathodenmaterialien

Elektrolytmaterialien

In Lithium-Ionen-Batterien werden in der Regel Flüssigelektrolyte eingesetzt. Der Elektrolyt soll einerseits die Selbstentladung der Batterie durch geringe elektrische Leitfähigkeit verringern, andererseits aber für Lithium-Ionen eine hohe Leitfähigkeit aufweisen. Die üblichen Elektrolyte basieren auf Lösungen eines oder mehrerer Lithiumverbindungen

(LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4), den Leitsalzen (siehe Abbildung 3.45), in organischen Lösungsmitteln.

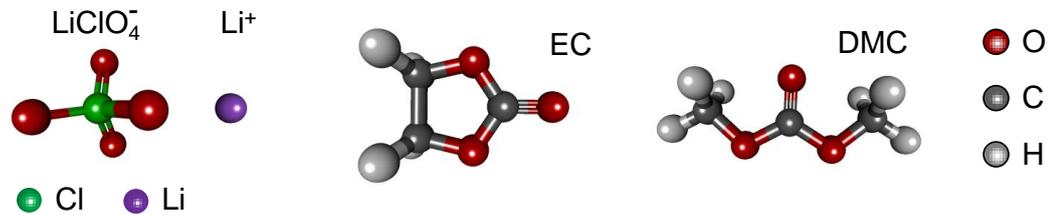


Bild 3.45.: Bestandteile eines organischen Elektrolyten: LiClO_4 als Leitsalz (links), Ethylencarbonat (EC) als stark polares Lösungsmittel (mitte) und Dimethylcarbonat (DMC) (rechts) zur Einstellung der Viskosität.

Das Lithiumsalz wird in einem stark polaren Lösungsmittel wie Ethylencarbonat (EC: $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_3$) oder Propylencarbonat (PC: $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_3$) gelöst. Um die Viskosität des Flüssigelektrolyten zu verringern und die Leitfähigkeit zu erhöhen wird ein weiteres Lösungsmittel zugesetzt. Hierfür werden am häufigsten Dimethylcarbonat (DMC: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$), Ethylmethylcarbonat (EMC: $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) oder Diethylcarbonat (DEC: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$), bzw. Mischungen hiervon eingesetzt. Elektrolytlösungen sind nur in einem begrenzten Temperaturfenster flüssig. Bei Temperaturen oberhalb der Siedelinie verdampfen Komponenten des Flüssigelektrolyten, unterhalb der Liquiduslinie kristallisieren einige aus. Zwischen diesen beiden Kurven treten keine Phasenübergänge auf, die Ionenleitfähigkeit des Elektrolyten steigt mit der Temperatur an (Arrheniusverhalten):

$$\sigma_{\text{el}} = A \exp\left(\frac{-B}{R(T - T_0)}\right) \quad (3.12)$$

Dabei ist T_0 die Glasübergangstemperatur oder Erweichungstemperatur (die organischen Komponenten (Polymere) gehen von einem glasartigen in einen viskosen Zustand über). Die Wahl der Lösungsmittel beeinflusst entscheidend die Stabilität des Elektrolyten bei niedrigen Potentialen (Anode) bzw. hohen Potentialen (Kathode). An der Anode führt die niedrige Potentiallage des Graphits zur Zersetzung der Elektrolytbestandteile. Die Reaktionsprodukte lagern sich in Form einer Reaktionsschicht (siehe nächstes Unterkapitel SEI) auf der Anodenoberfläche ab.

An die Reinheit der Elektrolytkomponenten werden hohe Anforderungen gestellt. Beim Einsatz von LiPF_6 als Leitsalz führen selbst kleinste Spuren von Wasser zur Bildung von Fluorwasserstoff (HF), die dann das Aktivmaterial bzw. die SEI angreifen kann. Der maximal erlaubte Wassergehalt der Komponenten liegt deshalb meist unter 20 ppm (parts per million).

Neben den organischen Flüssigelektrolyten gibt es weitere Elektrolytkonzepte, die aber bisher noch nicht für Traktionsbatterien eingesetzt werden:

- Polymerelektrolyte: Lithium-Ionen-Leitung in einer Polymermatrix. Man unterscheidet zwischen echten Polymerelektrolyten (Bestandteile des Elektrolyten werden polymerisiert) und Gel-Elektrolyten (Polymer wird im Flüssigelektrolyt gelöst und bildet ein Gel).
- Ionische Flüssigkeiten: Salzschnmelzen, die bei Raumtemperatur noch flüssig sind und Lithium-Ionen leiten. Durch den Verzicht auf zusätzliche Lösungsmittel weisen die ionic liquids eine gute Stabilität bei hohen Potentialen auf, zur Zeit in der Entwicklungsphase.
- Festkörperelektrolyte: Lithium-Ionen leitende Festkörper wie zum Beispiel amorphe/teilkristallisierte Gläser (LaTiAl-Phosphate). Der Einsatz von Festelektrolyten bringt Vor-, aber auch Nachteile, zur Zeit befinden sich diese Konzepte in der Entwicklungsphase

Solid Electrolyte Interphase (SEI)

An beiden Elektroden kommt es während der ersten Lade- und Entladezyklen zur (irreversiblen) Ausbildung einer Reaktionsschicht. Diese wird auf der Anodenseite SEI-Film genannt. Die Schichteigenschaften lassen sich durch die Parameter Temperatur und Stromdichte in diesen ersten Zyklen variieren, diesen Vorgang nennt man Formierung. Die SEI besteht aus verschiedenen Komponenten: anorganischen Verbindungen wie Li_2O und organischen, die aus Zersetzungsprodukten des flüssigen Elektrolyten entstehen. Die SEI spielt für die Stabilität der Gesamtzelle eine wichtige Rolle, insbesondere für die Grenzfläche Anode/Elektrolyt. Die SEI passiviert die Oberfläche der Anode (Graphit), wodurch sich der Elektrolyt nicht weiter zersetzt. Weiterhin wirkt sie wie ein Sieb, durch das die Lithium-Ionen aus dem Elektrolyt nur ohne Solvathülle an die Anodenoberfläche gelangen und unter Elektronenaufnahme als neutrales Lithium-Atom in das Wirtsgitter eingelagert werden können. Angestrebt werden dünne und stabile SEI-Filme, die wenige Lithium-Ionen aus Elektrolyt und/oder Elektroden binden und somit die Zellkapazität, Zellwiderstand oder Zellalterung wenig beeinträchtigen. Auf jeden Fall verursacht die SEI zusätzliche Verluste, zusätzliche Additive im Elektrolyten können die Bildung und die Zusammensetzung der SEI gezielt beeinflussen oder manche Reaktionsprodukte binden.

Separatoren

Der Separator bildet die elektrisch isolierende, mechanisch stabile Zwischenschicht zwischen den beiden Elektroden. Hierzu muss er bei Verwendung eines Flüssigelektrolyten dauerhaft den Kontakt zwischen den beiden Elektroden unterbinden und sowohl unter den stark oxidierenden (positive Elektrode) bzw. reduzierenden (negative Elektrode) Bedingungen als auch gegen die Bestandteile des Elektrolyten stabil sein. Der Separator muss eine ausreichend hohe und gleichmäßige Porosität besitzen, um möglichst viel Elektrolyt aufzunehmen. Einen möglichst geringen Innenwiderstand erhält man durch einen kurzen Transportweg der Lithium-Ionen zwischen den Elektroden, daher wird der Separator möglichst dünn ausgeführt (etwa $20 \mu\text{m}$).

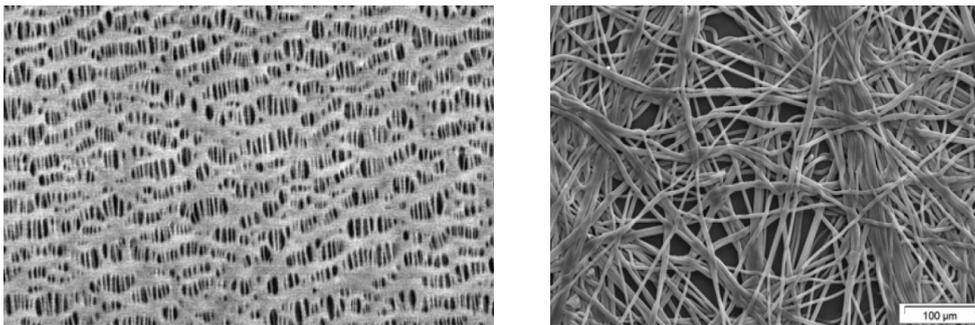


Bild 3.46.: Oberflächen von Batterieseparatoren aus gestreckter PP-Folie (links) bzw. einem Separator-Vlies (rechts).

Meist werden Materialien wie Polypropylen oder Polyethylen eingesetzt. Diese werden durch mechanische Dehnung von dichten Folien mit einer Porosität versehen (siehe Abbildung 3.46 links) oder durch Verspinnen von Polymerfäden zu einem Vlies (siehe Abbildung 3.46 rechts) hergestellt. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität können den Separatoren isolierende Keramikpartikel zugefügt werden (siehe Abbildung 3.47).

Ein „shut-down“ Mechanismus bietet beim „thermal runaway“ eine bessere Sicherheit gegen Kurzschluss. Dabei wird der Separator in drei Lagen ausgeführt, von denen die mittlere einen

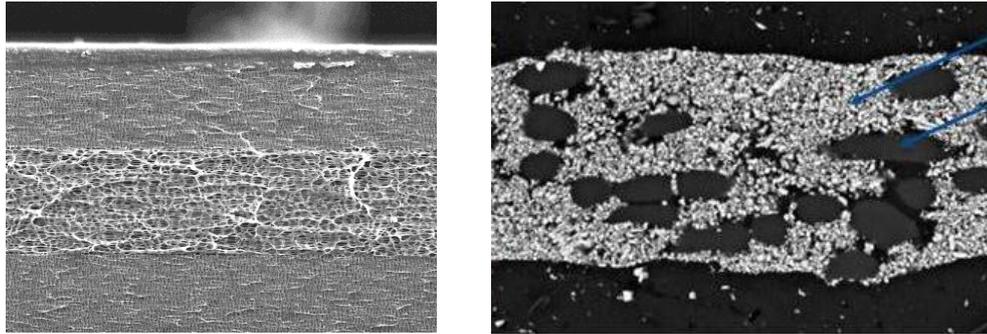


Bild 3.47.: Querschnitt eines dreilagigen Batterieseparators (PP PE PP), Schmelzpunkte: 160°C 130°C 160°C (links) bzw. eines Separators mit eingebetteten Keramikpartikeln (rechts).

niedrigeren Schmelzpunkt als die äußeren Schichten besitzt (siehe Abbildung 3.47). Bei Erhitzung durch eine exotherme Reaktion der Elektroden schmilzt somit als erstes die innere Schicht, was zu einem Verschließen der inneren Porosität und somit zu einer elektrischen und mechanischen Trennung der beiden Elektroden führen soll.

Stromableiter

Als Stromableiter werden (elektronenleitende) Metalle verwendet, auf denen die Aktivmaterialien der Elektroden ausreichend gut haften. Außerdem ist eine chemische Stabilität beim jeweiligen Elektrodenpotential erforderlich, d.h. es erfolgt keine Reaktion mit Lithium oder den Elektrolytkomponenten. In fast allen Fällen wird eine dünne Folie aus Aluminium (Al) für die Kathode und aus Kupfer (Cu) für die Anode verwendet.

Gesamtzelle (Spannungen, Energie-/Leistungsdichten)

Je nach Anwendung lässt sich eine Lithium-Ionen-Zelle aus verschiedenen Elektrodenmaterialien und Elektrolyten kombinieren. Entscheidend sind dabei die Anforderungen, nach denen die Auswahl der Materialien erfolgen muss. Ein erstes Kriterium ist die Leerlaufspannung, die je nach Materialkombination eine unterschiedliche Höhe und eine andere charakteristische SOC-Abhängigkeit zeigt (3.4.4). Für die Anwendung z.B. als Traktionsbatterie kann die Verwendung einer Batterie mit möglichst flacher OCV-Kurve von Vorteil sein, da so kontinuierlich eine konstante Leistung zur Verfügung gestellt werden kann. Der Nachteil hierbei ist die ungenügende Beobachtbarkeit des Ladezustandes und somit die Notwendigkeit einer aufwändigeren Ladungszustandschätzung. Typische Leerlaufspannungen der heutigen Lithium-Ionen Zellen liegen je nach Zellchemie zwischen 3,0 V und 4,2 V. Die Zellspannung resultiert aus der Subtraktion von Anoden- und Kathodenpotential. Abbildung 3.48 zeigt den Verlauf der Kathoden- und der Anodenspannung in einer Zelle während einer kompletten Entladung. Dabei wird deutlich, dass nur ein gewisser Teil der Elektrodenkapazität ausgenutzt wird. Das liegt zum einen am begrenzten Lithiumvorrat in der Zelle. Dieser verursacht eine Verkleinerung des aktiven Bereichs der Elektroden. Zusätzlich sind die Kapazitäten der Einzelelektroden unterschiedlich groß. Die Anodenkapazität ist für gewöhnlich höher als die Kathodenkapazität gewählt, um ein Abscheiden von überschüssigem Lithium auf der Anode zu verhindern (Lithium-plating). Hierbei ist wichtig zu wissen, dass das aktive Lithium durch die Kathode in die Zelle eingebracht wird, und somit die Lithiummenge mit der Kathodenkapazität korreliert. Aus diesen Gründen ist das Verhältnis aus Anoden zu Kathodenkapazität ca. $C_{An}/C_{Kath} = 1,05$ gewählt, da so

verhindert wird, dass zuviel Lithium in der Zelle ist.

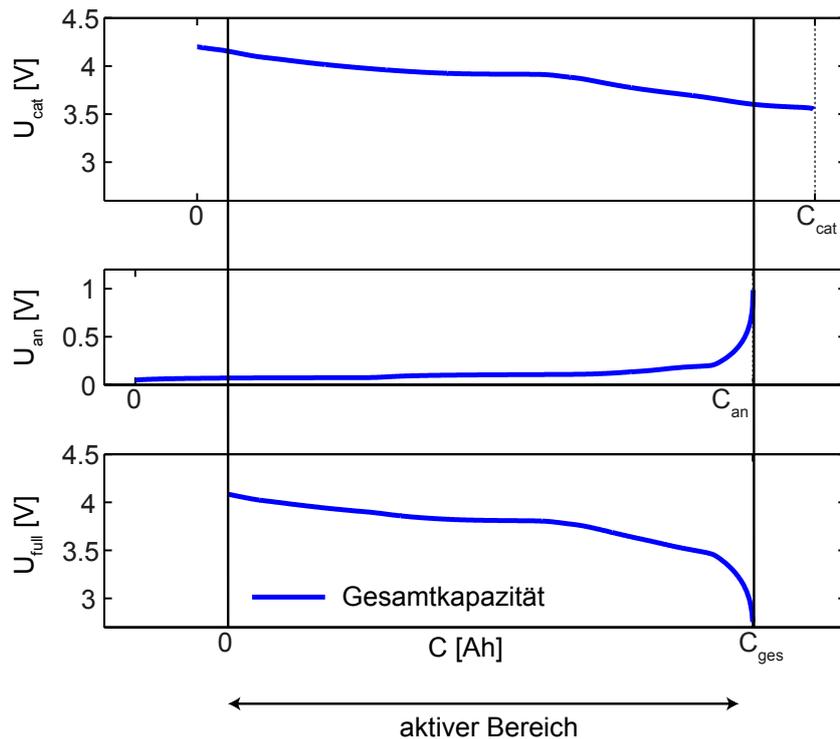


Bild 3.48.: Verlauf des Kathodenpotentials (oben), des Anodenpotentials (Mitte) und der Vollzellenspannung (unten) während einer vollständigen Entladung. Durch die vertikalen Begrenzungen ist der aktive Bereich der einzelnen Elektroden in der Vollzelle eingezeichnet.

Ein anderes Kriterium für die Konfiguration der Gesamtzelle sind die Energie- und Leistungsdichte sowie die Herstellungskosten. Wo für die Elektromobilität eine möglichst hohe Energie- und Leistungsdichte auch unter Inkaufnahme eines hohen Preises entscheidend sind, kann bei einer Batterie für die stationäre Anwendung eine Zelle mit niedrigeren Energie- und Leistungsdichten akzeptiert werden, wenn dafür die Kosten pro kWh Speicherkapazität gesenkt werden können. Typische Energiedichten der aktuellen Zellgeneration von Hochenergiezellen liegen bei 150 Wh/kg. Der Preis solcher Zellen liegt bei ca. 300 Euro/kWh (Stand 2012).

Bauformen

Für Lithium-Ionen-Zellen gibt es unterschiedliche Bauformen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:

Rundzellen

Bei der Rundzelle handelt es sich um eine industriell etablierte Bauform für Lithium-Ionen-Zellen, welche kostengünstig in hohen Stückzahlen gefertigt werden kann. Der bekannteste Vertreter ist der Zelltyp mit der Bezeichnung 18650, der gegenwärtig z.B. in den meisten Batteriemodulen von Laptops und Powertools eingesetzt wird. Die Bezeichnung 18650 steht dabei für die Maße Durchmesser (18 mm) und Länge (65,0 mm) des Zellgehäuses.

Abbildung 3.49 zeigt mittels Röntgentomographie aufgenommene Bilder einer 18650-Rundzelle im Längs- bzw. Querschnitt. Die Zelle besteht aus aufgerollten, jeweils doppelseitig mit dem je-

weiligen Aktivmaterial beschichteten Stromableitern aus Kupfer (Anode) und Aluminium (Kathode), die von einem mit flüssigem Elektrolyt gefüllten Separator elektrisch voneinander isoliert werden. Der Zellwickel wird in eine Kunststoffolie eingerollt und die Stromableiter von Anode und Kathode durch Verschweißen mit Boden bzw. Deckel des Zellgehäuses nach außen geführt. Das mechanisch widerstandsfähige und damit sichere Gehäuse verfügt über ein Überdruckventil, welches bei einem Anstieg des Innendrucks automatisch öffnet und dabei auch die elektrischen Kontakte irreversibel trennt [53]. Ausgasungen bis hin zu Zellbränden können durch interne Kurzschlüsse, Über- oder Tiefentladen verursacht werden.

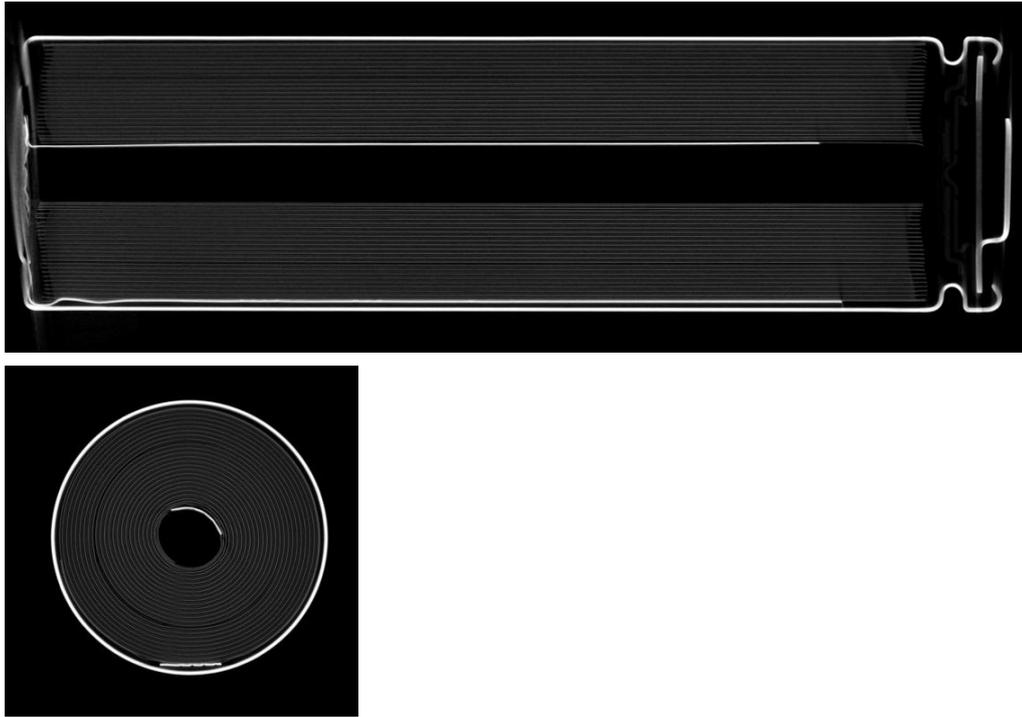


Bild 3.49.: CT-Scan (Computertomographie) einer 18650 Rundzelle.



Bild 3.50.: Lithium-Ionen-Zellen: Rundzelle mit $C_{Nenn} = 4,4Ah$ für HEV Anwendungen (links), Prismatische Zelle mit $C_{Nenn} = 40Ah$ zum Einsatz im EV (mitte) und Pouch-Zelle mit $C_{Nenn} = 6,5Ah$.

Prismatische Zellen

Bei prismatischen Lithium-Ionen Zellen wird der Elektrodenstapel bzw. ein flach gefertigter Elektrodenwickel in ein quaderförmiges Metallgehäuse eingesetzt. Abgesehen von der Gehäuseform ist diese Bauweise der von Rundzellen sehr ähnlich. Prismatische Einzelzellen für Klein-

geräte wie Handys, Kompaktkameras und Musikplayer verfügen über eine eigene Schutzschaltung inklusive Temperaturüberwachung.

Pouch-Zellen

Die dritte Bauform für Lithium-Ionen Zellen sind sogenannte „Coffeebag“- oder „Pouchzellen“. Hier wird der Elektrodenstapel aus Anode, Kathode und Separator in eine flexible, beidseitig mit Kunststoff beschichtete Aluminiumfolie eingeschweißt. Die Beschichtung der Folie wirkt einerseits als Isolator, andererseits ist sie chemisch resistent gegen die in der Zelle verwendeten Bestandteile der Elektroden und Elektrolyte. Pouchzellen sind durch den Wegfall des Metallgehäuses in ihrer Bauform sehr platzsparend und können flexibel an die jeweilige Anwendung angepasst werden. Durch ihre Form kann eine hohe Packungs-/Energiedichte des Batteriepacks erreicht werden, gleichzeitig kann die in der Zelle entstandene Wärme gezielt über die Stromableiter abgeführt werden. Da der Zellstapel in die beschichtete Aluminiumfolie eingeschweißt wird, sind die Bereiche um die Anschlussfahnen hierbei besonders kritisch. Die Dichtigkeit des Zellgehäuses muss stets gewährleistet sein. Elektrolytverlust oder der Zutritt von Außenluft bzw. Feuchtigkeit führt direkt zu einer irreversiblen Alterung der Zellen, bis hin zum Totalausfall.

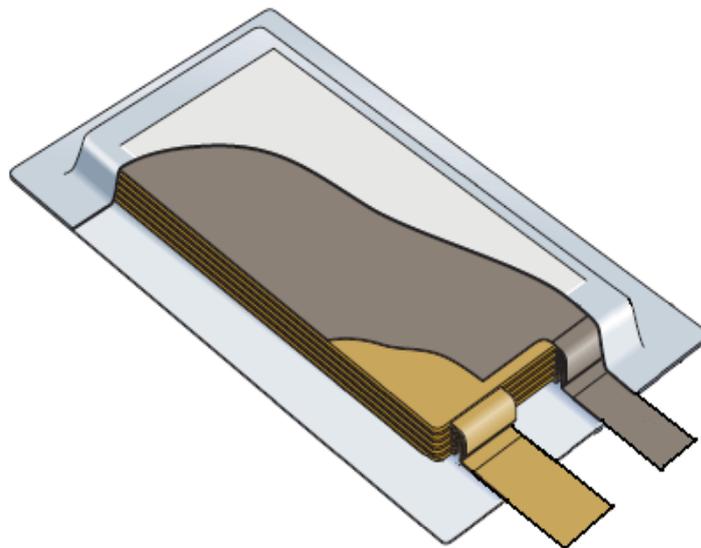


Bild 3.51.: Schemazeichnung einer Pouch Zelle in Stapelbauweise („Die Welt der Batterien“ [60]).

Traktionsbatterien

Die Anforderungen hinsichtlich Energie- und Leistungsdichte unterscheiden sich, abhängig vom Fahrzeugtyp, in welchem die Batterie eingesetzt wird:

- mild hybrid (MHEV): Kraftstoffeinsparung durch Start-Stopp Automatik, Rekuperation der Bremsenergie und Unterstützung des Verbrennungsmotors beim Beschleunigen (Boost). Die Ladung erfolgt ausschließlich während der Fahrt.
- full hybrid (FHEV): Wie MHEV, aber zusätzlich auch rein elektrisches Fahren über kurze Strecken.
- Plug-In Hybride (PHEV) besitzen, als Sonderfall eines Full Hybrids, eine höhere Reich-

weite im rein elektrischen Fahrbetrieb und bieten zusätzlich die Möglichkeit, die Traktionsbatterie mittels Ladestation am Stromnetz aufzuladen.

- full electric vehicle (FEV): Der Antrieb erfolgt ausschließlich durch den Elektromotor. Die Traktionsbatterie wird grundsätzlich im Stand durch eine externe Ladestation geladen.

Die nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über Kapazitätswerte und Spannungen der Batteriemodule für die einzelnen Fahrzeugtypen [52]:

Spezifikation	MHEV	FHEV	PHEV	FEV
Leistung E-Motor	10-20 kW	20-100 kW	20-100 kW	<100 kW
Batteriekapazität	<2 kWh	<5 kWh	5-15 kWh	15-40 kWh
DC-Spannung	36-150 V	150-200 V	150-200 V	150-400 V
Reichweite elektrisch	<3 km	20-60 km	<100 km	100-250 km

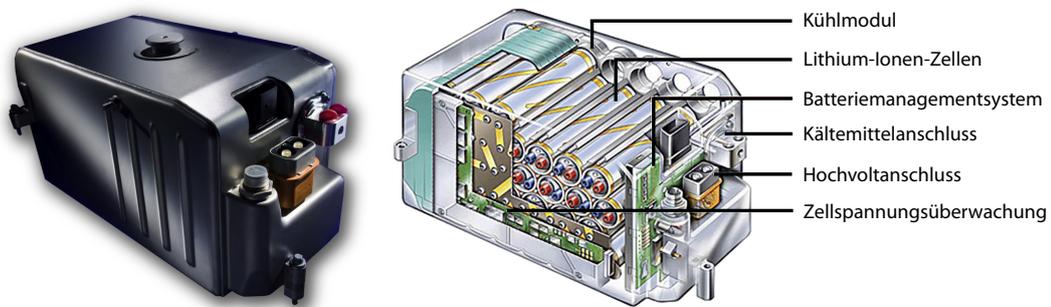


Bild 3.52.: Batteriemodul des Mercedes S400 Hybrid.

Sicherheit

Speziell bei Lithium-Ionen-Batterien spielt die Sicherheit eine sehr wichtige Rolle. Das liegt zum einen an der höheren Energiedichte und damit am höheren Gesamtenergieinhalt der Batterie, mit der im Fehlerfall auch die Folgen schlimmer werden. Zusätzlich sind die meisten Bestandteile einer Li-Ionen-Zelle hochreaktiv. So kann das als Kathodenmaterial eingesetzte Metalloxid bei der Zersetzung Sauerstoff abgeben, der die Verbrennung des organischen Elektrolyten ohne äußere Luftzufuhr ermöglicht. Die dabei freiwerdende Energie ist ungefähr sechsmal so groß wie die nutzbare elektrische Energie der Zelle [50]. Dieser exotherme Prozess kommt ab einer bestimmten Temperatur in Gang und ist danach nicht mehr zu stoppen. Er wird deshalb auch als „thermal runaway“ bezeichnet. Um solche unkontrollierte Reaktionen in der Zelle zu verhindern, können unterschiedliche Maßnahmen getroffen werden. Eine wichtige Rolle spielt der Separator, der einen internen Kurzschluss unter allen Umständen verhindern muss und gleichzeitig die Zellreaktionen stoppen soll (Notabschaltung) (siehe auch Kapitel 3.4.6). Ein weiterer Sicherheitsgewinn wird durch die Verwendung „sicherer“ Materialien erreicht (Beispiel Lithiumeisenphosphat (LiFePO_4) als Kathode). Bei allen Zelltypen wird eine starke Gasentwicklung, die zum Explodieren führen kann, durch Sollbruchstellen im Gehäuse „kontrolliert“, die den Überdruck im Fehlerfall entweichen lassen. Zusätzlich zu diesen inneren Sicherheitsvorkehrungen wird eine Reihe von äußeren Sicherheitsmaßnahmen getroffen. Eine wichtige Rolle spielt hierbei die Temperatur der Zelle. Wird diese zu hoch, muss die

Entladung (bzw. die Ladung) auf jeden Fall unterbrochen werden. Außerdem muss die Maximalspannung begrenzt werden, um ein Überladen zu verhindern. Eine solche Schutzschaltung ist im Consumer-Bereich (Laptops, Handy, Powertools) in der Regel im Gehäuse des Akkus integriert. Bei größeren Batterien übernimmt das Batteriemanagementsystem (BMS) zusätzliche Funktionen. So wird die Aufladung bei tiefen Temperaturen nicht oder mit kleineren Strömen durchgeführt. Zusätzlich werden vor dem Ladevorgang teilweise Tests durchgeführt, ob die Batterie sich wie erwartet verhält [50].

3.5. Messtechnik

3.5.1. OCV-Kennlinien

Wie bereits im Elektrodenkapitel beschrieben, hängt das Elektroden-Potential von der Lithiumkonzentration im Aktivmaterial ab. Die theoretische Berechnung des Potentialverlaufs ist komplex und nicht ohne weiteres für jedes Elektrodenmaterial möglich. Deshalb wird dieser Potentialverlauf in der Praxis gemessen und als Leerlaufspannungskennlinie bezeichnet. Die zu untersuchende Elektrode wird gegen eine Referenz-Elektrode aus metallischem Lithium gemessen. Die Messung selbst kann nun auf zwei Arten erfolgen:

1. Stationäre Messung: Zuerst wird ein definierter Ladungszustand angefahren, der in eine entsprechende Lithiumkonzentration im Aktivmaterial umgerechnet werden kann. Anschließend muss ein stationärer Zustand erreicht werden. Je nach Leitfähigkeit der Elektrode kann dieser Ausgleichsvorgang mehrere Stunden bis Tage dauern bis eine konstante Zellspannung erhalten wird. Dieser Wert entspricht der Leerlaufspannung bei dem zuvor eingestellten Ladungszustand. Dieser Vorgang muss nun für jeden Punkt der OCV-Kennlinie wiederholt werden. Entsprechend groß ist der Zeitaufwand für eine sorgfältige Messung. Die Schwierigkeit ist nun, die Bedingungen über diesen langen Zeitraum (teils mehrere Wochen) konstant zu halten. Außerdem muss die Zelle selbst ausreichend stabil sein, so dass Alterung und Selbstentladung über den Messzeitraum vernachlässigbar sind.
2. Quasistationäre Messung: Um Zeit zu sparen, wird häufig eine Entladung mit einem kleinen konstanten Strom durchgeführt. Der Strom muss dabei so klein gewählt sein, dass die Zelle zu jedem Zeitpunkt nahe des Gleichgewichts ist und dynamische Verluste (Ohmsche- und Polarisationsverluste) vernachlässigbar sind. Dies entspricht C-Raten von $C/40$ bis $C/100$, wobei sich die Messdauer auf wenige Tage verkürzt.

Der Verlauf der Leerlaufspannung ist materialspezifisch, da sich die Einlagerungsvorgänge von Lithium im Aktivmaterial unterscheiden. Die OCV-Kennlinie wird für die Modellierung auf Elektroden-, Zell- oder Batterieebene benötigt.

3.5.2. Entladekennlinien

Im Gegensatz zur OCV-Kennlinie sind bei den Entladekennlinien dynamische Verlustanteile enthalten. Durch einen Vergleich der OCV-Kennlinie mit Entladekennlinien bei verschiedenen Stromstärken lassen sich Aussagen über die Verlustprozesse (Ohmsche- und Polarisationsverluste) treffen. Typischerweise werden die Kennlinien über ein Feld verschiedener Entladeraten aufgenommen (z.B. $C/5$, $C/2$, $1C$, $2C$, $5C$). Trägt man die Spannung über der entnommenen Ladungsmenge auf, erkennt man sofort die bei einer bestimmten Entladerate nutzbare Kapazität (siehe Abbildung 3.10). Die Aufnahme von Entladekennlinien wird vor allem für die Charakterisierung von Vollzellen verwendet. Im Folgenden soll das Zustandekommen der charakteristischen Form kurz beschrieben werden.

Ausgangspunkt ist immer das Potential an der Oberfläche des Aktivmaterials, das durch die Oberflächenkonzentration vom Lithium bestimmt wird (OCV-Kennlinie). Dieses Potential kann im Ruhezustand an den Batterieklemmen gemessen werden. Wird die Zelle mit einem Strom belastet, treten ohmsche Verluste durch den Ionentransport im Elektrolyten sowie durch die elektronische Leitung in den porösen Elektroden auf. Dies bewirkt eine parallele Verschiebung der gesamten Entladekurve nach unten. Während der Entladung bildet sich in jedem einzelnen Partikel des Elektrodenmaterials ein Lithium-Konzentrationsgradient aus, da die Diffusionsgeschwindigkeit der Lithium-Ionen im Elektrodenmaterial limitiert ist (Festkörperdiffusion). Die

Höhe dieses Konzentrationsgradienten ist proportional zum Entladestrom. Des Weiteren baut sich ein Spannungsabfall aufgrund der Ladungstransferprozesse an den Elektroden- / Elektrolytgrenzflächen auf.

Bei hohen Strömen kann eine Lithiumverarmung an der Oberfläche jedes einzelnen Partikels der Elektrode entstehen. Diese Lithiumverarmung führt zu einem starken Ansteigen des Ladungsdurchtrittswiderstandes, da der Ausbau des Lithiums durch die zu langsame Lithiumdiffusion im Aktivmaterial limitiert ist. Dieser starke Anstieg des Ladungsdurchtritts-Widerstandes führt dann zum Einbrechen der Zellspannung und zur Verringerung der Entladekapazität bei hohen Strömen. Ein weiterer Prozess, der zu einem Einbrechen der Zellspannung führen kann, ist die Lithium-Verarmung im Elektrolyten durch zu langsamen Lithium-Transport in den Porenräumen der Elektrode. In diesem Fall wird der Ladungstransfer elektrolytseitig limitiert. Eine analoge Diskussion gilt natürlich auch für den Ladevorgang der Zelle.

3.5.3. Zyklische Voltammetrie

Bei der zyklischen Voltammetrie (CV) handelt es sich um ein Zyklieren der Batterie mit einer vorgegebenen Spannungsänderung. Als Spannungsverlauf wird eine Dreiecksspannung mit sehr langsamer Scanrate zwischen den maximalen Spannungsgrenzen der Elektrodenmaterialien angelegt (Abbildung 3.53). Aufgezeichnet wird dabei der durch die Zelle fließende Strom, der typischerweise über der angelegten Spannung aufgetragen wird. Wird durch die angelegte Spannung das Oxidations-/Reduktionspotential einer der in der Zelle vorhandenen Spezies erreicht, steigt der Strom stark an (Abbildung 3.54). Die charakteristischen Oxidations-/Reduktionspotentiale einer Elektrode zeigen sich in der OCV-Kennlinie durch Plateaus im Spannungsverlauf.



Bild 3.53.: Schematische Darstellung einer CV-Messung.

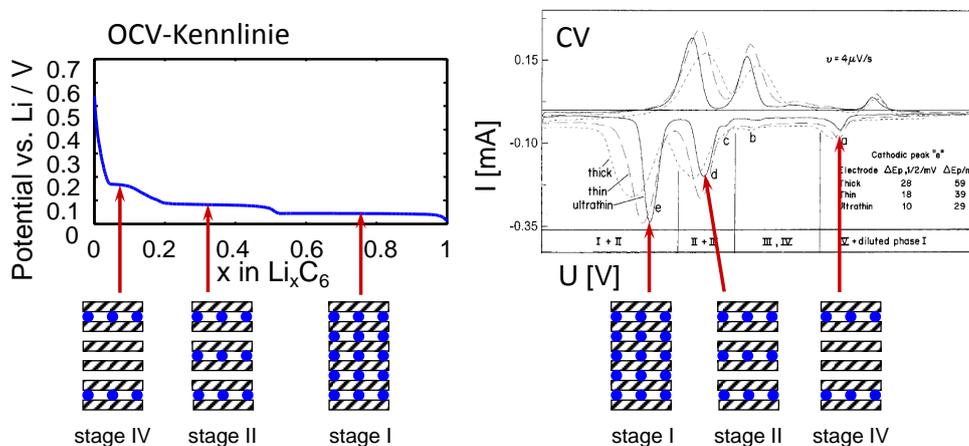


Bild 3.54.: links: OCV-Kennlinie; rechts: CV-Messung einer Graphit-Anode mit dem bekannten Stagingprozess [59].

Je nach Prozess und umgesetzter Ladungsmenge sieht der Stromverlauf über der Spannung unterschiedlich aus. Die eingesetzten Scanraten sind dabei in der Regel sehr klein (zwischen 1 mV/s und wenigen $\mu\text{V/s}$). Neben der Bestimmung der Oxidations-/Reduktionspotentiale kann die zyklische Voltammetrie zur Ermittlung des Potentialbereichs eingesetzt werden, in dem ein Material stabil ist. Werden mehrere Voltammogramme bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten aufgenommen, kann aus den Peakstromstärken auch die Lithium-Diffusionskonstante des Elektrodenmaterials berechnet werden.

3.5.4. Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Die Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie wurden schon in Kapitel 2.4 für Brennstoffzellen beschrieben. Auch bei Lithium-Ionen-Batterien ist die Impedanzspektroskopie eine adäquate Methode, um auftretende Verlustprozesse zu identifizieren und zu quantifizieren. Das Ziel der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist die Trennung unterschiedlich schneller Verlustprozesse durch die Messung des komplexen, frequenzabhängigen Innenwiderstandes der Zelle. Abbildung 3.55 zeigt ein typisches Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen-Zelle für den Automotive-Bereich. Generell treten bei den Lithium-Ionen-Batterien ähnliche Verlustprozesse auf wie in Brennstoffzellen. Dazu zählen ohmsche Verluste durch begrenzte elektronische und ionische Leitung, sowie nichtlineare Polarisationsprozesse wie Ladungstransferprozesse an Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt und Diffusionsprozesse von Lithium im Elektrodenmaterial.

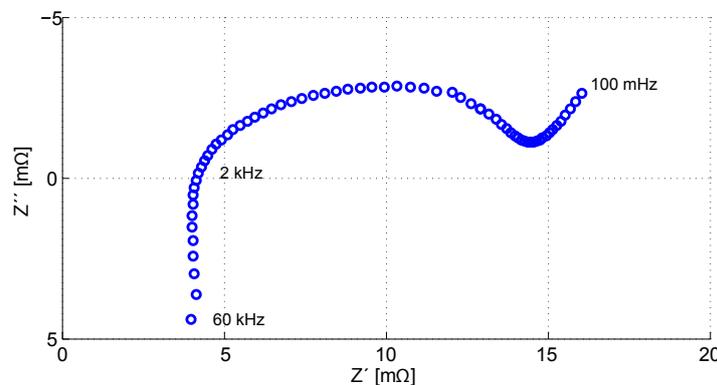


Bild 3.55.: Impedanzspektrum (Nyquistplot) einer prismatischen Lithium-Ionen-Zelle aus dem Automotive-Anwendungsbereich (SB LiMotive, $C_{Nenn} = 40 \text{ Ah}$).

Diese Prozesse finden sich im Impedanzspektrum, ähnlich zur Brennstoffzelle wieder. Allerdings treten bei der Lithium-Ionen-Batterie zusätzlich wesentlich langsamere Verlustprozesse auf, daher muss zu niedrigeren Frequenzen gemessen werden (Frequenzbereich bis 10 mHz). Diese Erweiterung des Frequenzbereichs erhöht einerseits die Messzeit deutlich und ist zudem besonders kritisch, da das System während der Impedanzmessung stationär sein muss. Während der Anregung mit besonders niedrigen Frequenzen ändert sich der Ladungszustand der Zelle sehr stark (Integration des Anregungsstromes über Anregungsperiode) und widerspricht somit der oben genannten Voraussetzung. Für die Messung zu niedrigeren Frequenzen gibt es aber alternative Messverfahren (Berechnung der Impedanz aus Sprung- oder Impulsantworten), die im Rahmen dieser Vorlesung allerdings nicht behandelt werden. Der generelle Unterschied zwischen den Impedanzspektren einer Brennstoffzelle und einer Batterie ist in diesem niederfrequenten Bereich zu finden. Während das Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle für niedrige Frequenzen gegen die reelle Achse konvergiert (siehe Abbildung 2.42), divergiert der Imaginärteil des Batteriespektrums. Ursache hierfür ist die Festkörperdiffusion von Lithium im Kristallgitter der Elektroden (siehe Kapitel 3.4.6). Dieser Diffusionsprozess in einem geschlossenen Volumen (Partikel einer Elektrode bzw. Gesamtvolumen der aktiven Elektrodenmasse) mit begrenztem Ladungsträgervorrat zeigt ein rein kapazitives Verhalten im Impedanzspektrum (Divergenz des Imaginärteils). Messtechnisch begründet zeigt sich dieses kapazitive Verhalten in der Änderung des Ladungszustandes für niedrige Frequenzen und der damit verbundenen Spannungsänderung. Der Quotient aus eingebrachter Ladung und veränderter Leerlaufspannung durch das Anregungssignal stellt somit das kapazitive Verhalten im Impedanzspektrum

dar.

Identifikation von Verlustprozessen

Das Ziel der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist die Trennung von linearen (ohmschen) und nichtlinearen Verlusten. Darüber hinaus ist es die Identifikation und Trennung aller in der Zelle auftretenden Verlustprozesse und das Verständnis ihrer physikalischen Ursache. Der erste Schritt zu diesem Verständnis führt über die Trennung in Anoden- und Kathoden-Verluste. Hierfür stehen mehrere Methoden zur Verfügung, die meist auf der Messung sogenannter Experimentalzellen (siehe Abbildung 3.56)) basieren.

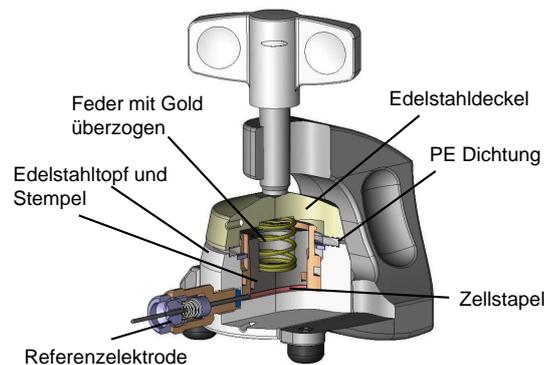


Bild 3.56.: Experimentalzellgehäuse der Firma EL-Cell [55].

Die zu untersuchenden Elektroden werden in diesen mit definierter Elektrodenfläche vermessen, dabei werden verschiedene Zellkonfigurationen aufgebaut:

1. Symmetrische Zellen: Die erste Methode zur Trennung der Elektrodenverluste ist die Vermessung symmetrischer Zellen, die entweder aus zwei Kathoden oder zwei Anoden aufgebaut werden (siehe Abbildung 3.57), und jeweils durch einen Separator getrennt und mit Elektrolyt befüllt sind. Die symmetrischen Zellen haben keine nutzbare Kapazität, eine Spannung von 0 V und können daher nicht als Energiespeicher eingesetzt werden. Die Identifikation der anodenseitig oder kathodenseitig auftretenden Verlustprozesse ist aber gegeben, da die Elektroden elektrochemisch aktiv sind und daher in der symmetrischen Zelle dieselben Verlustprozesse auftreten wie in der Vollzelle. Ein Vergleich der Frequenz, der Polarisierung und der Parameterabhängigkeiten der Verlustprozesse erlaubt somit die Zuordnung zu einer Elektrode.

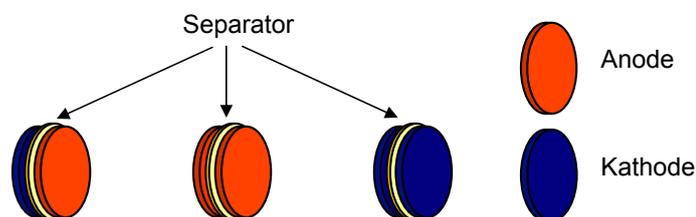


Bild 3.57.: Zellkonfigurationen zur Identifikation von Verlustprozessen mittels Impedanzspektroskopie: Vollzelle aus Anode und Kathode (links), symmetrische Anodenzelle (Mitte) und symmetrische Kathodenzelle (rechts).

2. Vollzelle mit Referenzelektrode: Eine andere Methode ist die Messung von Impedanzspektren über eine in die Vollzelle eingebaute Referenzelektrode (siehe Abbildung 3.58). Dabei wird die Zelle über die Arbeitselektroden mit einem sinusförmigem Strom angeregt und das Potential über eine Referenzelektrode (metallisches Lithium) zwischen den

beiden Arbeitselektroden abgegriffen. Über die Referenz fließt somit kein Strom und es entstehen dort keine Verlustprozesse. Die Impedanzmessung über Referenzelektrode erlaubt somit (prinzipiell) die getrennte Messung der Halbzellenpotentiale von Anode und Kathode.

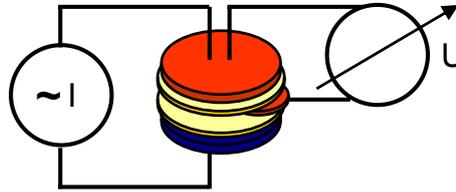


Bild 3.58.: Aufbau und Messanordnung einer Lithium-Ionen-Zelle mit Referenzelektrode.

Die Messung über Referenzelektroden ist in der Praxis allerdings umstritten, da sie ein hohes Fehlerrisiko durch geometrische (laterale Verschiebung von Kathode zu Anode) und elektrische (ungleiche Materialien von Kathode und Anode) Asymmetrien in der Zelle enthält. Entscheidend für die Fehlergröße sind der (reproduzierbare, geometrisch exakte) Aufbau der Experimentalzelle und die Lage und Geometrie der Referenzelektrode. Fehlerursache und Fehlervermeidung bei Referenzelektroden-Messungen werden experimentell und mit FEM-Simulation (siehe Abbildung 3.59) am IWE untersucht [54].

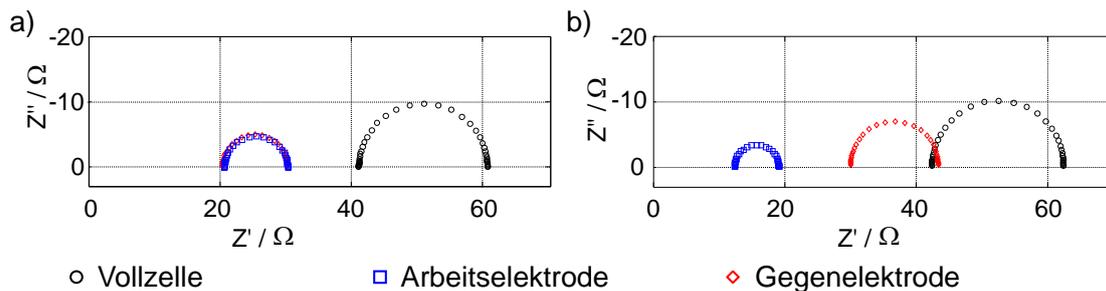


Bild 3.59.: Simulation von Impedanzmessung über Referenzelektrode mit (a) idealem Aufbau und (b) um 0,4 mm gegeneinander verschobenen Elektroden.

Nach Zuordnung der Verlustprozesse zu Anode und Kathode folgt die physikalische Interpretation. Dafür erfolgt zunächst die Untersuchung von Parameterabhängigkeiten wie Temperatur, Ladungszustand und der überlagerte Gleichstrom. Temperatur und Ladungszustand können ohne Probleme variiert werden und geben Aufschluss über die Natur des zugrundeliegenden Prozesses. In Abbildung 3.60 ist die Variation eines Impedanzspektrums einer Experimentalzelle ($\text{LiFePO}_4/\text{Li}$) über der Temperatur und dem Ladezustand dargestellt. So weist eine starke Temperaturabhängigkeit darauf hin, dass der Prozess thermisch aktiviert ist (beispielsweise die Festkörperdiffusion von Lithium im Elektrodenmaterial). Eine starke Ladungszustandsabhängigkeit kann zum Beispiel einen Ladungstransferprozess zwischen Elektrode und Elektrolyt kennzeichnen. Die Überlagerung eines unterschiedlich starken Offset-Stroms während Impedanzmessungen, wie es bei Brennstoffzellen problemlos gemacht werden kann, ist bei der Batterie ein kritischer Parameter. Eine Batterie ist unter Strombelastung kein stationäres System, da sie bei Gleichstrom kontinuierlich ihren Ladungszustand ändert. Die Messdauer der Impedanzmessung muss daher sehr kurz sein und kann somit nur bei hohen Frequenzen erfolgen. Eine Messung von Impedanzspektren unter Gleichstrom ist daher bei Batterien nicht sehr verbreitet. Eine weitere Möglichkeit zur physikalischen Interpretation von Verlustprozessen kann die gezielte Veränderung der Elektrodenstruktur sein (Porosität, Korngröße, Zusammensetzung). So

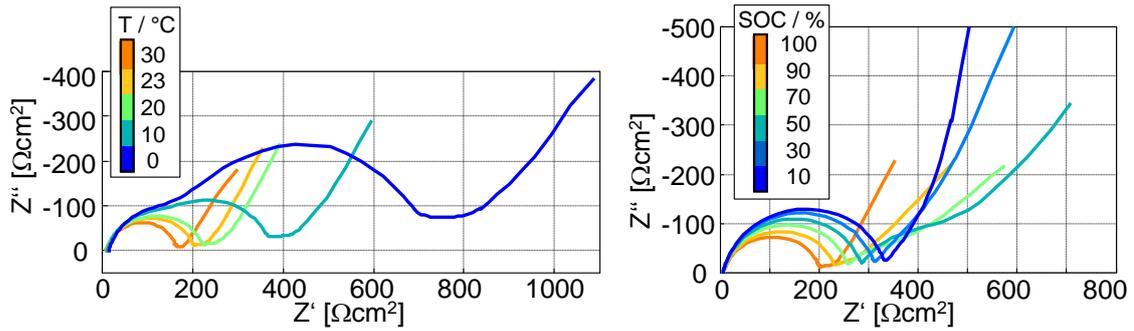


Bild 3.60.: Abhängigkeit des Impedanzspektrums einer Experimentalzelle aus LiFePO_4 -Kathode und metallischer Lithium-Anode für Temperaturvariation (links) und SOC-Variation (rechts).

lässt sich beispielsweise der Kontaktwiderstand zwischen Elektrodenpartikel und Stromableiter durch ein Kalandrieren (Walzen) der Elektrode nach der Herstellung verbessern. Dies wirkt sich dann im Impedanzspektrum aus (siehe Abbildung 3.61) und lässt somit eine physikalische Interpretation des entsprechenden Verlustprozesses zu.

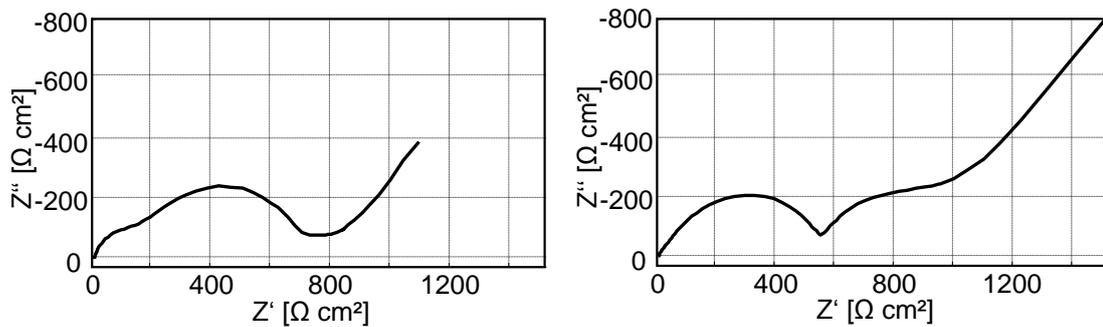


Bild 3.61.: Impedanzspektrum einer Experimentalzelle aus LiFePO_4 -Kathode und metallischer Lithium-Anode mit (links) nicht kalandrierter und (rechts) kalandrierter LiFePO_4 -Elektrode.

3.6. Elektrochemische Modellierung von Batterien

Die Zusammenhänge zwischen Ladungstransport und -konzentration und elektrischer Potentialverteilung unterliegen in ionischen wie in elektronischen Leitern denselben physikalischen Gesetzen. Es ist daher nicht überraschend, dass die Vorgänge in einem elektrochemischen System durch elektrische Impedanzelemente und die Theorie linearer Netzwerke beschrieben werden können. Die Grundtypen der Impedanzelemente, die zur Modellierung der beschriebenen Prozesse in Batterien und Brennstoffzellen gleichermaßen verwendet werden, werden im Folgenden dargestellt.

3.6.1. Ohmscher Widerstand

Ein ohmscher Widerstand eignet sich zur Beschreibung eines Leitungsvorganges, also der Bewegung von Ladungsträgern in einem homogenen Medium unter Einwirkung eines elektrischen Feldes. Hier besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der spezifischen Leitfähigkeit σ des Materials und dem aus der Messung bestimmten Widerstand

$$R = \frac{l}{\sigma A} \quad (3.13)$$

wobei l die Länge und A der Querschnitt der Probe sind. Der ohmsche Widerstand ist frequenzunabhängig und rein reell (siehe Abbildung 3.62), d.h. die aus Impedanzmessung und Gleichstrommessung bestimmten Widerstände müssen übereinstimmen.

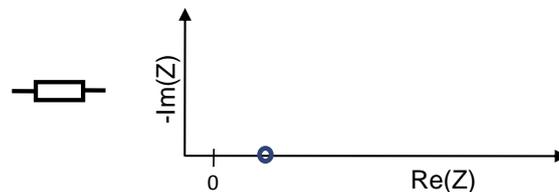


Bild 3.62.: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve eines ohmschen Widerstandes.

Er kann sowohl zur Beschreibung elektronischer als auch zur Beschreibung ionischer Leitungsmechanismen verwendet werden. Mit dem ohmschen Widerstand kann auch eine elektrochemische Durchtrittsreaktion (charge transfer resistance) an Grenzflächen beschrieben werden. Der Durchtrittswiderstand R_{CT} ist definiert als $R_{CT} = \frac{\delta\eta}{\delta iF}$. Hierin sind iF der Grenzflächenstrom und η die Überspannung. R_{CT} gibt dann die Reaktionshemmung an der Grenzfläche wieder.

3.6.2. Ideale Kapazität

Die ideale Kapazität zeigt im Gegensatz zum ohmschen Widerstand ein frequenzabhängiges Verhalten. Die Impedanzortskurve lässt sich durch

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (3.14)$$

beschreiben und enthält lediglich einen imaginären Anteil. In Abbildung 3.63 ist der Verlauf der komplexen Impedanz der idealen Kapazität für veränderliche Anregungsfrequenzen dargestellt.

Die Impedanzortskurve konvergiert für hohe Frequenzen gegen den Ursprung, was einem Kurzschluss gleichkommt. Für tiefe Frequenzen divergiert der Imaginärteil in negativer Richtung.

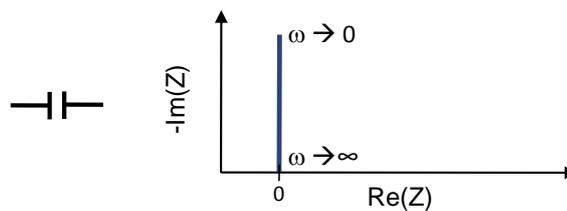


Bild 3.63.: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer idealen Kapazität.

Durch eine ideale Kapazität lassen sich zum Beispiel sogenannte Doppelschicht-Kapazitäten darstellen, die an Grenzflächen zwischen unterschiedlich leitenden Medien (Elektrode/ Elektrolyt, Elektrode/Stromsampler, ...) entstehen. Anschaulich gesprochen bewirkt die Hemmung des Ladungstransfers ein Aufstauen von Ladungsträgern an der Grenzfläche. Die Grenzfläche wird polarisiert. Die resultierende elektrische Doppelschicht verhält sich kapazitiv. Parallel zum Faradayschen Strom über die Grenzfläche fließt daher ein Verschiebungsstrom, dessen Betrag mit steigender Frequenz zunimmt. Ein solches System kann durch die Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands mit einem Kondensator beschrieben werden (siehe folgendes Kapitel zu RC-Element).

3.6.3. Induktivität

Ein weiteres Element zur Beschreibung von Impedanzdaten ist die ideale Induktivität. Sie lässt sich durch den komplexen Impedanzausdruck

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (3.15)$$

darstellen und besteht lediglich aus einem positiven, rein imaginären Anteil. Hier steht L für die Induktivität und ω für die veränderliche Anregungsfrequenz. Für niedrige Frequenzen konvergiert der Imaginärteil der idealen Induktivität gegen Null, wohingegen er für hohe Frequenzen divergiert. Abbildung 1.59 zeigt den Verlauf der Impedanzortskurve einer idealen Induktivität. Die Induktivität bei elektrochemischen Impedanzmessungen kann unterschiedliche Ursachen haben.

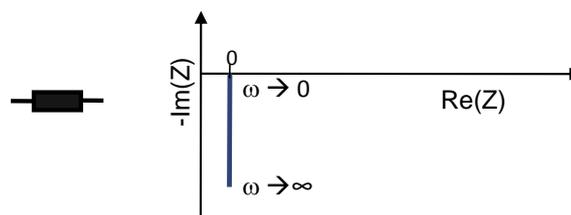


Bild 3.64.: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer idealen Induktivität.

Bei hohen Frequenzen machen sich die Induktivitäten störender Leitungseinflüsse bemerkbar, die die Impedanzmessung verfälschen. Sie bewirken eine Verschiebung der Impedanzkurve zu positiven imaginären Werten. Aufgrund von Streuung und Einkopplung in der Messanordnung lässt sich dieser Einfluss zumeist nicht durch einfache Subtraktion eines induktiven Anteils korrigieren. Eine weitere Ursache kann das gemessene elektrochemische System sein. So kann

beispielsweise durch die Geometrie von Batteriezellen bzw. ihrer Stromableiter induktives Verhalten entstehen. Dabei wirken die Stromableiter aufgrund ihrer Geometrie induktiv und verfälschen somit das gemessene Impedanzspektrum. Auch diese Induktivität ist meist nicht ideal und kann daher nicht ohne weiteres durch einfache Subtraktion vom Impedanzspektrum korrigiert werden.

3.6.4. Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Kapazität (RC-Element)

Eine typische Impedanzortskurve enthält (meist kapazitive) Halbkreise, die als Relaxationsprozesse mit einer diskreten Zeitkonstante gedeutet werden können. Ein idealer Halbkreis mit dem Mittelpunkt auf der reellen Achse lässt sich durch eine Parallelschaltung eines ohmschen Widerstands mit einer Kapazität beschreiben. Die Impedanz dieses RC-Elements ist zu

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \text{ mit } \tau = RC \quad (3.16)$$

definiert und kann z.B. eine oben beschriebene Durchtrittsreaktion an einer Grenzfläche im Zusammenspiel mit der entstehenden Doppelschichtkapazität wiedergeben. Die Ortskurve der Impedanz eines RC-Elements beschreibt in der konjugiert komplexen Widerstandsebene einen Halbkreis (Abbildung 3.65) mit dem Mittelpunkt auf der reellen Achse. Für kleine Frequenzen ist $Z(\omega \rightarrow 0) = R$ (Gleichstromwiderstand), im Scheitelpunkt gilt $\omega_0 = 1/RC$ und $Z(\omega_0) = \frac{1}{2} * (R - jR)$. Für $\omega \rightarrow \infty$ verschwindet die Impedanz.

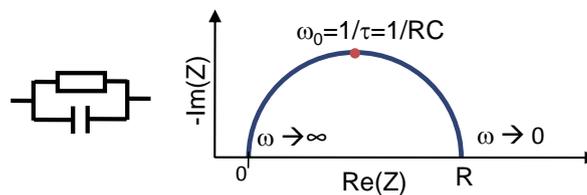


Bild 3.65.: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer idealen RC-Elements.

3.6.5. Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Konstantphasenelement (RQ-Element)

Aufgrund inhomogener Verteilungen der Stoffkonzentrationen und der Temperatur über reale Grenzflächen existieren in realen elektrochemischen Systemen lokal verschiedene R- und C-Werte. Diese Nicht-Idealitäten führen dazu, dass die in der Praxis gemessenen Impedanzverläufe nahezu immer vom idealen Halbkreis-Verlauf abweichen. Typischerweise sind die gemessenen Halbkreise flacher, die Mittelpunkte liegen unterhalb der reellen Achse (Abbildung 1.62). Die vorhandene Doppelschicht lässt sich also nicht durch einen idealen Kondensator modellieren. Um dieses Verhalten darzustellen, wurde das Konstantphasenelement, auch Q-Element genannt, eingeführt. Seine Impedanz hat folgende Form:

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{(j\omega Q)^n} \quad (3.17)$$

Für $n = 1$ verhält sich Z_Q definitionsgemäß als idealer Kondensator, während es für $n = 0$ einem ohmschen Widerstand entspricht. Für $n < 1$ ändert sich die Steigung der Impedanzortskurve (Abbildung 3.66). Da der Exponent n variabel ist, kann das Konstantphasenelement eine große Vielfalt von Relaxationskurven beschreiben, es bietet jedoch keine direkte physikalische Interpretationsmöglichkeit.

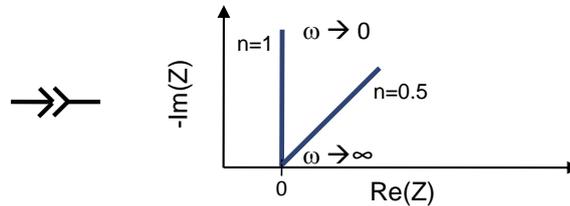


Bild 3.66.: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer Konstantphasenelements für verschiedene Exponenten.

Durch die Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Konstantphasenelement ergibt sich zur Modellierung der realen Verhältnisse an der Doppelschicht folgende Impedanz:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{(1 + R(j\omega Q)^n)} = \frac{R}{(1 + (j\omega RQ')^n)} = \frac{R}{(1 + (j\omega\tau)^n)} \quad (3.18)$$

mit der Zeitkonstante $\tau = RQ'$ und der Grenzfrequenz $\omega_0 = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{RQ'}$. Die oben gezeigte Umformung dient dabei der Übersichtlichkeit, da so die Zeitkonstante als direkter Parameter in die komplexe Impedanz eingeht. Für verschiedene n sind in Abbildung 3.67 die Nyquistplots der entsprechenden RQ-Elemente dargestellt. Für $n = 1$ entspricht die Ortskurve einem idealen Halbkreis. Je stärker die Abweichung von der reellen Achse und damit die Abflachung ($n < 1$) ist, desto stärker weicht der Prozess von idealem RC-Verhalten ab.

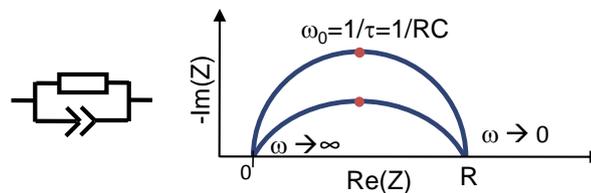


Bild 3.67.: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve eines RQ-Elements mit $n=1$ (oberer Halbkreis) und $n=0,5$ (abgeflachter Halbkreis).

3.6.6. Modellierung von Diffusionsprozessen (Warburg-Element)

Zur Modellierung von Diffusionsprozessen lassen sich sogenannte Warburg-Elemente verwenden. Diese werden aus den Fickschen Gesetzen zur Diffusion unter unterschiedlichen Randbedingungen abgeleitet. Es gibt zwei Typen von Warburg-Elementen endlicher Länge:

1. Das Finite-Length Warburg-Element, welches mit der frequenzabhängigen Impedanz:
 $Z_{FLW}(\omega) = R * \tanh((j\omega\tau)^{0.5}) / ((j\omega\tau)^{0.5})$
 beschrieben werden kann. Dabei ist die Kreisfrequenz, die Zeitkonstante τ und R der Widerstands-Belag des Warburg-Elements.
2. Das Finite-Space Warburg-Element, welches durch
 $Z_{FSW}(\omega) = R * \operatorname{cotanh}((j\omega\tau)^{0.5}) / ((j\omega\tau)^{0.5})$

widergegeben werden. Auch hier ist die Kreisfrequenz, die Zeitkonstante τ und R der Widerstands-Belag des Warburg-Elements.

Zum besseren Verständnis können Warburg-Elemente als Kettenleitermodelle dargestellt werden. Abbildung 3.68 (a) zeigt das Kettenleitermodell eines Finite-Length Warburg-Elements. Es besteht aus einer Verschaltung von Widerständen, die den Diffusionswiderstand pro Volumenelement beschreiben, und Kapazitäten, welche die chemische Kapazität des entsprechenden Volumenelements wiedergeben. Als Abschluss dient dem Finite-Length Warburg-Element ein Kurzschluss, welcher den kontinuierlichen Fluss der diffundierenden Spezies aus dem Ende der Diffusionszone darstellt. Abbildung 3.68 (b) zeigt das Kettenleitermodell des Finite-Space Warburg-Elements. Es unterscheidet sich zum Finite-Length Warburg-Element lediglich durch den offenen Abschluss des Kettenleitermodells. Dieser ist hier durch einen Kondensator ausgeführt, welcher für das kapazitive Verhalten und somit die begrenzte Aufnahme der diffundierenden Spezies in der Diffusionszone steht.

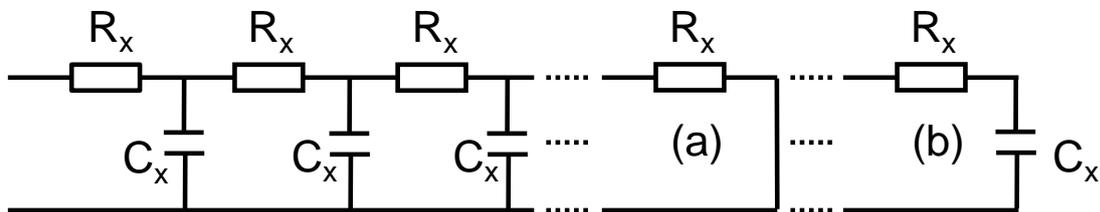


Bild 3.68.: Kettenleitermodell von (a) Finite-Length und (b) Finite-Space Warburg-Element

Die Ortskurven für den kurzgeschlossenen und offenen Fall sind in Abbildung 3.69 gezeigt. In beiden Fällen verläuft die Ortskurve für hohe Frequenzen entlang der 1. Winkelhalbierenden in einem Winkel von 45° . Dieser gerade Verlauf für hohe Frequenzen ergibt sich durch die sich ändernde Eindringtiefe der diffundierenden Spezies in die Diffusionszone. Für hohe Frequenzen ist der Blindwiderstand der Kondensatoren, gegeben durch

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C_x} \quad (3.19)$$

gering, wodurch die Eindringtiefe in die Diffusionszone sehr gering ist. Mit sinkender Frequenz steigt auch der Blindwiderstand von Z_C , wodurch die Eindringtiefe steigt und die weiteren $R_x - C_x$ -Komponenten des Ersatzschaltbildes zum Tragen kommen. Entspricht die Eindringtiefe der Dicke der Diffusionszone l_d , verhält sich die Ortskurve dem Abschluss entsprechend. Im kurzgeschlossenen Fall verhält sich die Ortskurve für $\omega \rightarrow 0$ wie ein RC-Element und konvergiert gegen die reelle Achse. Im offenen Fall verhält sich die Ortskurve für $\omega \rightarrow 0$ wie ein Kondensator und divergiert im Imaginärteil. Zur Beschreibung verteilter Parameter in realen Systemen lässt sich beim Warburg-Element, ebenso wie beim RC- bzw. RQ-Element, der Exponent variieren. Die Impedanzortskurven dieser sogenannten Generalized-Warburg-Elemente können mit den folgenden Gleichungen beschrieben werden:

1. Generalized Finite-Length Warburg-Element

$$Z_{GFLW}(\omega) = R * \tanh((j\omega\tau)^n) / ((j\omega\tau)^n)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, τ die Zeitkonstante und R der Widerstands-Belag des Warburg-Elements.

2. Generalized Finite-Space Warburg-Element

$$Z_{GFSW}(\omega) = R * \operatorname{cotanh}((j\omega\tau)^n) / ((j\omega\tau)^n)$$

Auch hier ist ω die Kreisfrequenz, τ die Zeitkonstante und R der Widerstands-Belag des Warburg-Elements.

Der Parameter n variiert zwischen 0 und 0,5. Ein kleinerer Parameter als 0,5 steht für eine „nicht ideale“ Diffusion. Entsprechend wird das Finite-Length Warburg-Element durch einen kleineren Parameter abgeflacht. Beim Finite-Space Warburg-Element sinkt die Steigung des kapazitiven Astes ab.

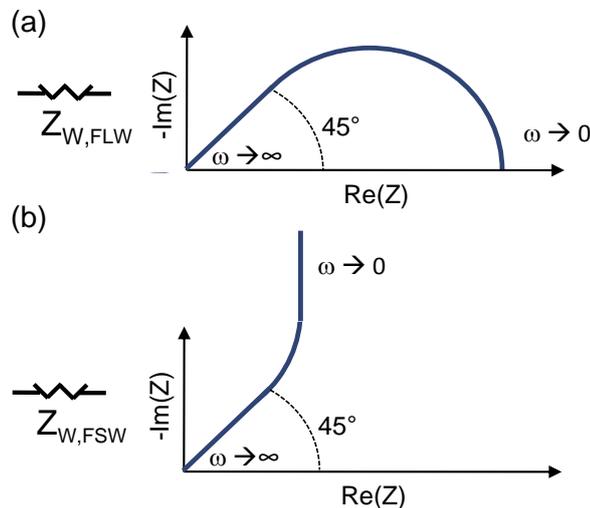


Bild 3.69.: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve von (a) Finite-Length und (b) Finite-Space Warburg-Element.

3.6.7. Elektrochemisches Ersatzschaltbild für Lithium-Ionen Batterien

Die Entwicklung elektrischer Modelle für Lithium-Ionen Einzelzellen und Batterien ist für die Entwicklung eines intelligenten Batteriemangement-Systems unabdingbar. Das Ziel ist die Identifikation und Quantifizierung aller elektrochemischen Vorgänge in einem System und deren Beschreibung durch elektrische Ersatzschaltbild-Modelle unterschiedlicher Abstraktion. Jedes dieser Modelle besteht aus den zuvor beschriebenen Ersatzschaltbildelementen und sollte möglichst jeden relevanten physikalischen Verlustprozess im Kennfeld der Zelle/der Batterie berücksichtigen. In dieser Vorlesung wird ein elektrochemisches Ersatzschaltbildmodell für eine Lithium-Ionen Experimentalzelle (Aufbau siehe Abbildung 3.70) vorgestellt. Die Zelle ist als sogenannte Halbzelle ausgeführt und besteht daher aus metallischem Lithium als Anodenmaterial. Als Kathode wird LiFePO_4 eingesetzt. Das Ersatzschaltbildmodell wurde mit den im Kapitel zur „Identifikation von Verlustprozessen“ vorgestellten Methoden entwickelt und bietet eine physikalisch motivierte Modellierung der auftretenden Verlustprozesse an. Abbildung 3.70 zeigt die Impedanzortskurve einer solchen Experimentalzelle mit dem angefitzten Modell.

Das Impedanzspektrum zeigt einen ohmschen bzw. induktiven Anteil für hohe Frequenzen. Der induktive Anteil wird durch die geometrischen Bedingungen der Stromableiter (Cu, Al) in der Zelle und die Zuleitungskabel des Messaufbaus verursacht und wird durch eine ideale Induktivität (L_0) modelliert. Der ohmsche Anteil setzt sich aus den ohmschen Widerständen von Stromableitern, Elektroden und vor allem dem Elektrolyt (inklusive Elektrolyt im Separator) zusammen, die im Ersatzschaltbildmodell alle in einem seriellen ohmschen Widerstand (R_0)

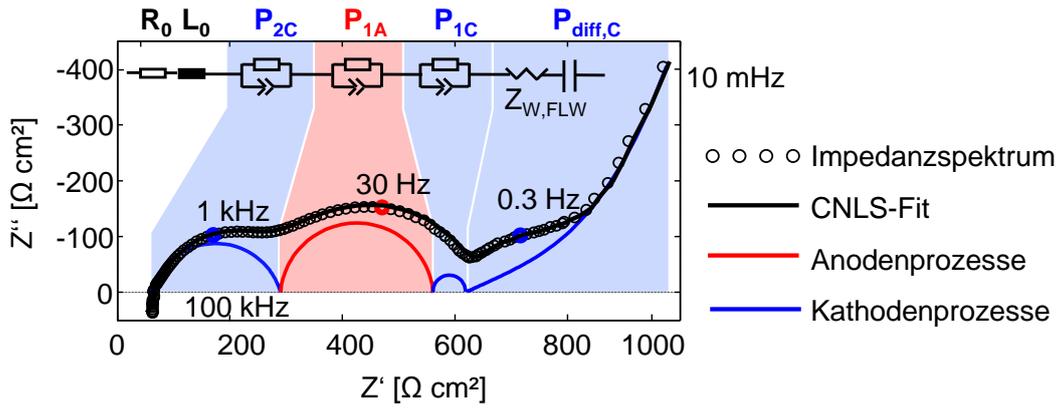


Bild 3.70.: Impedanzortskurve einer LiFePO₄-Lithium-Experimentalzelle mit dazugehörigem Ersatzschaltbildmodell

zusammengefasst werden. Im hohen bis mittleren Frequenzbereich treten drei Verlustprozesse auf, die als Polarisationsverluste an verschiedenen Grenzflächen identifiziert werden können. Diese können jeweils mit einem RQ-Element dargestellt werden. Dabei stellt der hochfrequente Polarisationsprozess den Kontaktwiderstand (P_{2C}) zwischen Kathodenkörnern und Stromableiter dar. Im mittleren Frequenzbereich lässt sich die Grenzfläche zwischen Lithium-Anode und Elektrolyt identifizieren. Dieser Verlustprozess ist der Reaktionsschicht auf der Lithium-Anode (SEI) und dem dort stattfindenden Ladungstransfer (P_{1A}) geschuldet. Bei tieferen Frequenzen tritt der Ladungstransferprozess (P_{1C}) zwischen Kathode und Elektrolyt auf. Im letzten Teil des Impedanzspektrums für Frequenzen unter 0.1 Hz zeigt sich das charakteristische kapazitive Verhalten von Lithium-Ionen Zellen, welches bei dieser Zellkonfiguration vollständig der Festkörperdiffusion ($P_{diff,C}$) im Kathodenmaterial zuzuordnen ist. ($P_{diff,C}$) lässt sich durch die oben vorgestellten Warburg-Elemente modellieren. Dabei lässt sich entweder das Finite-Space Warburg-Element, oder das Finite-Length Warburg-Element verwenden. Für das Finite-Length Warburg-Elements ist eine zusätzliche serielle Kapazität notwendig, um das kapazitive Verhalten der Festkörperdiffusion in die Kathodenkörner widerzugeben. Dieses kapazitive Verhalten ist bei der Modellierung durch das Finite-Space Warburg-Element bereits berücksichtigt. Abbildung 3.71 verdeutlicht noch einmal die physikalische Interpretation, die dem Ersatzschaltbildmodell zugrunde liegt.

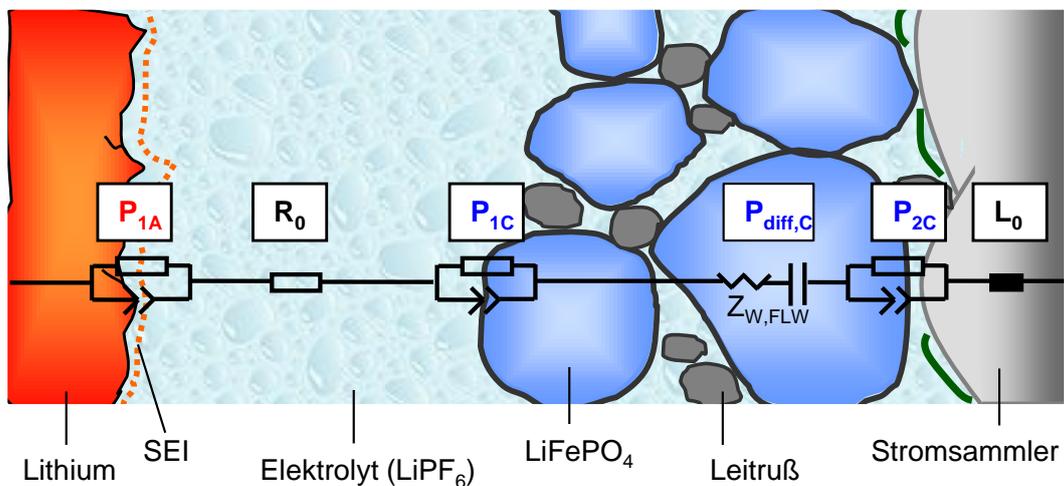


Bild 3.71.: Schema einer LiFePO₄-Lithium-Experimentalzelle mit dazugehörigem Ersatzschaltbildmodell

Das vorgestellte Ersatzschaltbild ermöglicht nun eine genaue Analyse der Lithium-Ionen Zelle bezüglich Parameterabhängigkeit oder auch Alterungsverhalten der einzelnen Verlustprozesse. Die Identifikation und Zuordnung der drei RQ-Elemente wurde erst durch die DRT-Analyse (Distribution of Relaxation Times) der Impedanzspektren möglich. Die DRT Analyse verzichtet auf a-priori-Wissen, wird auf jedes Impedanzspektrum angewendet, und setzt die Startparameter für den CNLS-fit. Dieses Auswerteverfahren von Impedanzspektren wurde am IWE für die Analyse von Brennstoffzellen entwickelt, die Grundlagen werden in der Vorlesung vorgestellt [56].

3.7. Verhaltensmodellierung

Für den Anwender von Batterien sind weniger Aussagen über die Natur der in der Batterie stattfindenden Prozesse wichtig, sondern eine möglichst präzise Prädiktion der Zellspannung unter diversen Szenarien. Am Beispiel eines Elektrofahrzeugs müssen folgende Fragen mit einem Modell beantwortet werden:

- Wie hoch ist die verbleibende Reichweite?
- Reicht die Leistung unter den Umgebungsbedingungen aus, um zu überholen?

Unter gegebenen Randbedingungen wie Temperatur, maximal und minimal zulässige Batteriespannung, können mit einem Modell verschiedene Szenarien simuliert werden und somit die Fragen beantwortet werden. Damit dies auch während der Fahrt geschehen kann, darf die Berechnung nur wenig Zeit in Anspruch nehmen, das heißt, das Modell muss echtzeitfähig sein. Die zuvor vorgestellten Modelle enthalten jedoch komplexe Elemente (z.B. RQ, Finite Length Warburg, etc.) und lassen keine einfache Implementierung zu. Um die hohen Echtzeitforderungen umsetzen zu können, müssen diese Modelle erst vereinfacht werden. Dies wird in der Praxis durch Approximation mit wenigen RC-Gliedern erreicht. Eine physikalisch sinnvolle Interpretation der Parameter ist dadurch aber nur stark eingeschränkt möglich.

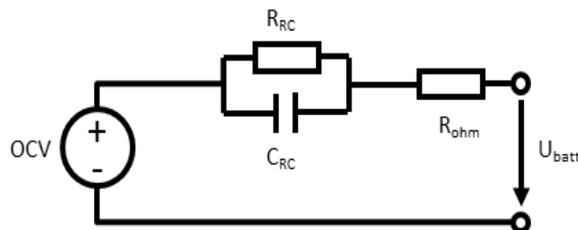


Bild 3.72.: Einfaches Verhaltensmodell einer Lithium-Ionen-Batterie

Ein weit verbreitetes Modell ist in Abbildung 3.72 dargestellt. Es besteht aus einer gesteuerten Spannungsquelle (OCV) zur Modellierung der Leerlaufspannung, einem ohmschen Widerstand R_{ohm} und einem RC-Glied, wobei die einzelnen Elemente folgende Funktionen übernehmen:

Spannungsquelle: Die Spannungsquelle dient zur Modellierung der Leerlaufspannung, die in Abhängigkeit vom Ladezustand adaptiert wird. Hierzu wird gewöhnlicherweise eine Kennlinie hinterlegt.

Ohmscher Widerstand: In diesem Widerstand R_{ohm} werden alle Prozesse abgebildet, deren charakteristische Frequenz oberhalb der Abtastfrequenz des Systems liegt. Während zuvor der ohmsche Widerstand zur Modellierung von Leitfähigkeiten verwendet wurde, so werden jetzt in einem ohmschen Widerstand der Elektrolyt, die Ableiter und die SEI zusammengefasst.

RC-Glied: Das RC-Glied wird zur Beschreibung des mittleren Frequenzbereichs verwendet. Während in einer Li-Ionen-Zelle grundsätzlich zwei Ladungstransfer-Prozesse auftreten (an der Anode und Kathode), werden durch diese Vereinfachung beide Prozesse mit einem Element beschrieben. Auch eine Verteilung der Relaxationszeiten, wie sie durch ein RQ-Element beschrieben werden, ist dadurch nicht mehr abzubilden.

Noch langsamer ablaufende Prozesse wie Diffusion werden meist nicht explizit berücksichtigt oder ganz vernachlässigt. Die Parameter der Ersatzschaltungselemente können durch Pulsmessungen oder mittels EIS identifiziert werden und werden oft in Abhängigkeit von Ladezustand, Temperatur und Strom angegeben. Um nun die Reichweite eines Fahrzeugs zu simulieren, wird

das Modell mit einem für die Strecke benötigten Stromprofil beaufschlagt und die Spannung simuliert. Unterschreitet die Spannung die untere Spannungsgrenze, bevor das Stromprofil zu Ende ist, kann das Ziel nicht mehr erreicht werden.

Literaturverzeichnis

Grundlegende Werke

- [1] *Hamann, C.H., Vielstich, W.*: Elektrochemie. Weinheim, Wiley-VCH, 4. Aufl. 2005
- [2] *Ivers-Tiffée, E., v. Münch, M.*: Werkstoffe der Elektrotechnik. Wiesbaden, Teubner, 10. Aufl. 2007
- [3] *Schaumburg, H.*: Werkstoffe der Elektrotechnik. Stuttgart, Teubner 1990

CO₂-Problematik und Umweltaspekte

- [4] *NOAA Research*: Earth System Research Laboratory, Global Monitoring Division, www.esrl.noaa.gov, 2011
- [5] *von Weizsäcker, E.U., Lovins, A.B., Lovins, L.H.*: Faktor 4: Doppelter Wohlstand – halbierter Verbrauch, München, Droemer Knauer 1996
- [6] *Arrhenius S.*: On the Influence of Carbonic Acid in the Air upon the Temperature of the Ground, Philosophical Magazine, Series 5, 41 (251), S. 237, 1896
- [7] *Deutscher Wasserstoff Verband*: Wasserstoff-Spiegel Nr. 4/00, <http://www.dwv-info.de>, 2000
- [8] *Deutscher Wasserstoff Verband*: Wasserstoff-Spiegel Nr. 3/00, <http://www.dwv-info.de>, 2000
- [9] *BMWI*: Energie in Deutschland, S. 18, 2011
- [10] *Kraftfahrt-Bundesamt*: Fachartikel: Emission und Kraftstoffe, 2011
- [11] *Bayrisches Landesamt für Umweltschutz*: Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs, April 2003
- [12] *McKinsey & Company*: Beitrag der Elektromobilität zu langfristigen Klimaschutzziele und Implikationen für die Automobilindustrie, 15. April 2010
- [13] *acatech - Deutsche Akademie der Technikwissenschaften*: Wie Deutschland zum Leitanbieter für Elektromobilität werden kann, 2010
- [14] *Die Bundesregierung*: Regierungsprogramm Elektromobilität, Mai 2011
- [15] *VDE*: E-Mobility 2020, Technologien - Infrastruktur - Märkte, November 2010
- [16] *ADAC Fahrzeugtechnik*: Elektroautos: Bestandsaufnahme/Kenndaten, Februar 2011

Thermodynamik

- [17] *Lucas, K.*: Thermodynamik: die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen, Berlin, Springer-Verlag 2001
- [18] *Stephan, K., Mayinger, F.*: Thermodynamik - Band 1 Einstoffsysteme, Berlin, Springer-Verlag 1998
- [19] *Stephan, K., Mayinger, F.*: Thermodynamik - Band 2 Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, Berlin, Springer-Verlag 1999
- [20] *Riedel, E.*: Allgemeine und Anorganische Chemie, Berlin, Walter de Gruyter 1990
- [21] *Atkins, P.W.*: Physikalische Chemie, Weinheim, Wiley 1994

- [22] *Barrow, G.M.*: Physikalische Chemie – Lehrbuch für Chemiker, Verfahrenstechniker, Physiker ab 3. Semester, Wiesbaden, Vieweg & Sohn 1985
- [23] *Alonso, M., Finn E.J.*: Physik, München, Addison-Wesley, 1992
- [24] *Müller, I.*: Grundzüge der Thermodynamik mit historischen Anmerkungen, Heidelberg, Springer-Verlag 1999
- [25] *Langbein, W.*: Thermodynamik: Grundlagen und Anwendungen, Frankfurt a.M., Verlag Harri Deutsch 1999

Brennstoffzellen

- [26] *Ledjeff, K.*: Brennstoffzellen. Heidelberg, Müller 1995
- [27] *Kordesch, K., Simader, G.*: Fuel Cells and their applications, Weinheim, VCH 1996
- [28] *Euler, K.J.*: Entwicklung der elektrochemischen Brennstoffzelle, Thiemig 1974
- [29] *Justi, E.W., Winsel, A.W.*: Kalte Verbrennung - Fuel Cells. Wiesbaden, Steiner 1962
- [30] *Appleby A.J., Foulkes F.R.*: Fuel Cells, New York, Van Nostrand Reinhold 1989
- [31] *Gaur K. et al.*: Defects and electrical conduction in mixed lanthanum transition metal oxides, J. Mat. Science **23**, S. 1725-1728, 1988
- [32] *McDougall, A.*: Brennstoffzellen. München, Pfiemer 1980
- [33] European Fuel Cell Projects 1995-2000, EUR 19368, ISBN 92-828-8418-3
- [34] Broschüre des Forschungsverbund Sonnenenergie, Themen 1999/2000
- [35] *IFC International Fuel Cells*: <http://www.internationalfuelcells.com>
- [36] *Sulzer*
- [37] *DaimlerChrysler*
- [38] *Steele, B.C.H.*: Fuel-cell technology: Running on natural gas, Nature **400**, no. 6745, S. 619-621, 1999
- [39] *Dicks, A.L.*: Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells, Journal of Power Sources **71**, S. 111-122, 1998
- [40] *Ledjeff, K. et al.*: Internal reforming for molten carbonate fuel cells, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94**, S. 956-960, 1990
- [41] Proc. of the 4th European SOFC Forum, European Fuel Cell Forum, S. 59-115, 2000
- [42] *Metzker, J.*: Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerke – Recherche und Vergleich unterschiedlicher Systeme im Hinblick auf die Modellbildung, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH), Studienarbeit, 2005

Batterien

- [43] *Kahlen, H.*: Batterien. Essen, Vulkan 1992
- [44] *Ledjeff, K.*: Energie für Elektroautos. Karlsruhe, Müller 1993
- [45] *Zirngiebl, E.*: Einführung in die angewandte Elektrochemie. Frankfurt am Main, Salle 1993
- [46] *Geller, S.*: Solid electrolytes. Topics in Applied Physics **21** Berlin, Springer 1977
- [47] *Schaumburg, H.*: Keramik. Stuttgart, Teubner 1994
- [48] *Dunn, B.*: Frontiers in beta-Alumina Research, MRS Bulletin 9/89
- [49] *Rand, D.A.J., Woods, R., Dell, R.M.*: Batteries for Electric Vehicles, Research Studies Press Ltd., Taunton, England, 1998
- [50] *Jossen, A., Weydanz, W.*: Moderne Akkumulatoren, Reichardt Verlag, 2006
- [51] *Meissner E., Richter G.*: The challenge to the automotive battery industry: the battery has to become an increasingly integrated component within the vehicle electric power system, Journal of Power Sources, Volume 144, Issue 2, pp. 438-460, 2005

- [52] *BMWi*: Stand und Entwicklungspotenzial der Speichertechniken für Elektroenergie – Ableitung von Anforderungen an und die Auswirkungen auf die Investitionsgüterindustrie, 2009
- [53] *Linden, D., Reddy, T. B.*: Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill Verlag, 2002
- [54] *Ender, M., Weber, A. and Ivers-Tiffée, E.*: Analysis of Three-Electrode Setups for AC-Impedance Measurements on Lithium-Ion Cells by FEM simulations, Journal of The Electrochemical Society, Volume 159, Issue 2, pp. A128-A136, 2012
- [55] '<http://www.el-cell.com>'
- [56] *Schichlein, H., Müller, A. C., Voigts, M., Krügel, A., and Ivers-Tiffée, E.*: Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 32, No. 8, pp. 875-882, 2002
- [57] '<http://www.VDA.de>'
- [58] '<http://www.adac.de/infotestrat/tanken-kraftstoffe-und-antrieb/elektroantrieb/default.aspx?tabid=tab2>'
- [59] *Levi, M.D., Aurbach, D.*: Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium, Journal of Physical Chemistry, Vol. 101, pp. 4630-4640, 1997
- [60] 'www.grs-batterien.de'

A. Anhang

A.1. Glossar

AFC Alkaline Fuel Cell, Alkalische Brennstoffzelle

Aktivierungspolarisation Elektrodenverlust, der durch die Dissoziierung und Ionisierung der Gase verursacht wird.

Aktivmaterial Das Material in einer Batterie, das an der Zellreaktion teilnimmt.

Anode Die Elektrode, an der die Oxidationsreaktion abläuft und die die Elektronen an den äußeren Stromkreis abgibt.

Bipolare Anordnung Die Elektroden werden zur Erzielung höherer Spannungen so geschaltet, dass die Anode der einen Zelle elektronisch leitend mit der Kathode der nächsten Zelle verbunden ist.

Bipolare Platte Elektronischer Leiter, der die Kathode eines Zellelements mit der Anode des nächsten Elements elektrisch verbindet und einzelne Zellen so zu einem Stack-Aufbau verbindet. In eingelassenen Gaskanälen gelangen die Reaktionsgase in die Elektroden.

Brennstoffzelle Galvanisches Element, das durch kontinuierliche Zufuhr des Brennstoffes und eines Oxidationsmittels kontinuierlich elektrische Energie abgeben kann.

C-Rate Normierung des Entladestroms auf die Batteriekapazität. 1C entspricht dabei dem Strom, mit dem die Zelle in einer Stunde vollständig entladen würde.

Diffusionspolarisation Elektrodenverlust, der bei hohem Gasumsatz durch ein Konzentrationsgefälle der Gaskonzentration zwischen Gasraum und Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und den damit verbundenen Gastransport verursacht wird.

DMFC Direct Methanol Fuel Cell, Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Elektrode Elektronenleitendes Material in elektrochemischen Zellen, an dessen Grenzflächen der Übergang zur ionischen Leitung der Elektrolyte erfolgt.

Elektrolyt Ionenleiter in einer elektrochemischen Zelle zwischen Anode und Kathode.

Entladeschlussspannung Bei einer bestimmten Spannung, die vom Batteriesystem abhängt, soll die Entladung beendet werden, um die Batterie nicht zu schädigen.

Entladetiefe Anteil der entnommenen Ladung zur Gesamtkapazität in Prozent.

Festkörperdiffusion Ionendiffusion in einem Festkörper. Bei der Lithium-Ionen Zelle: Diffusion des Lithiums im Aktivmaterial.

Galvanisches Element System, das aus zwei Elektroden zusammengesetzt ist, die durch einen Elektrolyten verbunden sind. Im Nichtgleichgewicht fließt durch das galvanische Element ein elektrischer Strom und in den Grenzschichten läuft eine elektrochemische Reaktion ab, und zwar je nach Stromrichtung jeweils entweder Oxidation oder Reduktion.

Heizwert Die bei der Verbrennung von 1 kg bzw. 1 Normalkubikmeter freiwerdende Wärmemenge. *Oberer* Heizwert schließt die Kondensationswärme des Reaktionsprodukts Wasser ein, während der *untere* Heizwert die Kondensation nicht berücksichtigt.

- Hybridantrieb** Ein Fahrzeug mit mehr als einer Energiequelle zur Versorgung des Antriebes, z.B. Batterie und Verbrennungsmotor.
- Hybridspeicher** Speicherbehälter zur kompakten Wasserstoffspeicherung, gefüllt mit Metallpulvern, die reversibel Wasserstoff binden und abgeben können.
- Innenwiderstand** Die Summe aller Widerstände einer Zelle, die bei Stromfluss (Gleichstrom) durch eine Zelle einen ohmschen Spannungsabfall verursachen.
- Interkalation** Einlagerung von Ionen in eine feste Wirtsgitterstruktur
- Interkonnektor** siehe Bipolare Platte
- Kapazität** Die aus Batterien entnehmbare Ladungsmenge in Ah, bezogen auf einen bestimmten Entladestrom.
- Katalysator** Material, das durch seinen Kontakt mit den Reaktanden die Geschwindigkeit der ablaufenden Reaktion beschleunigt.
- Katalytische Verbrennung** Extrem schadstoffarme, flammlose Umsetzung von Brennstoffen mit Sauerstoff bzw. Luft an der Oberfläche von festen Katalysatoren bei Temperaturen von 100 - 700 °C.
- Kathode** Die Elektrode, an der die Reduktionsreaktion abläuft und die die Elektronen aus dem äußeren Stromkreis aufnimmt.
- Ladungsaufnahme** Die elektrochemische Umwandlung von aktivem Material bei Stromfluss während der Aufladung.
- Last** Die Last ist ein elektrischer Verbraucher, über den die Energie einer elektrochemischen (galvanischen) Zelle entnommen wird.
- Lithium-Plating** Abscheidung von metallischem Lithium auf der Anodenoberfläche. Tritt bei Lithium-Ionen Batterien vor allem beim Laden mit hohen Strömen und bei tiefen Temperaturen auf.
- Mikrostruktur** Mikroskopische Morphologie der Elektroden und ihrer Komponenten in Batterien und Brennstoffzellen
- MCFC** Molten Carbonate Fuel Cell, Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
- OCV-Kennlinie** Leerlaufspannung eine Batterie im unbelasteten Zustand über dem Ladungszustand aufgetragen
- Ohmscher Verlust** Der ohmsche Spannungsabfall, der bei Gleichstromfluss durch eine elektrochemische Zelle auftritt und hauptsächlich durch den Elektrolyten verursacht wird.
- PAFC** Phosphoric Acid Fuel Cell, Phosphorsaure Brennstoffzelle
- Partialdruck** Der Druckanteil, den eine Gaskomponente in einem Gasgemisch zum Gesamtdruck des Gemisches beiträgt.
- PEMFC** Polymer-Elektrolyt-Membrane Fuel Cell, Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle
- Photovoltaik** Direkte Stromerzeugung aus solarer Strahlung durch photovoltaischen Effekt, bei dem durch Strahlungsabsorption in dotierten Halbleitern positive und negative Ladungsträger entstehen, die durch das innere elektrische Feld getrennt werden.
- Polarisation** Der Spannungsabfall, der bei Gleichstromfluss durch eine elektrochemische Zelle auftritt
- Referenzelektrode** Zusätzliche unbelastete dritte Elektrode zum Spannungsabgriff im Elektrolyten
- REM** Rasterelektronenmikroskop
- SEI** Abkürzung für Solid Electrolyte Interphase, Reaktionsschicht auf der Anode in Lithium-

Ionen Zellen

Separator Mechanisch stabiles Element zur mechanischen und elektrischen Trennung der Elektroden.

SOC Abkürzung für State of Charge, Ladungszustand einer Batterie

SOFC Solid Oxide Fuel Cell, Festelektrolyt-Brennstoffzelle

Stofftransport Der An- und Abtransport von Edukten und Produkten der ablaufenden elektrochemischen Reaktion (Diffusion, Konvektion, Migration) in einer elektrochemischen Zelle.

Stromableiter Trägermaterial für Elektroden zum Ableiten des elektrischen Stroms (bei Batterien)

Stromdichte Der elektrische Strom pro Flächeneinheit der Elektrode in A/cm^2 .

Stündigkeit Angabe über die Zeit in der die Batteriekapazität entnehmbar ist. Eine 100 Ah (10 h)-Batterie kann 10 h lang 10 A zu liefern, bzw. eine 100 Ah (1 h)-Batterie entsprechend 100 A über 1 h.

Tertiäre Batterie = Brennstoffzelle

Thermal Runaway Exotherme Reaktion von Lithium-Ionen Batterieelektroden

Überspannung Differenz zwischen der gemessenen Leerlaufspannung und der theoretischen, thermodynamischen Zellspannung, hauptsächlich zurückzuführen auf nicht ausreichende katalytische Eigenschaften der Elektroden.

Umpolung Eine Zelle in einem Batterieverband kann, wenn sie bereits vorzeitig vollständig leer ist, bei weiterer Entladung der Batterie, umgepolt werden.

YSZ Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid

Zyklische Voltammetrie Messmethode zur Untersuchung des elektrochemisch aktiven Spannungsbereichs von Batterien

A.2. Vergleichstabelle für Gase und Brennstoffe

	Wasserstoff H ₂	Methan CH ₄	Propan C ₃ H ₈	Methanol CH ₃ OH	n-Heptan C ₇ H ₁₆	n-Dekan C ₁₀ H ₂₂
Molmasse/g/mol	2,016	16,043	44,097	32,042	100,204	142,285
Heizwert/kJ/g	120,0	50,0	46,4	19,7	44,7	44,6
<i>Tripelpunkt; Wasserstoff-Werte gelten für p-H₂</i>						
Temperatur/K	13,8	90,7	85,5	175,5	182,6	243,5
Druck/mbar	70,4	117,2	0,0	0,0	0,0	0,0
Flüssigkeitsdichte/g/l	77,0	451,2	732,9	894,4	771,6	765,6
Gasdichte/g/l	0,125	0,251	0,0	0,0	0,0	0,0
<i>Siedepunkt (p = 1 atm); Wasserstoff-Werte gelten für p-H₂</i>						
Temperatur/K	20,3	111,6	231,1	337,9	371,6	447,3
Flüssigkeitsdichte/g/l	70,8	422,5	580,7	749,6	614,6	603,0
Gasdichte/g/l	13,38	1,82	2,42	1,20	3,47	4,13
Viskosität Flüssigkeit/μPa	11,90	19,30	?	?	?	?
Verdampfungswärme/J/g	445,5	510,4	427,8	1100,0	317,7	278,4
Verdampfungswärme/kJ/l	31,5	215,7	248,4	824,6	195,3	167,9
Heizwert Flüssigkeit/MJ/l	8,5	21,1	26,9	14,8	27,5	26,9
Heizwert Gas/kJ/l	1605,0	90,9	112,1	23,6	155,1	184,2
<i>Kritischer Punkt</i>						
Temperatur/K	33,0	190,6	369,8	512,6	540,2	617,7
Druck/bar	12,9	46,0	42,4	81,0	27,4	21,1
Dichte/g/l	31,4	162,2	218,7	271,5	234,1	237,1
<i>Normalzustand (0 °C, 1 atm); kursive Werte gelten beim Dampfdruck</i>						
Flüssigkeitsdichte/g/l	-	-	528,3	812,9	702,3	744,7
Gasdichte/g/l	0,090	0,718	2,011	1,440	4,48	6,35
Dampfdruck/mbar	-	-	4763	39,5	15,3	26,0
Gasviskosität/μPa	8,9	10,9	8,3	-	-	-
Volumenverh. Gas/Flkt. Siedep.	788	589	289	-	-	-
Heizwert Flüssigkeit/MJ/l	-	-	24,5	16,0	31,4	33,2
Heizwert Gas/kJ/l	10,8	35,9	93,2	28,4	200,3	283,2
<i>Gemisch mit Luft</i>						
Untere Explosionsgrenze/Vol%	4,0	4,4	1,7	6,0	1,1	0,7
Untere Detonationsgrenze/Vol%	18,3	6,3	2,2	?	?	?
stöchiometrisches Gemisch/Vol%	29,6	9,5	4,0	12,3	1,9	1,3
Obere Detonationsgrenze/Vol%	59,0	13,5	9,2	?	?	?
Obere Explosionsgrenze/Vol%	77,0	17,0	10,9	50,0	6,7	5,4
Mindestzündenergie/mJ	0,017	0,290	0,240	0,140	0,24	?
Selbstentzündungstemperatur/K	833	868	743	728	488	478

Tabelle A.1.: Vergleich der Brennwerte verschiedener Gase und Brennstoffe. Heptan und Dekan sind als Stoffe ausgewählt worden, die dem Benzin bzw. Heizöl in ihren Eigenschaften ähnlich sind. [aus: <http://www.dwv-info.de>]

A.3. Naturkonstanten und physikalische Größen

Naturkonstanten

Elementarladung	e_0	$1,60218 \cdot 10^{-19} \text{ As}$
Faradaykonstante	F	$F = e_0 \cdot N_A = 96485 \text{ As} \cdot \text{mol}^{-1}$
Boltzmannkonstante	k	$1,38065 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 8,617 \text{ eV} \cdot \text{K}^{-1}$
Avogadrokonstante	N_A	$6,02213 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Loschmidtsche Zahl	N_L	$N_L = \frac{N_A}{22,411 \text{ ltr}} = 2,6867 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}$
allg. Gaskonstante	R	$R = k \cdot N_A = 8,31451 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

physikalische Größen

Konzentration	c_i, n_i	Anzahl der Teilchen der Sorte i pro Volumen	m^{-3}
molare Konzentration	$c_{m,i}$	$c_{m,i} = \frac{c_i}{N_A} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$	
Partialdruck	$p_i, p(i)$	Anteil der Teilchensort i am Gesamtdruck	-
Ladungszahl	z_i	Zahl der Ladungen eines z_i -fach geladenen Ions	-
Teilchenstromdichte	J_i	$J_i = -D_i \cdot \frac{dc_i}{dx}$	$\text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$
Diffusionsstromdichte	$j_{d,i}$	$j_{d,i} = -z_i \cdot e_0 \cdot J_i$	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
Feldstromdichte	$j_{f,i}$	$j_{f,i} = z_i \cdot e_0 \cdot c_i \cdot \mu_i \cdot E = \sigma_i \cdot E$	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
elektr. Gesamtstromdichte	j_i	$j_i = j_{d,i} + j_{f,i}$	$\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$
Diffusionskoeffizient	D_i	$D_i = \frac{kT}{z_i e_0} \mu_i$	$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Beweglichkeit	μ_i, B_i	$\mu_i = \frac{v_D}{E}$	$\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
Driftgeschwindigkeit	v_D	Geschwindigkeit eines bewegl. Ladungsträgers im elektrischen Feld E	$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
elektr. Leitfähigkeit	σ_i		$\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
elektr. Potential	Φ, φ, V		V
elektr. Feldstärke	E	$E = -\frac{d\Phi}{dx}$	$\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$
chem. Potential	μ_i	$\mu_i^0 + RT \ln a_i$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
elektrochem. Potential	$\eta_i, \bar{\mu}_i, \mu_i^*$	$\eta_i = \mu_i + z_i F \Phi$	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
thermodyn. Wirkungsgrad	η_{th}	$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H}$	-
elektrochem. WG	η_{el}	$\eta_{el} = \frac{U_a}{U_{th}} = -nF \frac{U_a}{\Delta G}$	-
prakt. Wirkungsgrad	η_p	$\eta_p = -nF \frac{U_a}{\Delta H}$	-
Faraday-WG	η_f	$\eta_f = \frac{I}{I_m}$	-
Brenngasausnutzung	β_f	$\beta_f = \frac{\text{in der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}}$	-
Brennstoffaufbereitung	η_{Ref}	$\eta_{Ref} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{fuel}}$	-
elektr. System-WG	η_{elS}	$\eta_{elS} = \frac{W_{el}}{nFU_a}$	-
elektr. Netto-WG	$\eta_{elektrisch}$	$\eta_{elektrisch} = \eta_{th} \cdot \eta_{el} \cdot \eta_f \cdot \beta_f \cdot \eta_{Ref} \cdot \eta_{elS}$	-
thermischer WG	$\eta_{thermisch}$	$\eta_{thermisch} = \frac{\text{Nutzwaerme}}{\text{chem. Energie des Brennstoffs}}$	-
Gesamtwirkungsgrad	η_{gesamt}	$\eta_{gesamt} = \eta_{elektrisch} + \eta_{thermisch}$	-
elektrische Leistung	P_{el}		kW
thermische Leistung	P_{th}		kW