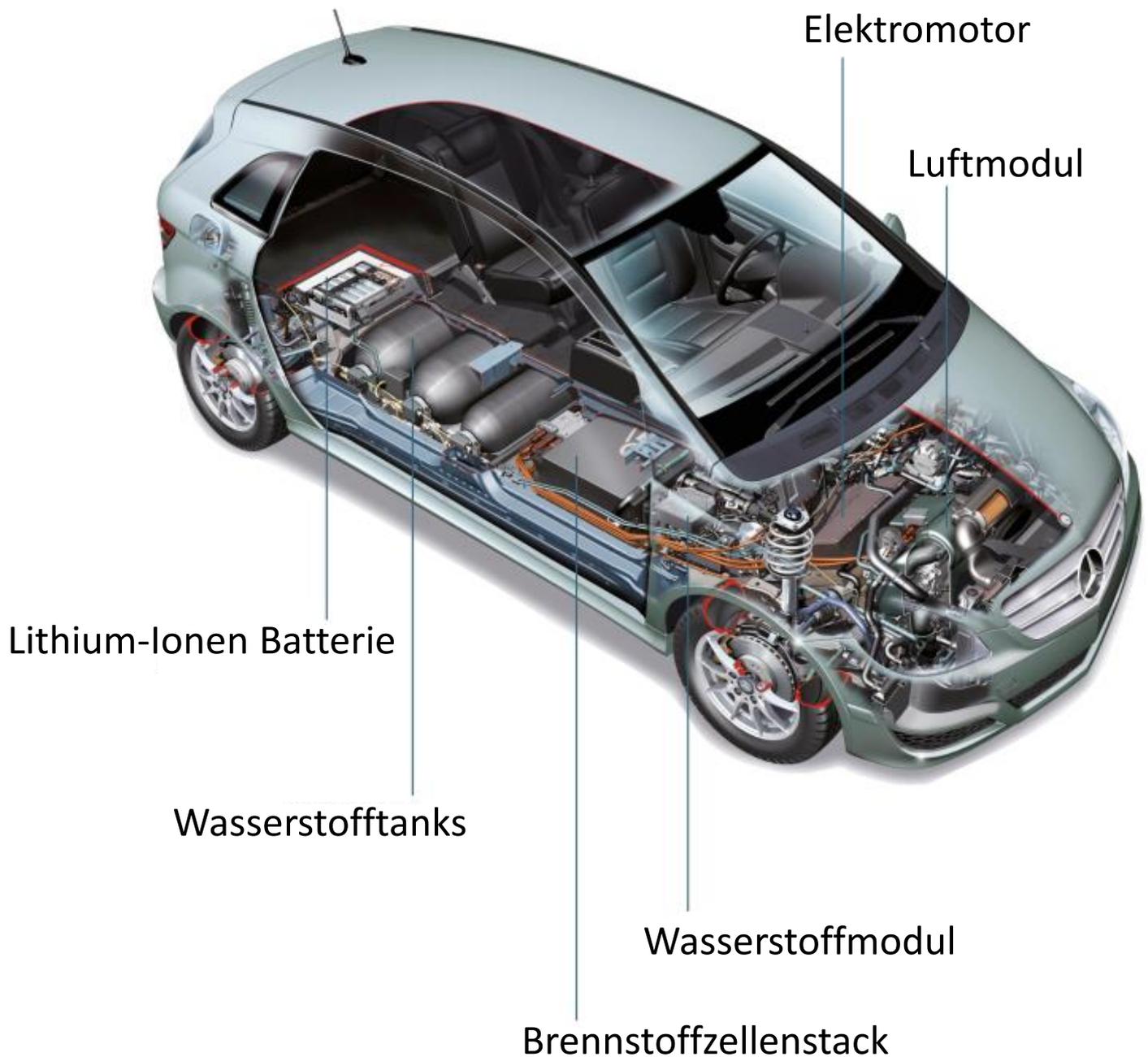


Batterien und Brennstoffzellen



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

Ansprechpartner Lithium-Ionen Batterien: Michael Dippon, M.Sc
Tel.: 608-47566, Email: michael.dippon@kit.edu

Ansprechpartner Brennstoffzellen: Sebastian Dierickx, M.Sc
Tel.: 608-47570, Email: sebastian.dierickx@kit.edu

Weitere Informationen sowie aktuelle Folien zur Vorlesung unter:
https://www.iam.kit.edu/wet/Lehre_vl_batterien_brennstoffzellen.php

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	Das thermodynamische System und Zustandsgrößen	1
1.2	Der erste Hauptsatz der Thermodynamik	6
1.2.1	Geschlossene Systeme	6
1.2.2	Wärme und Arbeit	7
1.2.3	Offene Systeme	9
1.3	Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik	12
1.4	Thermodynamische Potentiale	14
1.5	Die ideale Wärmekraftmaschine	17
1.6	Thermodynamik chemischer Reaktionen	20
1.6.1	Das chemische Gleichgewicht	20
1.6.2	Reaktionsenthalpie	24
1.6.3	Reaktionsentropie	25
1.6.4	Freie Reaktionsenthalpie	25
1.7	Thermodynamik der Brennstoffzelle	27
1.7.1	Wirkungsgrad	27
1.7.2	Theoretische Zellspannung	27
1.8	Thermodynamik der Brennstoffaufbereitung	32
1.8.1	Wasserstofferzeugung für PEM-Systeme	32
1.8.2	Interne Reformierung in MCFCs und SOFCs	37
2	Grundlagen zur Untersuchung elektrochemischer Systeme	39
2.1	Messverfahren	39
2.1.1	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	39
2.2	Analyseverfahren	41
2.2.1	Kramers-Kronig Validitätstest	41
2.2.2	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)	41
2.3	Elektrochemische Modellierung	44
2.3.1	Ersatz-Schaltbildelemente	44
3	Brennstoffzellen	51
3.1	Elektrische Energie aus Brennstoffzellen	51
3.2	Funktionsprinzip	54
3.3	Brennstoffzellentypen	62
3.3.1	Übersicht	62
3.4	Brennstoffzellen mit flüssigem Elektrolyten	67
3.4.1	Grundlagen	67
3.4.2	Alkalische Brennstoffzelle AFC	69
3.4.3	Phosphorsäure-Brennstoffzelle PAFC	70
3.4.4	Schmelzkarbonatbrennstoffzelle MCFC	72
3.5	Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle PEMFC	75
3.5.1	Überblick	75

3.5.2	Funktionsprinzip	76
3.5.3	Baukonzept	80
3.5.4	Reformierung	81
3.5.5	Systemtechnik	85
3.6	Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC	91
3.6.1	Funktionsprinzip	91
3.6.2	Elektrolyt	93
3.6.3	Elektroden	95
3.6.4	Baukonzepte	101
3.6.5	Systemtechnik	104
3.7	Messverfahren zur Charakterisierung von SOFC	108
3.7.1	Anforderungen an die Messtechnik	108
3.7.2	Aufbau eines SOFC-Messplatzes	109
3.7.3	Referenz-Elektroden	114
3.7.4	Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)	117
3.8	Elektrochemische Modellierung von SOFC	119
3.8.1	Kramers-Kronig Validitätstest	119
3.8.2	Vereinfachtes elektrochemisches Ersatzschaltbild	120
3.8.3	Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)	121
3.8.4	Prozesszuordnung mittels systematischer Parametervariationen	122
3.8.5	Vollständiges elektrochemisches Ersatzschaltbild	124
4	Batterien	127
4.1	Geschichte und Entwicklung von Batterien	127
4.2	Funktionsprinzip	131
4.3	Grundlagen und wichtige Kenngrößen	134
4.3.1	Zell- und Arbeitsspannung	134
4.3.2	Wärmeentwicklung	135
4.3.3	Kapazität	135
4.3.4	Spannungsgrenzen	136
4.3.5	C-Rate	136
4.3.6	Energie-/ Leistungsdichte	136
4.4	Batterietypen	138
4.4.1	Blei-Batterie	138
4.4.2	Nickel-Cadmium-Batterie	142
4.4.3	Nickel-Metall Hydrid (NiMH)	143
4.4.4	Natrium-Schwefel-Batterie	144
4.4.5	Natrium-Nickelchlorid-Batterie (ZEBRA-Batterie)	152
4.4.6	Lithium-Ionen Batterie	157
4.5	Mess- und Analyseverfahren für Lithium-Ionen Batterien	175
4.5.1	OCV-Kennlinien	175
4.5.2	Entladekennlinien	176
4.5.3	CCCV-Ladeverfahren	177
4.5.4	Pulswiderstand (Gleichstromwiderstand)	177
4.5.5	Trennung der Verlustprozesse mit Hilfe der EIS	178
4.5.6	Zeitbereichsmessung	179
4.5.7	KK-Residuen zur Analyse der Stationarität	181
4.5.8	Auftrennung der Polarisationsverluste mit Hilfe der DRT	182
4.5.9	Experimental Zellaufbau	182

4.5.10	Halbzellkennlinien und Prozesszuordnung	185
4.5.11	Prozessidentifikation	186
4.6	Elektrochemische Modellierung von Lithium-Ionen Batterien	190
4.6.1	Elektrochemisches Ersatzschaltbild	190
4.6.2	Vereinfachtes elektrochemisches Ersatzschaltbild	190
4.6.3	Kettenleitermodell für poröse Elektroden	191
4.6.4	Quantifizierung der Verlustprozesse	193
4.6.5	Verhaltensmodellierung	194

1 Grundbegriffe der Thermodynamik

Innerhalb der Brennstoffzelle wird die Umwandlung der chemischen Energie des Brennstoffes in elektrische Energie technisch realisiert. Diesem Energiewandlungsprozess sind natürliche Grenzen gesetzt, die über die Thermodynamik, der allgemeinen Energielehre, beschrieben werden können. Um die thermodynamische Betrachtungsweise des Brennstoffzellenprozesses für einen Leser ohne Vorkenntnisse zu ermöglichen, sollen zunächst die Methodik der Thermodynamik, grundlegende Gesetzmäßigkeiten, wie der erste und zweite Hauptsatz und darin auftretende Größen anschaulich erläutert werden. Daran anschließend wird der Brennstoffzellenprozess, sowie der Carnot-Prozess mit Hilfe der eingeführten thermodynamischen Größen beschrieben. Dieses Kapitel basiert im Wesentlichen auf den Lehrbüchern [20]-[22]. Das Lehrbuch [28] bietet die Möglichkeit, den behandelten Stoff anhand von Aufgaben mit dazugehörigen Lösungen zu vertiefen, während [27] interessante historische Anmerkungen enthält. Die chemische Thermodynamik wird in [22] eingehend diskutiert.

1.1 Das thermodynamische System und Zustandsgrößen

Der erste Schritt einer thermodynamischen Modellierung besteht in der Festlegung einer makroskopischen Stoffmenge, dem **thermodynamischen System**. Über eine materielle oder gedachte **Systemgrenze** wird das System von der Umgebung abgegrenzt. Systemgrenzen können unterschiedliche Wechselwirkungen mit der Umgebung zulassen. Je nach Durchlässigkeit für Materie und Energie lassen sich thermodynamische Systeme in abgeschlossene, geschlossene und offene Systeme unterteilen:

- abgeschlossenes System: undurchlässige Systemgrenze für Masse und Energie
- geschlossenes System: undurchlässige Systemgrenze für Masse
- offenes System: durchlässige Systemgrenze für Masse und Energie

Die Eigenschaften eines Systems werden durch makroskopische, physikalische Größen definiert. Nehmen diese Größen feste Werte an, befindet sich das System in einem **Zustand** und die Größen werden als **Zustandsgrößen** bezeichnet.

Zustandsgrößen, deren Wert sich bei der gedachten Teilung des Systems als Summe der entsprechenden Zustandsgrößen der Teilsysteme ergibt (Additivitätsprinzip), werden als **extensive Zustandsgrößen** bezeichnet (z.B.: Masse m , Volumen V , Stoffmenge n). Zustandsgrößen, für die das Additivitätsprinzip nicht gilt, werden als **intensive Zustandsgrößen** bezeichnet (z.B.: Druck p , Temperatur T). Ein wichtiges Postulat der Thermodynamik besagt, dass für jedes System eine **eindeutige Zustandsfunktion** (auch Zustandsgleichung) existiert. Mit Hilfe dieser Gleichung kann aus bekannten Zustandsgrößen X_i eine weitere Zustandsgröße Y bestimmt werden.

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (1.1)$$

Beispielsweise kann der Zustand eines idealen Gases mit Gleichung 1.2 beschrieben werden.

$$pV = nRT \quad \text{das ideale Gasgesetz} \quad (1.2)$$

Das ideale Gasgesetz ist ein für alle Gase gültiges Grenzgesetz für kleine Drücke ($p \rightarrow 0$). Die Abweichungen für die meisten Gase sind bei $p < 10 \text{ bar}$ klein. Mit der universellen Gaskonstante $R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ wird somit ein mathematischer Zusammenhang zwischen den Zustandsgrößen Druck p , Volumen V , Stoffmenge n und Temperatur T gegeben.

Häufig sollen Zustände unabhängig von der Systemgröße beschrieben werden. Zu diesem Zweck wird das ideale Gasgesetz auf die Masse m bezogen. Mit dem spezifischen Volumen $v = V/m$ und der molaren Masse $\tilde{M} = m/n$ folgt:

$$\frac{pV}{m} = \frac{nRT}{m} \quad (1.3)$$

$$pv = \frac{R}{\tilde{M}} T \quad (1.4)$$

Für einen Stoff i ist der Bruch auf der rechten Seite die **individuelle Gaskonstante** $R_i = \frac{R}{\tilde{M}_i}$. Damit gilt:

$$pv = R_i T. \quad (1.5)$$

Durch Wechselwirkung mit der Umgebung erfahren thermodynamische Systeme **Zustandsänderungen**, welche zu Änderungen der Zustandsgrößen führen:

$$\text{Zustand 1} = \{v_1, p_1, T_1, \dots\} \longrightarrow \text{Zustand 2} = \{v_2, p_2, T_2, \dots\} \quad (1.6)$$

Beispiel: Betrachtet wird ein Gas, das sich in einem Behälter befindet (Abbildung 1.1). Der Behälter ist mit einem reibungsfrei beweglichen Kolben dicht verschlossen, sodass die Stoffmenge des Gases im Behälter über den gesamten Beobachtungszeitraum konstant bleibt (geschlossenes System). Das Gas verhalte sich wie ein ideales Gas. Mit Hilfe eines Gasbrenners wird die Temperatur des Gases von T_0 auf T_1 erhöht. Aufgrund des reibungsfrei beweglichen Kolbens expandiert das Gas (Erhöhung des Volumens V). Die Systemgrenze wandert mit dem expandierenden Gasraum. Der Druck bleibt während der gesamten Erwärmung konstant. Eine solche Zustandsänderung wird als **isobare Zustandsänderung** bezeichnet. Analog dazu wird eine Zustandsänderung bei $T = \text{const.}$ als **isotherm** bzw. $V = \text{const.}$ als **isochor** bezeichnet.

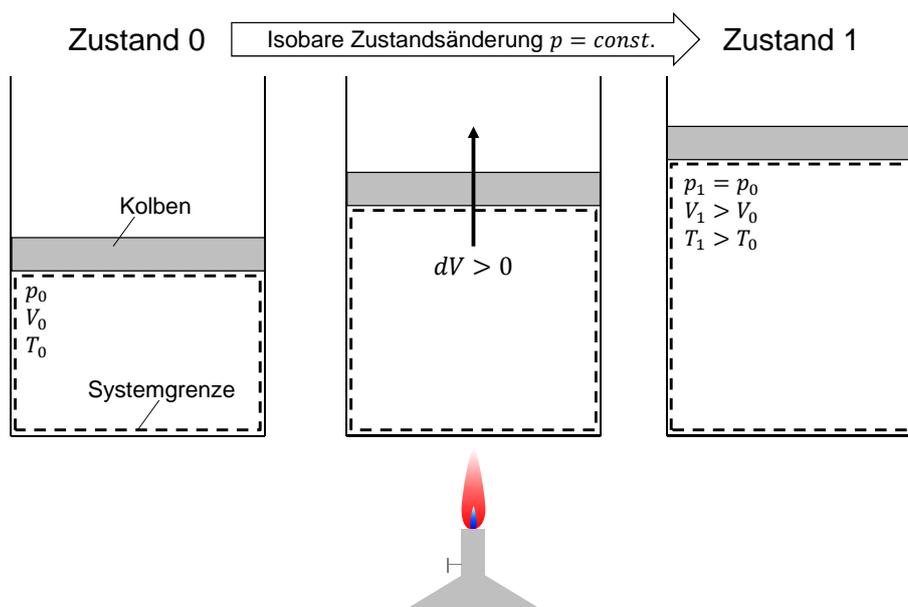


Bild 1.1: Isobare Erwärmung eines idealen Gases in einem geschlossenen Behälter.

Anschließend wird der Kolben an der Behälterwand arretiert, wodurch das Volumen des Gases konstant bleibt (isochore Zustandsänderung). Das Gas wird weiter von T_1 auf T_2 erhitzt. Dies führt zu einer Druckerhöhung von p_1 auf p_2 . Die beschriebenen Zustandsänderungen sind in

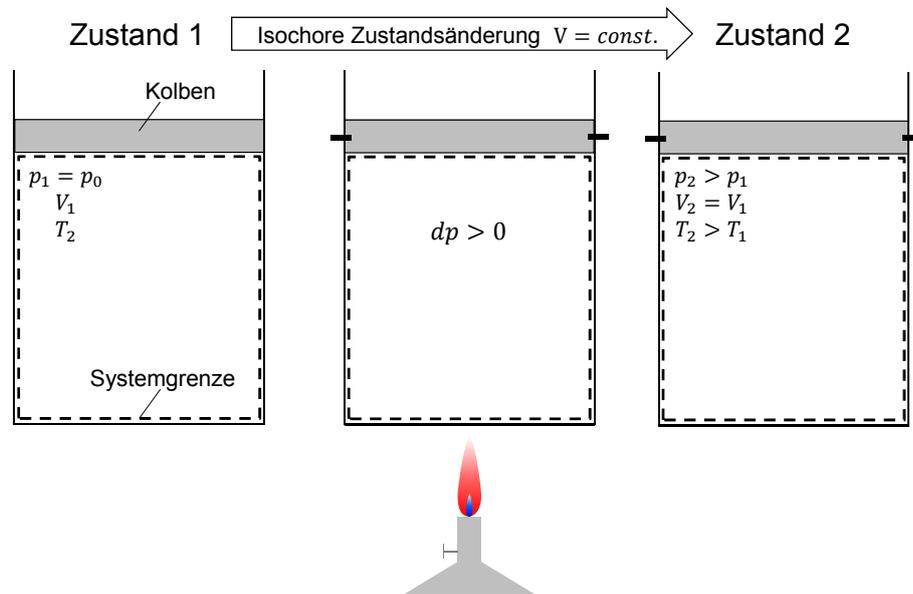


Bild 1.2: Isochore Erwärmung eines idealen Gases in einem geschlossenen Behälter.

Abbildung 1.3 im p, v -Diagramm dargestellt. Im Diagramm sind Kurven konstanter Temperatur, sogenannte Isothermen, gekennzeichnet.

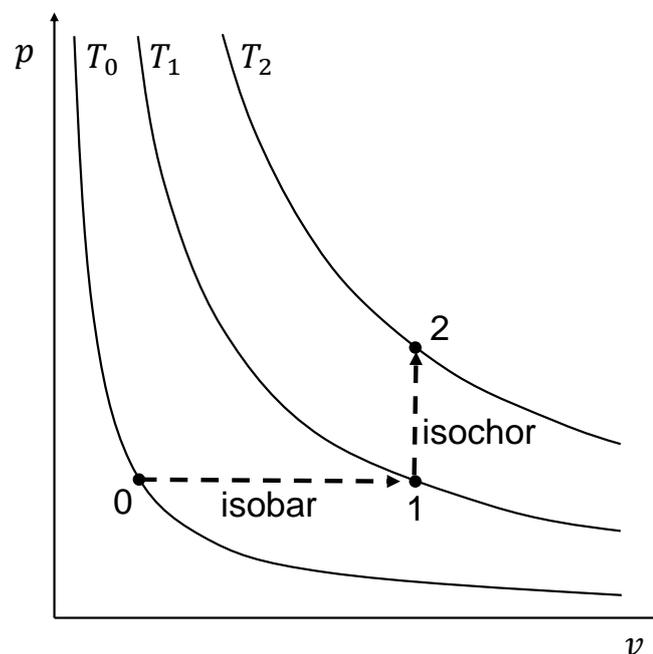


Bild 1.3: Darstellung des Prozesses aus Abbildung 1.1 und 1.2 im p, v -Diagramm.

Die Werte von Zustandsgrößen sind vom Weg unabhängig, den ein System bei einer Zustandsänderung durchläuft. Es kann also zur Beschreibung von Zustandsänderungen ein beliebiger Weg gewählt werden. Insbesondere kann, jede Zustandsänderung mit einer Abfolge von Änderungen **einer** Zustandsvariablen, während die restlichen Variablen konstant bleiben, darge-

stellt werden (siehe Abbildung 1.3). Als direkte Konsequenz aus der Wegunabhängigkeit von Zustandsgrößen können differentielle Zustandsänderungen somit mathematisch durch ein **vollständiges Differential** beschrieben werden. Für allgemeine Zustandsgrößen z , x und y gilt:

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad \text{vollständiges Differential} \quad (1.7)$$

Für das vorliegende Beispiel kann die Zustandsänderung mit dem idealen Gasgesetz 1.5 beschrieben werden:

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v} \right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_v dp = \frac{p}{R_i} dv + \frac{v}{R_i} dp \quad (1.8)$$

Eine besondere Bedeutung in der Thermodynamik hat der **Gleichgewichtszustand** eines Systems. Dieser ist als Endzustand eines Austauschprozesses zwischen zwei oder mehreren Systemen bzw. zwischen einem System und seiner Umgebung definiert.

Beispiel: Betrachtet wird ein geschlossener Zylinder, in dem sich ein Gas befindet. Der Zylinder soll keine Masse und Energieströme mit der Umgebung zulassen. Ein gasdichter Kolben unterteilt den Zylinder in die Teilsysteme A und B (Abbildung 1.4). Der Kolben sei zunächst an der Zylinderwand arretiert, wodurch das Volumen der Teilsysteme sich nicht ändert. Der Druck im Teilsystem A p_A^0 sei in diesem Zustand höher als p_B^0 . Wird die Arretierung entfernt, also die Hemmung zum Einstellen des Gleichgewichtszustands (kurz: Gleichgewicht), verschiebt sich der Kolben nach rechts. Das Gas in System A expandiert, während das Gas in System B komprimiert wird. Es findet also ein Volumenaustausch zwischen den beiden Teilsystemen statt. Die Differenz des Drucks (intensive Zustandsgröße) stellt die Triebkraft zum Volumenaustausch (extensive Zustandsgröße) zwischen den beiden Systemen dar. Ist diese Triebkraft nicht mehr vorhanden, also die Drücke in beiden Teilsystemen gleich, erfolgt kein Volumenaustausch mehr und der Kolben kommt zum Stillstand. Die beiden Systeme befinden sich dann im **mechanischen Gleichgewicht**. In Kapitel 1.2 werden wir erläutern, dass durch diesen Ausgleichsprozess das System A am System B Arbeit verrichtet und sich damit eine weitere Zustandsgröße, die innere Energie U , im jeweiligen Teilsystem ändert.

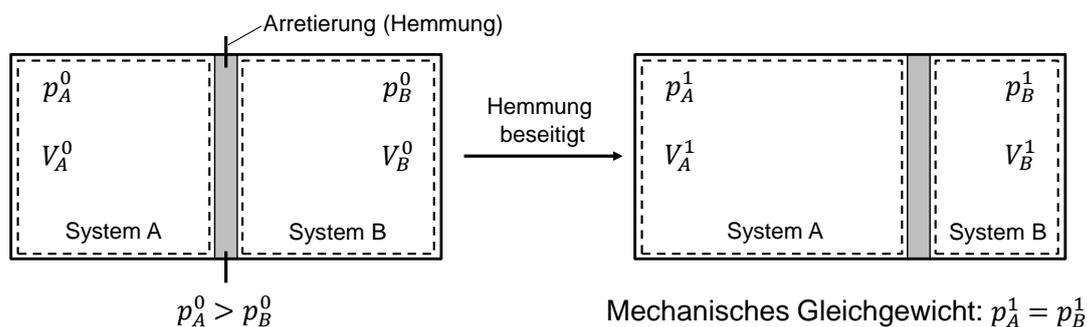


Bild 1.4: Mechanischer Ausgleichsprozess

Beispiel 2: Die mit einem Gas gefüllten Behälter A und B in Abbildung 1.5 seien gegenüber der Umgebung thermisch isoliert und somit abgeschlossene Systeme. Die Temperatur des Gases im Behälter A T_A^0 sei höher als T_B^0 . Die beiden Systeme werden über eine wärmeleitende Wand in thermischen Kontakt gebracht. Nach einer hinreichenden Zeitspanne sind die Temperaturen beider Gasräume gleich. Die Systeme A und B befinden sich dann im **thermischen Gleichgewicht**.

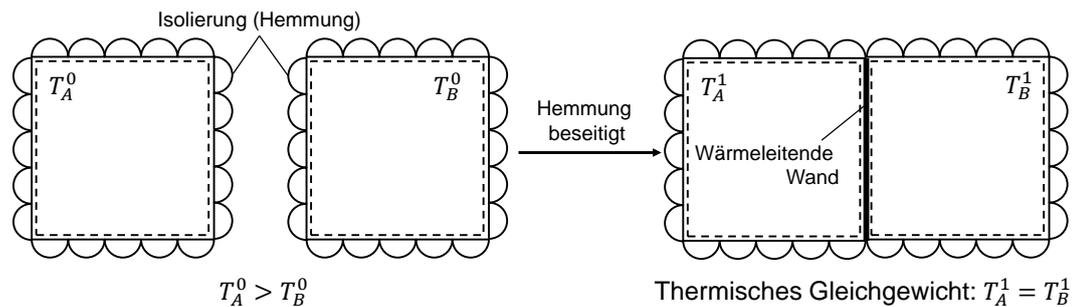


Bild 1.5: Thermischer Ausgleichsprozess

Die Temperatur T ist in diesem Ausgleichsprozess die intensive Zustandsgröße, die als Triebkraft fungiert. Analog zum mechanischen Ausgleichsprozess aus dem vorherigen Beispiel wird auch beim thermischen Ausgleich eine extensive Zustandsgröße zwischen den Teilsystemen transportiert. Diese Zustandsgröße, die Entropie, wird in Kapitel 1.3 eingeführt und ihre Eigenschaften diskutiert. Auch durch diesen Ausgleichsprozess ändert sich die innere Energie im jeweiligen Teilsystem. In diesem Zusammenhang werden wir in Kapitel 1.2 die Wärme als Prozessgröße einführen.

In der Thermodynamik der Gemische gibt es ein weiteres Gleichgewicht, das als **stoffliches Gleichgewicht** bezeichnet wird. Unter diesem Begriff werden **Phasengleichgewichte** und **chemische Reaktionsgleichgewichte** zusammengefasst. Letztere sind bei unserer Beschreibung des Brennstoffzellenprozesses von besonderem Interesse. Die extensive Zustandsgröße, die bei einem stofflichen Austauschprozess wie einer chemischen Reaktion transportiert wird, sind die Stoffmengen der beteiligten Komponenten n_i . Die dazugehörige Triebkraft ist das chemische Potential μ_i , welches in Kapitel 1.6.1 eingeführt wird. Bei der recht abstrakten, thermodynamischen Beschreibung des chemischen Gleichgewichts empfiehlt es sich, Analogien zu den anschaulicheren mechanischem und thermischem Gleichgewichten herzustellen.

1.2 Der erste Hauptsatz der Thermodynamik

1.2.1 Geschlossene Systeme

Um den ersten Hauptsatz der Thermodynamik formulieren zu können, muss zunächst eine neue extensive Zustandsgröße eingeführt werden, die Energie E . Bewegt sich ein System in einem konservativem Kraftfeld, setzt sich seine Energie E aus der kinetischen Energie E_{kin} , der potentiellen Energie E_{pot} und der inneren Energie U zusammen.

$$E = U + E_{kin} + E_{pot} \quad (1.9)$$

Da im Rahmen dieser Vorlesung nur ruhende Systeme behandelt werden, beschränken sich die folgenden Erläuterungen auf die innere Energie U .

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 und die Translations- und Rotationsenergie der Moleküle in einem Gas. In einem abgeschlossenen System, d.h. einem System, das mit seiner Umgebung keine Energie austauschen kann, ist die innere Energie konstant. Da sich die innere Energie des Systems nur durch Energieströme über die Systemgrenze ändert, ist sie eine **Erhaltungsgröße** (bei Beschränkung auf nicht relativistische Prozesse). Einzelne Energiebeiträge hingegen können sich durch physikalische oder chemische Prozesse, die in dem System ablaufen, verändern.

Da die innere Energie eine Zustandsgröße ist, können ihre Änderungen mit einem vollständigen Differential beschrieben werden. Dieses Differential in den Variablen T und v der massenspezifischen inneren Energie $u = U/m$ wird als **kalorische Zustandsgleichung** bezeichnet:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (1.10)$$

Die partielle Ableitung

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (1.11)$$

ist als **spezifische Wärmekapazität** bei konstantem Volumen definiert. Sie ist eine messbare Stoffgröße. Für ideale Gase ändert sich die innere Energie nicht mit dem Volumen: $\left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T = 0$. Somit ist die spezifische innere Energie eines idealen Gases lediglich eine Funktion der Temperatur und kann bei bekannter Wärmekapazität bis auf die Integrationskonstante u_0 bestimmt werden:

$$u(T) = u_0 + \int_{0\text{K}}^T c_v dT \quad (1.12)$$

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.

Der **1. Hauptsatz der Thermodynamik** beschreibt das grundlegende physikalische Prinzip der **Energieerhaltung**. Im Bezug auf die innere Energie U eines geschlossenen Systems besagt dieses Prinzip, dass sich U nur durch den Transport von Energie über die Systemgrenze in Form von Wärme Q und Arbeit W ändert. Für eine Zustandsänderung eines geschlossenen Systemes

von Zustand 1 nach Zustand 2 lautet der 1.Hauptsatz:

$$U_2 - U_1 = \Delta U = \sum_i \Delta E_i = Q_{12} + W_{12} \quad \text{bzw.} \quad dU = dQ + dW \quad (1.13)$$

Ein besonderes Augenmerk in der Formulierung des ersten Hauptsatzes ist auf die unterschiedlichen Notationen für U , Q und W zu legen. Die innere Energie ist eine Zustandsgröße, folglich ist dU ein totales Differential. Somit kann die Änderung der inneren Energie von Zustand 1 nach Zustand 2 aus den Anfangs- und Endzuständen U_1 und U_2 berechnet werden. Die Wärme Q und die Arbeit W sind keine Zustandsgrößen und daher **wegabhängig**. Diese Größen werden in der Thermodynamik als **Prozessgrößen** bezeichnet. Somit sind dQ und dW unvollständige Differentiale. Die Integration dieser Differentiale muss daher entlang des Prozessweges durchgeführt werden.

1.2.2 Wärme und Arbeit

Wärme und Arbeit sind gleichermaßen Energieformen, die über die Systemgrenze während eines thermodynamischen Prozesses fließen. Bei der Bilanzierung solcher Prozessgrößen wird für Ströme, die in das System eintreten, ein positives Vorzeichen, für austretende Ströme ein negatives Vorzeichen verwendet.

Die Wärme dQ ist die Energie, die dem System zugeführt werden muss, um eine Temperaturerhöhung um dT zu erzielen: $dQ = C_V dT$. Fließt keine Wärme über die Systemgrenze ($dQ = 0$), wird das System als **adiabat** bezeichnet.

Arbeit kann in verschiedenen Formen einem System zu- bzw. von einem System abgeführt werden. Aus diesen unterschiedlichen Arbeitsformen sollen zwei im Folgenden exemplarisch herausgegriffen werden, um eine übergeordnete Beschreibung der Arbeit zu erläutern. Zunächst sollen zwei geschlossene Systeme betrachtet werden, denen mittels einer Spannungsquelle elektrische Arbeit W_{el} zugeführt wird (Abbildung 1.6). Im System 1.6 (a) kann die Arbeit in Form

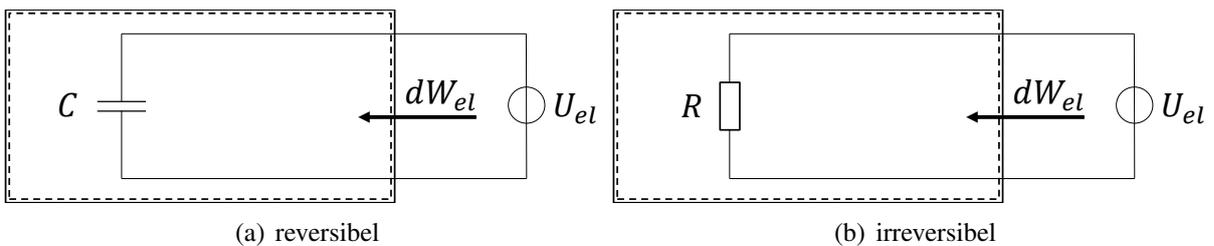


Bild 1.6: Zwei Systeme, denen über eine äußere Spannungsquelle U_{el} elektrische Arbeit dW_{el} zugeführt wird.

von elektrischer Energie im Kondensator gespeichert werden und **reversibel** vom System wieder abgegeben werden. Die aufgenommene Arbeit kann in Abhängigkeit der Spannung U_{el} und den bewegten Ladungen q_{el} berechnet werden:

$$dW_{el} = U_{el} dq_{el} = U_{el} I d\tau \quad (1.14)$$

Im Gegensatz dazu kann im System 1.6 (b) keine elektrische Energie gespeichert werden. Die zugeführte elektrische Arbeit wird innerhalb des Systems, speziell im ohmschen Widerstand R , vollständig in Wärme umgewandelt. Diese Energieumwandlung ist unumkehrbar. Es handelt

sich also um einen **irreversiblen Prozess**. Da die zugeführte elektrische Arbeit nicht mehr zur Verfügung steht, wird dieser Prozess als **Dissipation** von Arbeit (lat., Zerstreuung, Entwertung von Arbeit) bezeichnet.

Um eine Analogie zwischen den verschiedenen Arbeitsformen herzustellen, soll ein Beispiel aus dem Bereich der Mechanik betrachtet werden. In Abbildung 1.7 sind zwei Systeme mit einer Welle dargestellt, die sich in einem geschlossenen, mit Gas gefülltem Behälter befindet. In beiden Fällen wird die Welle entgegen eines Drehmoments M_α um den Winkel $d\alpha$ ausgelenkt. Somit wird beiden Systemen die Wellenarbeit dW_W zugeführt. Im System 1.7 (a) kann diese über eine Torsionsfeder als mechanische Energie gespeichert und reversibel in Form von Wellenarbeit wieder abgegeben werden. Diese reversible aufgenommene Arbeit kann über das Drehmoment M_α und den Drehwinkel $d\alpha$ berechnet werden:

$$dW_W = M_\alpha d\alpha. \quad (1.15)$$

Im System (b) wird ein Rührer über die Welle betrieben. Durch Reibung des Rührers am Gas im System wird die Wellenarbeit dissipiert.

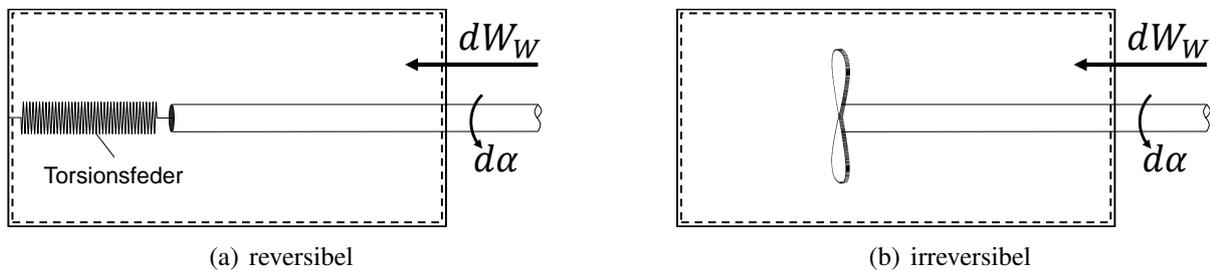


Bild 1.7: Zwei geschlossene Systeme, denen Wellenarbeit dW_w zugeführt wird.

Anhand dieser Beispiele soll verdeutlicht werden, dass alle verrichteten Arbeitsformen an bzw. von einem thermodynamischen System in zwei Bestandteile aufgeteilt werden können: in einen **reversiblen Anteil** dW_{rev} und einen **dissipierten Anteil** dW_{diss} . Analog zu der Definition der Arbeit aus der Mechanik (Arbeit = Kraft · Weg) kann für alle Arbeitsformen die reversible Arbeit mit einer generalisierten Verschiebung oder **Austauschvariable** X_i (z.B.: q_{el} , α , V) entgegen einer **generalisierten Kraft** F_i (z.B.: U_{el} , M_α , $-p$) beschrieben werden:

$$dW_{rev} = \sum_i F_i dX_i \quad (1.16)$$

Für alle Arbeitsformen ist die generalisierte Kraft eine intensive, die Austauschvariable eine extensive Zustandsgröße. Die Arbeit wird reversibel gespeichert, falls das System in der Koordinate X_i Arbeit aufnehmen kann. Andernfalls wird die Arbeit dissipiert und vollständig in Wärme umgewandelt. Es gilt:

$$dW = \sum_i F_i dX_i + dW_{diss} \quad (1.17)$$

In realen Prozessen wird immer ein Teil der zu- bzw. abgeführten Arbeit dissipiert ($W_{diss} \geq 0$). So treten beispielsweise in einer realen Torsionsfeder (Abbildung 1.7) Verluste durch plastische Verformung und durch Reibung der Federelemente aneinander auf.

Bei vielen technischen Prozessen, speziell in Wärmekraftmaschinen, beschränkt sich der Energieaustausch eines Systems mit seiner Umgebung auf Wärmeenergie und Volumenarbeit (pdV). Für diese Systeme lautet der erste Hauptsatz:

$$dU = dQ - pdV + dW_{diss} \quad (1.18)$$

Bei isochoren Prozessen 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 Q . Hier wird der 1. Hauptsatz der Thermodynamik angewandt:

$$\Delta U = Q + W$$

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

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

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

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

Oder mit der massenspezifischen Wärmekapazität c_v :

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

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:

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

1.2.3 Offene Systeme

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

$$\textbf{Definition:} \quad H = U + pV \quad (1.19)$$

Das Produkt pV kann als Verschiebearbeit gedeutet werden, die nötig ist, um ein Volumenelement eines Fluides in das offene System hinein bzw. heraus zu schieben. Die kalorische Zustandsgleichung kann ebenfalls für die spezifische Enthalpie in den Variablen T und p formuliert werden:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.20)$$

Analog zu geschlossenen Systemen wird die partielle Ableitung

$$c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p \quad (1.21)$$

als **spezifische Wärmekapazität** bei konstantem Druck bezeichnet. Für ideale Gase ändert sich die Enthalpie nicht mit dem Druck: $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = 0$. Somit ist die spezifische Enthalpie eines idealen Gases lediglich eine Funktion der Temperatur. Dies kann sehr einfach mit der idealen Gasgleichung 1.5 und unter der Voraussetzung, dass die innere Energie U eines idealen Gases nur eine Funktion der Temperatur ist (Gleichung 1.12), gezeigt werden:

$$h = u(T) + pv = u(T) + R_i T = f(T) \quad (1.22)$$

Mit Hilfe von Gleichung 1.22 kann außerdem eine Beziehung zwischen c_p und c_v eines idealen Gases hergeleitet werden. Durch partielles Differenzieren nach ∂T , gilt:

$$\underbrace{\frac{\partial h}{\partial T}}_{c_p} = \underbrace{\frac{\partial u}{\partial T}}_{c_v} + \frac{(\partial R_i T)}{\partial T} \rightarrow c_p = c_v + R_i \quad (1.23)$$

Der **erste Hauptsatz der Thermodynamik für offene Systeme** bilanziert die ein- und austretenden Energieströme. Im Rahmen dieser Vorlesungen sollen nur stationär durchströmte Systeme betrachtet werden. In diesen Systemen sind alle Zustandsgrößen während des Betrachtungszeitraums zeitlich konstant.

$$\sum_{aus} \dot{M}_i \cdot (h_i + w_i^2/2 + gz_i) - \sum_{ein} \dot{M}_j \cdot (h_j + w_j^2/2 + gz_j) = P + \dot{Q} \quad (1.24)$$

Die linke Seite von Gleichung 1.24 bilanziert die **massengebundenen** Energieströme, die durch Massenströme $\dot{M} = \lim_{\delta\tau \rightarrow 0} \delta M / \delta\tau$ über die Systemgrenze fließen. Die in den Massenströmen enthaltene Energie setzt sich aus der Enthalpie h , der kinetische Energie, abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit w und der potentiellen Energie, die über die Erdbeschleunigung g und die geodätische Höhe z bestimmt wird, zusammen. In Analogie zu geschlossenen Systemen besagt Gleichung 1.24, dass die Energie der durchströmenden Masse sich durch Zu- bzw. Abfuhr von Wärme und Arbeit (elektrisch oder mechanisch) innerhalb des offenen Systems ändert. Dabei ist $P = \lim_{\delta\tau \rightarrow 0} \delta W / \delta\tau$ die verrichtete Leistung und $\dot{Q} = \lim_{\delta\tau \rightarrow 0} \delta Q / \delta\tau$ der Wärmestrom.

Beispiel: Abkühlung eines Gases mit Kühlwasser in einem idealen Wärmeübertrager. Abbildung 1.8 zeigt die durch den Wärmeübertrager gehenden Stoffströme.



Bild 1.8: 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.

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.1.24 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 $c_{p,KW} = 4,2 \text{ kJ/(kg K)}$:

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

1.3 Entropie und der zweite Hauptsatz der Thermodynamik

Um eine neue thermodynamische Zustandsgröße, die Entropie, einzuführen, wollen wir die Überlegungen aus Kapitel 1.2 aufgreifen und kurz zusammenfassen:

- Die innere Energie eines geschlossenen Systems ändert sich durch die Zu-/Abfuhr von Wärme Q und Arbeit W (erster Hauptsatz).
- Arbeit kann in reversible Arbeit W_{rev} und dissipierte Arbeit W_{diss} aufgeteilt werden.
- Der Transfer von reversibler Arbeit kann über den Transport einer Austauschvariable X_i entgegen einer generalisierten Kraft F_i beschrieben werden (Gleichung 1.17).

Zusammenfassend können die Änderungen der inneren Energie U nach Gleichung 1.25 beschrieben werden:

$$dU = \sum_i F_i dX_i + dW_{diss} + dQ. \quad (1.25)$$

In den bisher eingeführten Austauschvariablen werden lediglich die Zustandsänderungen durch reversible Arbeit erfasst. Es stellt sich die Frage, ob solche Austauschvariablen für die Zustandsänderung eines Systems durch Wärme und dissipierte Arbeit existieren.

Um dies zu beantworten, soll die Abstraktion eines geschlossenen Systems, die in Abbildung 1.9 gezeigt ist, diskutiert werden. Darin wird das System als Speicher für Austauschvariablen X_i dargestellt. Leistet das System Arbeit in einer bestimmten Arbeitsform, wird die jeweilige Austauschvariable dem Speicher entnommen. Umgekehrt wird der Speicher gefüllt, falls Arbeit am System verrichtet wird. Diese Unterteilung der inneren Energie in die Austauschvariablen ist zulässig, da U eine extensive Zustandsgröße ist und somit das Additivitätsprinzip anwendbar ist.

Aus dem ersten Hauptsatz ist bekannt, dass sich durch dissipierte Arbeit und Wärme die innere Energie des Systems ebenfalls ändert. Demnach muss es eine extensive Zustandsgröße geben, durch deren Austausch diese Änderung erfasst wird. Da durch Dissipation Arbeit innerhalb des Systems in Wärme umgewandelt wird, sind W_{diss} und Q in ihren Auswirkungen auf den Zustand des System äquivalent. Daher können die aus beiden Prozessgrößen resultierenden Zustandsänderungen in einer Größe zusammengefasst werden, der **Entropie S**.

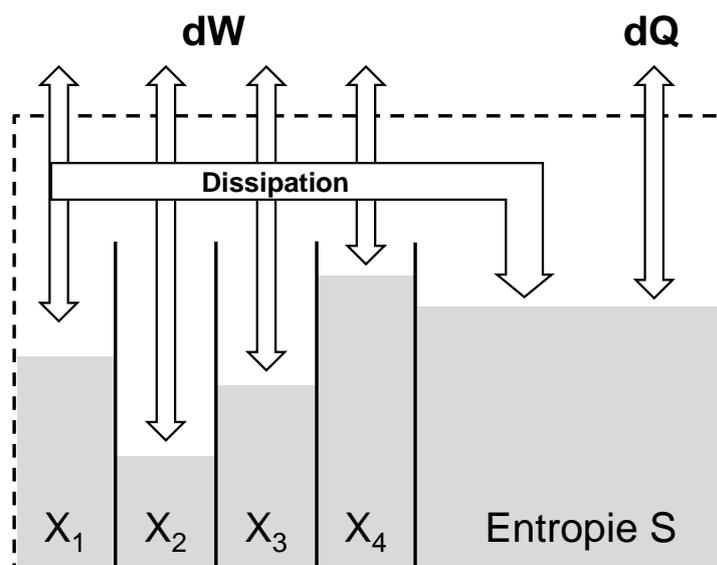


Bild 1.9: Abstraktion eines geschlossenen Systems als Speicher von Austauschvariablen X_i [22].

Im Gegensatz zu den Austauschvariablen X_i kann die innere Energie, die in der Koordinate Entropie gespeichert ist, nicht mehr aus dem System in Form von Arbeit transportiert werden. Um diese Tatsache zu verdeutlichen, sei an die Beispiele in den Abbildungen 1.6 (b) und 1.7 (b) erinnert. Durch die Dissipation der elektrischen Arbeit im ohmschen Widerstand bzw. der Wellenarbeit am Rührer erhöht sich die Temperatur und damit die innere Energie des jeweiligen Systems. Der Ausgangszustand kann jedoch nicht durch das Verrichten von elektrischer Arbeit bzw. Wellenarbeit, sondern nur durch die Abfuhr von Wärme erreicht werden, da die gesamte zugeführte Arbeit in der Variable Entropie gespeichert wurde. In Kapitel 1.2 wurden diese Dissipationsprozesse als **irreversibel** bezeichnet. Diese Irreversibilität wird durch den **zweiten Hauptsatz der Thermodynamik** beschrieben, indem für die Entropie folgende Eigenschaften postuliert werden:

1. Jedes System besitzt eine extensive Zustandsgröße Entropie S .
2. Die Entropie eines Systems ändert sich durch:
 - Wärmetransport über die Systemgrenze

$$dS_Q = \frac{dQ}{T} \quad (1.26)$$

- Materietransport über die Systemgrenze (offene Systeme)
- Entropieerzeugung infolge irreversibler Prozesse im Innern des Systems

$$\rightarrow dS = dS_{SG} + dS_{irr} = dS_Q + dS_m + dS_{irr} \quad (1.27)$$

3. Die durch irreversible Prozesse im Innern des Systems erzeugte Entropie ist positiv. Sie verschwindet nur für reversible Prozesse.

$$S_{irr} \geq 0 \quad (1.28)$$

4. In einem abgeschlossenen System nimmt die Entropie zu und erreicht im Gleichgewichtszustand ein Maximum.

Wie im vorherigen Kapitel diskutiert wurde, repräsentiert der erste Hauptsatzes das Prinzip der Energieerhaltung. Laut diesem Prinzip sind alle Formen der Energie äquivalent und damit beliebig ineinander umwandelbar. Der zweite Hauptsatz stellt eine Einschränkung gegenüber des ersten Hauptsatzes dar. Er definiert die Richtung von möglichen Energiewandlungsprozessen und damit von allen natürlichen und technischen Vorgängen.

1.4 Thermodynamische Potentiale

Aus den Überlegungen des vorherigen Kapitels kann gefolgert werden, dass ein geschlossenes System, welches mit seiner Umgebung Energie in Form von Wärme und Arbeit austauschen kann, vollständig durch die Austauschvariablen X_i und die Entropie S beschrieben werden kann. Im Fall eines einfachen Systems mit V als einzige Austauschvariable, kann eine eindeutige Zustandsfunktion der inneren Energie in den Variablen S und V gegeben werden. Da die innere Energie eine Zustandsgröße ist, können ihre Änderungen durch ein vollständiges Differential beschrieben werden (siehe Kapitel 1.1):

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV \quad (1.29)$$

Durch den Vergleich des ersten Hauptsatzes (Gleichung 1.18) für die Sonderfälle einer isentropen ($S = konst.$) bzw. einer isochoren ($V = konst.$) Zustandsänderung können die partiellen Ableitungen in Gleichung 1.29 bestimmt werden:

$$\text{isentrop: } dS = 0 \quad (dQ = dW_{diss} = 0) \quad \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \quad (1.30)$$

$$\text{isochor: } dV = 0 \quad \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T \quad (1.31)$$

Damit ergibt sich eine neue Form des vollständigen Differentials, das als **Gibbsche Fundamentalgleichung** für einfache Einstoffsysteme (V als Austauschvariable) bezeichnet wird:

$$dU = TdS - pdV \quad (1.32)$$

Als Potential wird in der Physik allgemein eine Größe bezeichnet, aus deren Ableitung sich eine weitere physikalische Größe ergibt. Da aus der Zustandsfunktion $U(S, V)$ alle Zustandsgrößen abgeleitet werden können, wird diese als **thermodynamisches Potential** bezeichnet. Ein geschlossenes Einstoffsystem wird durch diese Funktion vollständig charakterisiert.

Auch die in Abschnitt 1.2.3 eingeführte Enthalpie H kann als Potentialfunktion geschrieben werden. Die dazugehörige Fundamentalgleichung kann aus Gleichung 1.32 hergeleitet werden:

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) \\ &= TdS - pdV + pdV + Vdp \\ \rightarrow dH &= TdS + Vdp \end{aligned} \quad (1.33)$$

Dementsprechend ist $H(S, p)$ ein thermodynamisches Potential mit

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \quad (1.34)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T. \quad (1.35)$$

Trotz der hohen Bedeutung des Potentials $U(S, V)$ ist dieses durch die auftretenden Variablen für praktische Anwendungen unzureichend. Um intensive Größen aus dem Potential zu

erhalten, müsste die Änderung der inneren Energie bei einer Variation von S bzw. V experimentell bestimmt werden, während die jeweils andere Zustandsgröße konstant gehalten wird. Die Entropie S ist nur indirekt messbar. Außerdem sind isentrope Prozesse sehr schwer zu realisieren. Gleiches gilt für das Volumen V in kondensierenden Phasen oder chemischen Reaktionen. Im Gegensatz dazu sind exakte Messungen der intensiven Zustandsgrößen T und p relativ einfach möglich. Dies beruht letztendlich auf der Tatsache, dass diese treibende Kräfte für Austauschprozesse sind. Daher liegt es nahe, ein weiteres thermodynamisches Potential in den Variablen T und p zu bestimmen. Mit Hilfe der Legendre-Transformation kann ein neues, für unsere Betrachtungen sehr wichtiges Potential, die **freie Enthalpie** $G(T, p)$, mathematisch aus der Potentialfunktion der Enthalpie abgeleitet werden [22]. An dieser Stelle wird auf die Herleitung verzichtet und lediglich die freie Enthalpie G definiert als:

$$\text{Definition: } G = H - TS. \quad (1.36)$$

Daraus folgt:

$$dG = dH - d(TS) = \underbrace{dU - TdS + pdV + Vdp - SdT}_{=0 \text{ (Gl. 1.32)}} \quad (1.37)$$

$$\begin{aligned} &= Vdp - SdT \\ &= \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T}_V dp + \underbrace{\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p}_{-S} dT \end{aligned} \quad (1.38)$$

Thermodynamische Potentiale haben **Extremaleigenschaften im Gleichgewichtszustand**. Dies soll an der für uns wichtigen Potentialfunktion $G(T, p)$ diskutiert werden.

Beispiel: Betrachtet werden zwei Systeme A und B , die durch einen reibungsfrei verschiebbaren Kolben miteinander verbunden sind, über den mechanischer Ausgleich zugelassen wird (Abbildung 1.10). Über den gesamten Beobachtungszeitraum soll die Temperatur beider Systeme gleich und konstant sein ($T_A = T_B = T$). Dafür wird von außen die Wärmemenge Q_A bzw. Q_B zu- oder abgeführt. Die Drücke der Teilsysteme sollen ebenfalls konstant sein und die Werte p_A bzw. p_B besitzen.

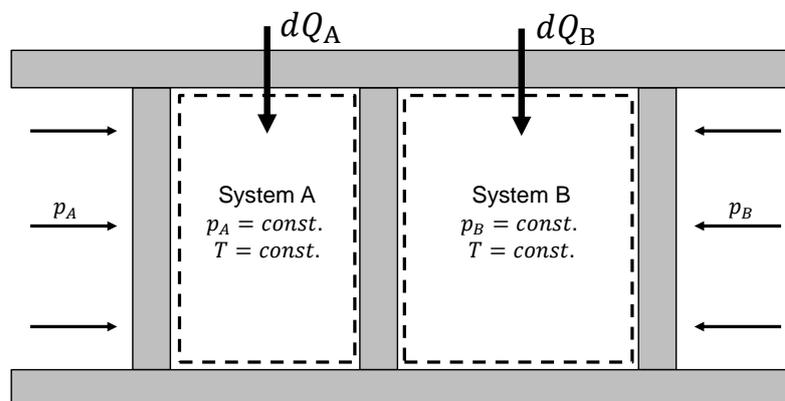


Bild 1.10: Austauschprozess bei $p, T = const.$

Unter der Voraussetzung eines reibungsfrei gleitenden Kolbens, gilt $W_{diss} = 0$. Nach dem Additivprinzip setzt sich die innere Energie des Gesamtsystems aus der Summe der Teilsysteme zusammen. Somit kann der erste Hauptsatz für das Gesamtsystem formuliert werden:

$$dU = dU_A + dU_B = dQ_A + dQ_B - p_A dV_A - p_B dV_B = dQ - \sum_i p_i dV_i. \quad (1.39)$$

Aufgrund des isothermen Wärmetransfers lautet der 2. Hauptsatz für den Prozess:

$$dS > \frac{dQ}{T}. \quad (1.40)$$

Einsetzen von Gleichung 1.40 in 1.39 ergibt:

$$dU - \sum_i p_i dV_i - T dS \stackrel{1.19}{=} dH - T dS < 0 \quad (1.41)$$

Der Vergleich mit Gleichung 1.36 zeigt, dass die linke Seite der Ungleichung das vollständige Differenzial der freien Enthalpie bei isotherm, isobarer Prozessführung ist. Die freie Enthalpie nimmt also während des Ausgleichsprozesses ab:

$$(dG)_{p,T} < 0 \quad (1.42)$$

Somit kann folgender Satz festgehalten werden:

Die freie Enthalpie G nimmt während eines irreversiblen Prozesses ab und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum ($dG_{GG} = 0$).

1.5 Die ideale Wärmekraftmaschine

Innerhalb einer Wärmekraftmaschine (WKM) wird Wärme, die in den meisten Anwendungen durch eine technische Verbrennung frei wird, in mechanische Arbeit umgewandelt (z.B.: Verbrennungsmotor, Dampfturbine). Über die gewonnene mechanische Arbeit kann ein Generator angetrieben werden und somit elektrische Energie produziert werden. Demnach wird mit Hilfe einer WKM, wie auch in der Brennstoffzelle, aus der chemischen Energie des Brennstoffes elektrische Energie und Wärme erzeugt. Wir wollen daher in diesem Kapitel den idealen (dissipationsfreien) Wärmekraftmaschinenprozess diskutieren und anhand des hergeleiteten Wirkungsgrades die Effizienz des Brennstoffzellen- und des WKM-Prozesses in einem späteren Kapitel miteinander vergleichen.

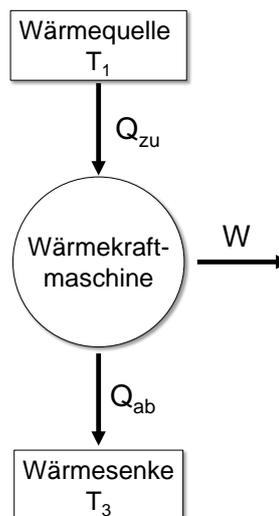


Bild 1.11: Schematische Darstellung des Prozesses einer Wärmekraftmaschine

Der WKM-Prozess ist in Abbildung 1.11 schematisch dargestellt. Um Arbeit über den Prozess zu gewinnen, wird der WKM aus einem Wärmereservoir mit der Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_{zu} zugeführt und an ein weiteres Wärmereservoir (meist an die Umgebung) mit der Temperatur T_3 die Wärmemenge Q_{ab} abgegeben. Der erste Hauptsatz für das System WKM lautet somit:

$$Q_{zu} - Q_{ab} = W \quad (1.43)$$

Wie aus Gleichung 1.43 hervorgeht, würde die gewonnene Arbeit W für eine gegebene Wärmemenge Q_{zu} bei $Q_{ab} = 0$ maximal werden. Es stellt sich die Frage, warum überhaupt Wärme aus dem System abgeführt wird. Diese Wärmeabfuhr liegt darin begründet, dass um einen kontinuierlichen bzw. periodisch arbeitenden Prozess zu ermöglichen, das Arbeitsmedium in seinen Ausgangszustand zurückgeführt werden muss. Es durchläuft einen sogenannten **Kreisprozess**, an dessen Ende alle Zustandsgrößen des Arbeitsmediums, insbesondere die Entropie S , ihre Anfangswerte besitzen. Wie wir im Zusammenhang des zweiten Hauptsatzes in Kapitel 1.3 gesehen haben, strömt Entropie nur mit Wärme, jedoch nicht mit Arbeit, über die Grenzen eines Systems. Daher kann eine ideale Wärmekraftmaschine nur durch Abfuhr von Wärme in den Ausgangszustand zurückgeführt werden und kontinuierlich Arbeit abgeben.

In der Thermodynamik werden Kreisprozesse mit idealisierten Vergleichsprozessen beschrieben. Im Fall der WKM ist dieser Vergleichsprozess der **Carnot-Prozess**. Wie in Abbildung 1.12 dargestellt, besteht der Carnot-Prozess aus zwei Isothermen und zwei Isentropen.

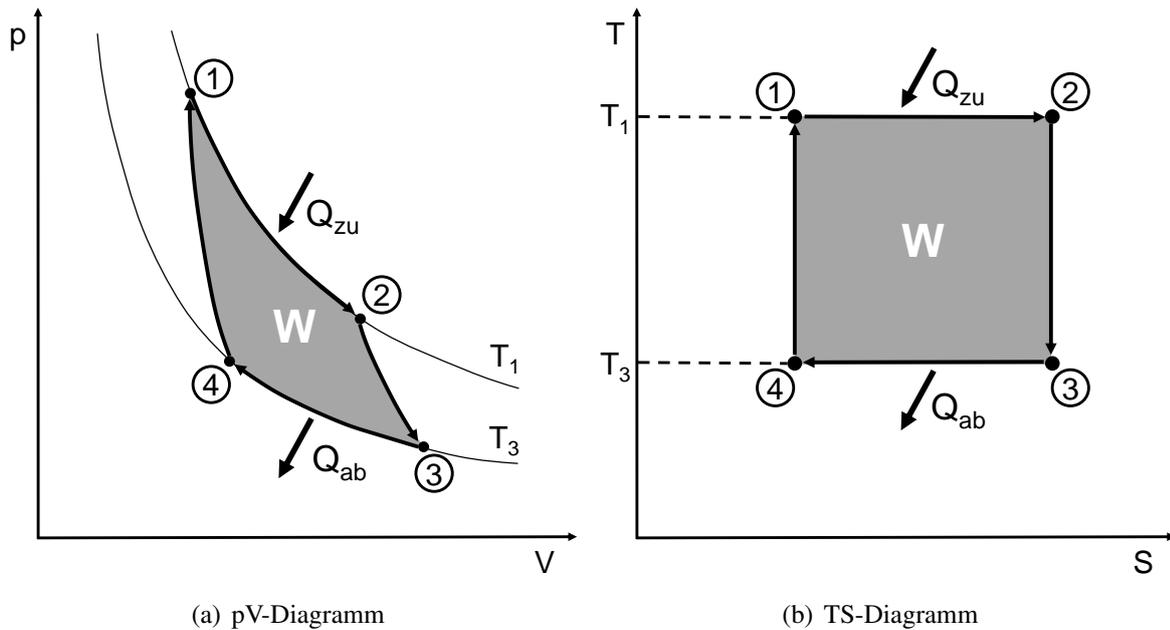


Bild 1.12: Carnot-Prozess im pV-Diagramm (a) und TS-Diagramm (b)

Im Folgenden werden die Teilschritte des Carnot-Prozess für ein ideales Gas beschrieben:

- **① → ②: isotherme Expansion mit Wärmezufuhr**

Da die innere Energie eines idealen Gases nur eine Funktion der Temperatur ist (Gleichung 1.12), ändert sich diese entlang einer Isothermen nicht. Somit lautet der erste Hauptsatz für diesen Prozessschritt:

$$W_{12} = -Q_{zu} = - \int_1^2 p dV \quad (1.44)$$

In diesem Teilprozess wird Arbeit durch die Expansion des Gases frei. Das Ziel des Kreisprozess besteht darin, den „Rückweg“ so zu wählen, dass ein Netto-Arbeitsgewinn übrig bleibt.

- **② → ③: isentrope Expansion**

Ein isentroper Prozess setzt eine adiabate ($Q_{23} = 0$) und dissipationfreie ($W_{diss,23} = 0$) Zustandsänderung voraus. Somit gilt:

$$\Delta U = W_{23} = - \int_2^3 p dV \quad (1.45)$$

- **③ → ④: isotherme Kompression mit Wärmeabfuhr**

Während der Kompression des Gases wird die Wärmemenge Q_{ab} abgeführt, sodass über den gesamten Teilprozess die Temperatur des Gases der Temperatur des zweiten Wärmereservoirs T_3 entspricht. Somit lautet der erste Hauptsatz:

$$W_{34} = -Q_{ab} = - \int_3^4 p dV \quad (1.46)$$

- **④ → ①: isentrope Kompression**

Dieser Prozessschritt läuft ebenfalls adiabat und dissipationfrei ab. Daher gilt:

$$\Delta U = W_{41} = - \int_4^1 p dV \quad (1.47)$$

Die gewonnene Arbeit W kann über die Fläche, die durch den Prozessweg eingeschlossen wird, sowohl im pV- als auch im TS-Diagramm, bestimmt werden. Um den Prozess einer WKM hinsichtlich seiner Effizienz zu bewerten, wird der **thermische Wirkungsgrad** verwendet:

$$\eta_{th} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{|W|}{|Q_{zu}|} \stackrel{1.43}{=} 1 - \frac{|Q_{ab}|}{|Q_{zu}|} \quad (1.48)$$

Wie der 2. Hauptsatz besagt, entspricht das Verhältnis von Wärme zu Entropie, die über die Systemgrenze strömen, der Temperatur (Gleichung 1.26). Für den Sonderfall des Carnot-Prozesses kann aufgrund der isothermen Wärmezufuhr bzw. -abfuhr die Entropiebilanz für den Gesamtprozess formuliert werden:

$$\begin{aligned} \Delta_{12}S + \underbrace{\Delta_{23}S}_{=0} + \Delta_{34}S + \underbrace{\Delta_{41}S}_{=0} &= 0 \\ \frac{Q_{zu}}{T_1} - \frac{Q_{ab}}{T_3} &= 0 \\ \frac{Q_{ab}}{Q_{zu}} &= \frac{T_3}{T_1} \end{aligned} \quad (1.49)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 1.49 in Gleichung 1.48 kann der **Carnot-Wirkungsgrad** definiert werden :

$$\eta_C = 1 - \frac{T_3}{T_1} \quad (1.50)$$

Der Carnot-Wirkungsgrad stellt die Obergrenze für den Wirkungsgrad einer WKM dar. Technisch ist diese Obergrenze nicht zu erreichen, da isotherme Kompressions- bzw. Expansionsprozesse schwer realisierbar sind. Darüber hinaus werden für die ideale WKM dissipationsfreie Teilprozesse angenommen. In realen Verdichtern und Turbinen findet jedoch Dissipation und die damit verbundene Entropieproduktion statt. Diese produzierte Entropie S_{irr} muss zusätzlich mit Q_{ab} abgeführt werden, wodurch der Wirkungsgrad realer Prozesse im Vergleich zur idealen WKM geringer ist.

1.6 Thermodynamik chemischer Reaktionen

1.6.1 Das chemische Gleichgewicht

Bisher wurden nur Systeme untersucht, 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 Wasserstofferzeugung jedoch chemische Reaktionen ablaufen, müssen die thermodynamischen Potentialfunktionen um die extensive Austauschvariable n_i erweitert werden. Für Systeme mit K Komponenten lautet die thermodynamische Potentialfunktion für die innere Energie:

$$U = U(S, V, n_1, \dots, n_K) \quad (1.51)$$

Sie besagt anschaulich, dass Wärme über die Koordinate S , Arbeit über V und Materie über die Molmengen n_i im System aufgenommen und wieder abgegeben werden. Die entsprechende Fundamentalgleichung lautet:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} dn_i \quad (1.52)$$

Die partielle Ableitung der inneren Energie nach der Stoffmenge n_i , bei konstantem Volumen, konstanter Entropie sowie den Stoffmengen der übrigen Komponenten, ist definiert als das **chemische Potential** μ_i der Komponente i :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{V, S, n_{j \neq i}} \quad (1.53)$$

Die Fundamentalgleichung der inneren Energie für Mischphasen lautet dann:

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (1.54)$$

Durch den additiven Term ergibt sich aus Gleichung 1.33 die Fundamentalgleichung der Enthalpie:

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i \quad (1.55)$$

und für die freie Enthalpie aus Gleichung 1.38:

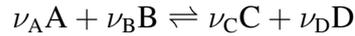
$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (1.56)$$

Es gilt also für das chemische Potential μ_i neben der Definition in Gleichung 1.53:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{p, S, n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}}. \quad (1.57)$$

Wie im Folgenden gezeigt werden soll, ist das chemische Potential die Schlüsselgröße, um die Zusammensetzung im **Reaktionsgleichgewicht** in Abhängigkeit der intensiven Zustandsgrößen p und T zu bestimmen.

Die Stoffmengen (Molzahlen) der an einer Reaktion beteiligten Komponenten stehen in festen Verhältnissen zueinander, die durch die sogenannten stöchiometrischen Koeffizienten ν_i beschrieben werden. Für eine allgemein formulierte Reaktion gilt aufgrund dieses stöchiometrischen Verhältnisses folgende Reaktionsgleichung:



Die stöchiometrischen Koeffizienten der Edukte (verschwindende Stoffe A und B) werden negativ festgelegt, während die der Produkte (entstehende Stoffe C und D) positiv definiert werden. Um den Fortschritt der chemischen Reaktion zu erfassen, wird die Reaktionslaufzahl ζ eingeführt, die über die Anfangsstoffmenge der jeweiligen Komponente n_i^0 und der Stoffmenge nach einem bestimmten Formelumsatz n_i definiert ist:

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \zeta \quad (1.58)$$

Die Reaktionslaufzahl besitzt zu Beginn der Reaktion den Wert Null und nimmt im Verlauf der Reaktion zu, bis sie im Gleichgewicht einen festen Wert ζ_{GG} erreicht. Über die Reaktionslaufzahl können differentiellen Änderungen der Stoffmengen der Komponenten dn_i während der Reaktion beschrieben werden:

$$dn_i = \nu_i d\zeta. \quad (1.59)$$

Wie in Kapitel 1.4 erläutert wurde, nimmt die freie Enthalpie G während eines irreversiblen Prozesses, wie einer chemischen Reaktion, ab und erreicht im Gleichgewicht ein Minimum. Bei konstantem Druck (mechanisches Gleichgewicht) und konstanter Temperatur (thermisches Gleichgewicht) sind die ersten zwei Summanden in Gleichung 1.56 Null und die Änderung der freien Enthalpie kann beschrieben werden mit:

$$dG|_{(T,p)} = \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i. \quad (1.60)$$

Aufgrund der Extremaleigenschaft der freien Enthalpie im Gleichgewichtszustand gilt $dG = 0$, so dass die Bedingung für das **chemische Gleichgewicht** lauten muss:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i = dG = 0 \quad (1.61)$$

bzw. formuliert über die Reaktionslaufzahl ζ (Gleichung 1.59):

$$\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i d\zeta = 0 \quad (1.62)$$

Für infinitesimale Änderungen der Reaktionslaufzahl ζ ist Gleichung 1.62 nur erfüllt, wenn gilt:

$$\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i = 0. \quad (1.63)$$

Gleichung 1.63 ist die **allgemeine Bedingung für ein Reaktionsgleichgewicht**. Sie gilt sowohl für homogene (Reaktionspartner in einer Phase), als auch für heterogene Reaktionen (Reaktionspartner in verschiedenen Phasen).

Das chemische Potential ist, wie p und T eine intensive Zustandsgröße. Es stellt die Triebkraft für die Stoffumwandlung durch eine chemische Reaktion dar. Wie wir gesehen haben, wird über diese Triebkraft die Gleichgewichtsbedingung für die Reaktion definiert. Tabelle 1.1 stellt die von uns behandelten Gleichgewichte mit der Austauschgröße (extensive Zustandsgröße), die jeweilige konjugierte Triebkraft (intensive Zustandsgröße) und die Bedingung zum Einstellen des Gleichgewicht gegenüber.

Tabelle 1.1: Vergleich von mechanischen, thermischen und chemischen Ausgleichsprozessen.

	Austauschgröße	Triebkraft	Gleichgewichtsbedingung
mechanischer Ausgleich	V	p	$\Delta p = 0$
thermischer Ausgleich	S	T	$\Delta T = 0$
chemischer Ausgleich	n_i	μ_i	$\sum_{i=1}^K \nu_i \mu_i = 0$

Das chemische Potential einer Komponente i wird über eine Zustandsgleichung in Abhängigkeit von T , p und Konzentration c_i bzw. bei Gasen vom Partialdruck p_i bestimmt. Aus der **Zustandsgleichung für das chemische Potential idealer Gase in Mischungen** ergibt sich [22]:

$$\mu_i(p, T) = \mu_{oi}(p_0, T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \quad (1.64)$$

Dabei steht μ_{oi} für das chemische Potential des reinen Stoffes unter Standardbedingungen. p_0 bezeichnet den Standarddruck. Um nun die **Gaszusammensetzung nach einer chemischen Gleichgewichtsreaktion** zu berechnen, wird Gl. 1.64 in Gl. 1.61 eingesetzt.

$$\sum_{i=1}^K \left(\mu_{oi}(p_0, T) + RT \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \right) dn_i = 0 \quad (1.65)$$

In Abhängigkeit der Konzentrationszahl ζ folgt:

$$\sum_{i=1}^K \left(\nu_i \mu_{oi}(p_0, T) + RT \nu_i \ln \left(\frac{p_i}{p_0} \right) \right) d\zeta = 0. \quad (1.66)$$

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

$$RT \ln \left(\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} \right) = - \sum_i \nu_i \mu_{oi} = -\Delta_R \mu_0 \quad (1.67)$$

und

$$\prod_i \left(\frac{p_i}{p_0} \right)^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{\Delta_R \mu_0}{RT} \right) = K(T) \quad (1.68)$$

Gl 1.68 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

$$\Delta_R \mu_0 = \Delta_R G_0 \quad (1.69)$$

Auf die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie $\Delta_R G_0$ wird in Kapitel 1.6.4 eingegangen. Im Folgenden sollen Druck- und Temperaturabhängigkeit des Reaktionsgleichgewichts diskutiert werden.

Druckabhängigkeit

Für ideale Gase gilt: $p_i = y_i p$. Dabei ist y_i der Stoffmengenanteil der Komponente i ($y_i = n_i/n_{ges}$). Einsetzen des Ausdrucks in Gl 1.68 führt zu

$$\prod_i \left(y_i \frac{p}{p_0} \right)^{\nu_i} = \prod_i y_i^{\nu_i} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\Delta_R \nu} = K(T) \quad (1.70)$$

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

$$\prod_i \left(\frac{y_{i, \text{Produkte}}^{\nu_i}}{y_{i, \text{Edukte}}^{|\nu_i|}} \right) = K(T) \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\Delta_R \nu} \quad (1.71)$$

Aus Gl. 1.71 ist ersichtlich, dass eine Druckerhöhung für *Reaktionen, in denen die Teilchenanzahl 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 das Gleichgewicht auf die Seite der Edukte, eine Druckabsenkung auf die Seite der Produkte. Umgekehrt führt eine Druckerhöhung für *Reaktionen, in denen die Teilchenanzahl abnimmt* ($\Delta_R \nu < 0$), zu einer Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Produkte und eine Druckabsenkung zu einer Verschiebung in Richtung der Edukte. Für *Reaktionen, bei denen sich die Teilchenanzahl nicht ändert* ($\Delta_R \nu = 0$), sind die Gleichgewichte druckunabhängig.

Temperaturabhängigkeit

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

$$\prod_i y_i^{\nu_i} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\Delta_R \nu} = \exp \left(-\frac{\Delta_R H_0}{RT} + \frac{\Delta_R S_0 T}{RT} \right) = \exp \left(-\frac{\Delta_R H_0}{RT} + \frac{\Delta_R S_0}{R} \right) = K(T) \quad (1.72)$$

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* (Wärme verbrauchende Reaktionen, $\Delta_R H_0 > 0$) mit steigender Temperatur zu und das Gleichgewicht wird in Richtung der Produkte verschoben.

Zusammensetzungsabhängigkeit

Werden die Stoffmengenanteile der Edukte erhöht, so muss der Zähler in Gleichung 1.71 ebenfalls erhöht werden, da die rechte Seite der Gleichung konstant 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.

Die beschriebenen Auswirkungen auf das chemische Gleichgewicht durch äußere Zwänge wie Temperaturänderung, Druckänderung und Zufuhr oder Abfuhr von Komponenten sind im **Prinzip von Le Chatelier** zusammengefasst:

Die Ausübung eines äußeren Zwanges auf das System führt zu einem Ausweichen des Gleichgewichts in die Richtung, in welcher die Wirkung der Änderung verringert wird.

1.6.2 Reaktionsenthalpie

Unsere bisherigen Betrachtungen haben sich bisher auf Differenzen der Energie bzw. energierartigen Größen wie die Enthalpie H und der Entropie S in verschiedenen Zuständen beschränkt. Dabei war es bisher nicht notwendig, Absolutwerte für diese Größen anzugeben. Die Betrachtung von chemischen Reaktionen, bei denen Enthalpien unterschiedlicher Stoffe auftreten, erfordert die Definition eines Nullpunktes.

Die bei einer chemischen Reaktion zu- bzw. abgeführte Wärmemenge Q bei $p = \text{const.}$ ist eine charakteristische Größe. Der erste Hauptsatz für die Zustandsänderung durch die Reaktion lautet:

$$Q = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1.73)$$

Um eine bessere Vergleichbarkeit von Reaktionswärmen zu gewährleisten, wird diese Wärme auf den Formelumsatz mit Hilfe der Reaktionslaufzahl ζ bezogen. Diese umsatzbezogene Wärme wird als **Reaktionsenthalpie** $\Delta_R H$ bezeichnet:

$$\Delta_R H = \frac{\Delta H}{\zeta} \quad (1.74)$$

Wenn $\Delta_R H > 0$ 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 298,15 K = 25 °C. Für die molare Standardreaktionsenthalpie (Einheit: kJ/mol) wird das Symbol $\Delta_R H_0$ verwendet.

Der Nullpunkt der Enthalpieskala wird 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

$$\Delta_R H_0 = \sum_i \nu_i \Delta H_{B,0} \quad (1.75)$$

Es ist 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 Was-

serstoffs. Dieser berechnet sich nach Gl. 1.75 zu:

$$\begin{aligned}\Delta_R H_{0, \text{Verbr}, H_2} &= \Delta H_{B, 0, H_2O} - (\Delta H_{B, 0, H_2} + 1/2 \Delta H_{B, 0, O_2}) \\ &= -242 \text{ kJ/mol} - (0 + 0) \text{ kJ/mol} \\ &= -242 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Damit ergibt sich für den benötigten Wasserstoff-Stoffmengenstrom:

$$\dot{N}_{H_2} = \frac{\dot{Q}}{|\Delta_R H_{0, \text{Verbr}, H_2}|} = 0,041 \text{ mol/s}$$

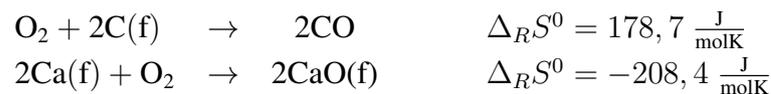
Das molare Volumen für Wasserstoff unter Standardbedingungen beträgt $v = 22,4 \text{ l/mol}$. Für die Erzeugung von 10 kW Wärmeleistung wird so ein Wasserstoffvolumenstrom von 0,93 l/s benötigt.

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 Spezies erfolgt.



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

1.6.4 Freie Reaktionsenthalpie

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

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \Delta_R S. \quad (1.76)$$

Eine chemische 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 Produkte. Bei tiefen Temperaturen laufen nach Le Chatelier nur exotherme Reaktionen freiwillig ab, da $\Delta_R G \approx \Delta_R H$ 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.

Für die freie Standardbildungsenthalpie gilt:

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.

Tabelle 1.2: Standardbildungsenthalpien ΔH_B^0 , freie Standardbildungsenthalpien ΔG_B^0 und Standardentropien S^0 einiger chemischer Verbindungen bzw. Elemente [23],[24].

chem. Verbindung	ΔH_B^0 [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	ΔG_B^0 [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	S^0 [$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$]
H	+218.0	+203.3	114.7
O	+249.2	+231.8	161.1
N	+472.7	+455.9	153.3
H ₂	0	0	130.7
N ₂	0	0	161.6
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
CO	-110.6	-137.2	197.7
CO ₂	-393.8	-394.6	213.8

Beispiel: Berechnung der Gleichgewichtskonstante für die H₂-Oxidation

Für die freie Reaktionsenthalpie gilt in erster Näherung:

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

Im Falle der H₂-Oxidation berechnet sich $\Delta_R G$ zu:

$$\begin{aligned} \Delta_R G_{0,H_2,Ox} &= -242 \text{ kJ/mol} - T \cdot (0.1888 \text{ kJ}/(\text{mol K}) - 0.1307 \text{ kJ}/(\text{mol K})) \\ &\quad - 0.5 \cdot 0.2051 \text{ kJ}/(\text{mol K}) \\ &= -242 \text{ kJ/mol} + 0.045 \text{ kJ}/(\text{mol K}) \cdot T \end{aligned}$$

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.

1.7 Thermodynamik der Brennstoffzelle

1.7.1 Wirkungsgrad

Die ideale und verlustfreie Brennstoffzelle wird bei konstanter Temperatur und Druck betrieben. Somit 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.

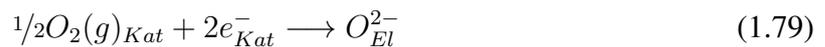
$$\eta_{BZ} = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T\Delta S}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} \quad (1.77)$$

1.7.2 Theoretische Zellspannung

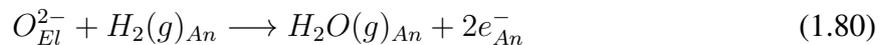
Im einfachsten Fall, bei Betrieb mit Wasserstoff als Brenngas und Sauerstoff als Oxidationsmittel, wird in einer Brennstoffzelle (BSZ) die Reaktion:



in eine kathodenseitige Teilreaktion:



und eine anodenseitige Teilreaktion aufgespalten:



Bei Verwendung anderer meist kohlenstoffwasserstoffhaltiger Brenngase, wie beispielsweise Erd- oder Braunkohlegas, werden diese intern in der Brennstoffzelle zu Wasserstoff umgesetzt. Diese vorgelagerten Reaktionen sollen an dieser Stelle nicht betrachtet werden.

Da elektrisch geladene Spezies in den Reaktionen 1.79 und 1.80 auftreten, muss zur Beschreibung des Brennstoffzellenprozess die Fundamentalgleichung für G (Gleichung 1.56) um den Term der elektrischen Arbeit erweitert werden. Mit dem elektrischen Potential Φ und der elektrischen Ladung q_{el} folgt:

$$dG = Vdp - SdT + \sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^K \Phi dq_{el_i} \quad (1.81)$$

Mit der Faraday-Konstante ($F = 96485,3 \text{ As/mol}$) und der Ladungszahl z_i (z.B. Sauerstoffionen: $z_i = -2$) gilt:

$$dq_{el_i} = z_i F dn_i \quad (1.82)$$

Somit können die letzten beiden Summanden in Gleichung 1.81 zusammengefasst werden und das **elektrochemische Potential** $\tilde{\mu}_i$ definiert werden:

$$\sum_{i=1}^K \mu_i dn_i + \sum_{i=1}^K z_i F \Phi dn_i = \sum_{i=1}^K \tilde{\mu}_i dn_i \quad (1.83)$$

$$\text{elektrochemische Potential:} \quad \tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \Phi \quad (1.84)$$

Für elektrochemische Systeme gilt die analoge allgemeine Gleichgewichtsbedingung, die wir bereits in Kapitel 1.6.1 für chemische Reaktionen für ungeladene Spezies formuliert haben:

$$\sum_{i=1}^K \nu_i \tilde{\mu}_i = 0 \quad (1.85)$$

Im unbelasteten Fall findet, abgesehen von den vernachlässigbar geringen Leckströmen, kein Ionentransport durch den Elektrolyten statt. Demzufolge muss das elektrochemische Potential der Sauerstoffionen $\tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}}$ in der Zelle konstant sein.

$$\tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} = const. \quad (1.86)$$

Da im Elektrolyten eine sehr hohe Anzahl beweglicher Sauerstoffionen vorhanden ist, wird angenommen, dass deren Konzentration und damit auch das chemische Potential, abgesehen von einer dünnen Schicht an den Elektroden, konstant ist. Dann ist nach Gleichung 1.86 und 1.84 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 (siehe Abbildung 1.14).

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 für die Teilreaktionen 1.79 und 1.80 kann Gleichung 1.85 angewendet werden:

$$\frac{1}{2} \tilde{\mu}_{O_2(g)_{Kat}} + 2\tilde{\mu}_{e_{Kat}^-} = \tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} \quad (1.87)$$

$$\tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} + \tilde{\mu}_{H_2(g)_{An}} = \tilde{\mu}_{H_2O(g)_{An}} + 2\tilde{\mu}_{e_{An}^-} \quad (1.88)$$

Die elektrochemischen Potentiale können nach Gleichung 1.84 bestimmt werden. Bei ungeladenen Stoffen ist das elektrochemische Potential gleich dem chemischen Potential ($z = 0$).

$$\tilde{\mu}_{O_2(g)_{Kat}} = \mu_{O_2(g)_{Kat}} \quad (1.89) \quad \tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} = \mu_{O_{El}^{2-}} - 2F\Phi_{El} \quad (1.92)$$

$$\tilde{\mu}_{e_{Kat}^-} = \mu_e - F\Phi_{Kat} \quad (1.90) \quad \tilde{\mu}_{H_2(g)_{An}} = \mu_{H_2(g)_{An}} \quad (1.93)$$

$$\tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} = \mu_{O_{El}^{2-}} - 2F\Phi_{El} \quad (1.91) \quad \tilde{\mu}_{H_2O(g)_{An}} = \mu_{H_2O(g)_{An}} \quad (1.94)$$

$$\tilde{\mu}_{e_{An}^-} = \mu_e - F\Phi_{An} \quad (1.95)$$

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

$$\Delta\Phi_{Kat} = \Phi_{Kat} - \Phi_{El} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{O_2(g)_{Kat}} + 2\mu_e - \mu_{O_{El}^{2-}} \right) \quad (1.96)$$

$$\Delta\Phi_{An} = \Phi_{An} - \Phi_{El} = \frac{1}{2F} \left(\mu_{H_2O(g)_{An}} - \mu_{O_{El}^{2-}} + 2\mu_e - \mu_{H_2(g)_{An}} \right) \quad (1.97)$$

$$U_{th} = \Delta\Phi_{Kat} - \Delta\Phi_{An} = \Phi_{Kat} - \Phi_{An} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{O_2(g)_{Kat}} + \mu_{H_2(g)_{An}} - \mu_{H_2O(g)_{An}} \right) \quad (1.98)$$

Die **theoretische Zellspannung** U_{th} entspricht der Differenz der Halbzellenpotentiale. Die chemischen Potentiale lassen sich nach Gleichung 1.64 durch die Partialdrücke der an der Reaktion beteiligten Gase ausdrücken (bezogen auf $p_0 = 10^5$ Pa).

$$\mu_{O_2(g)Kat} = \mu_{0,O_2} + RT \ln p_{O_2(g)Kat} \quad (1.99)$$

$$\mu_{H_2(g)An} = \mu_{0,H_2} + RT \ln p_{H_2(g)An} \quad (1.100)$$

$$\mu_{H_2O(g)An} = \mu_{0,H_2O} + RT \ln p_{H_2O(g)An} \quad (1.101)$$

Dann ergibt sich für die theoretische Zellspannung folgender Ausdruck:

$$U_{th} = \frac{1}{2F} \left(\frac{1}{2} \mu_{0,O_2} + \mu_{0,H_2} - \mu_{0,H_2O} \right) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)Kat}}} \quad (1.102)$$

Das chemische Potential des Sauerstoffs an der Anode stellt sich entsprechend dem Gleichgewicht der Reaktion 1.78 ein.

$$\frac{1}{2} \mu_{O_2(g)An} + \mu_{H_2(g)An} = \mu_{H_2O(g)An} \quad (1.103)$$

Für die chemischen Potentiale der Gase auf der Anodenseite gilt:

$$\mu_{O_2(g)An} = \mu_{0,O_2} + RT \ln p_{O_2(g)An} \quad (1.104)$$

$$\mu_{H_2(g)An} = \mu_{0,H_2} + RT \ln p_{H_2(g)An} \quad (1.105)$$

$$\mu_{H_2O(g)An} = \mu_{0,H_2O} + RT \ln p_{H_2O(g)An} \quad (1.106)$$

Durch Einsetzen der Potentiale in Gleichung 1.103 erhält man:

$$\frac{1}{2} \mu_{0,O_2} + \mu_{0,H_2} - \mu_{0,H_2O} = \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} \cdot RT \quad (1.107)$$

Damit lässt sich der erste Summand von Gleichung 1.102 in Abhängigkeit von der Gaszusammensetzung an der Anode darstellen. Durch Einsetzen von Gl. 1.107 in 1.102 folgt für die theoretische Zellspannung:

$$U_{th} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{\sqrt{p_{O_2(g)Kat}}}{\sqrt{p_{O_2(g)An}}} \quad (1.108)$$

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 Gleichung 1.102 als Summe einer Standardzellspannung $U^0(T)$ und eines partialdruckabhängigen Ausdrucks darstellen. Die Standardzellspannung stellt sich für den Fall atmosphärischen Drucks ein. An der Anode liegt im unbelasteten Fall chemisches Gleichgewicht vor, die freie Reaktionsenthalpie ΔG wird zu Null.

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} = 0 \quad (1.109)$$

Das Massenwirkungsgesetz für die Gesamtreaktion 1.78 beschreibt den Zusammenhang zwischen den Partialdrücken der Reaktanden und Produkte an der Anode.

$$K(T) = \frac{p_{H_2O(g)An} \sqrt{p_0}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} \quad (1.110)$$

Damit ist für die freie Standardreaktionsenthalpie ΔG_0 dieser Reaktion

$$-\Delta G_0 = \left(\frac{1}{2} \mu_{0,O_2} + \mu_{0,H_2} - \mu_{0,H_2O} \right) = RT \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)An}}} \quad (1.111)$$

Diese ist über die Standardreaktionsentropie ΔS_0 von der Temperatur abhängig.

$$\Delta G_0(T) = \Delta H_0 - T \Delta S_0 \quad (1.112)$$

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

$$\Delta U_0(T) = \frac{\Delta G_0(T)}{2F} \quad (1.113)$$

Abbildung 1.13 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.

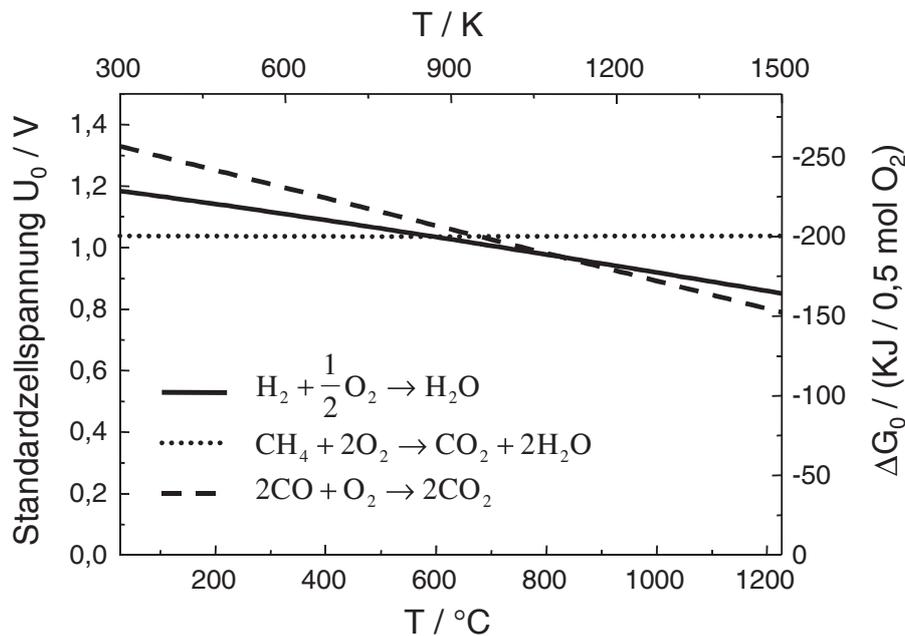


Bild 1.13: Standard-Zellspannung und freie Standardreaktionsenthalpie für verschiedene Brenngase in Abhängigkeit von der Temperatur

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 Verluste 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 Feldstärke ein. Polarisationsverluste werden durch Konzentrationsänderungen der Reaktanden

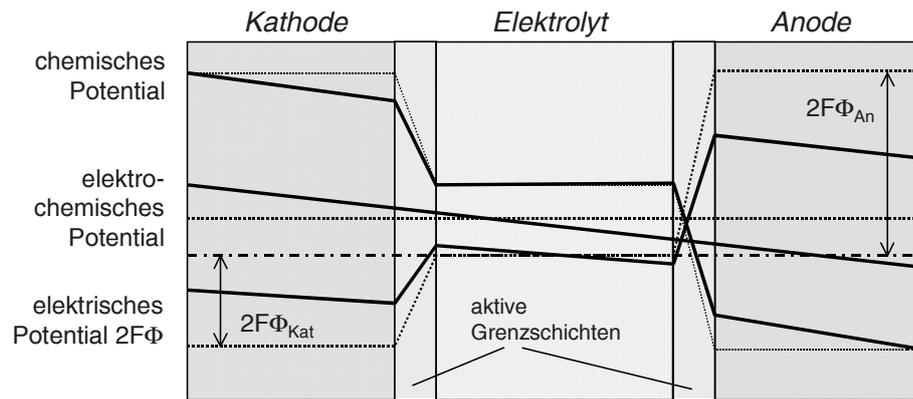


Bild 1.14: *Prinzipieller Verlauf der Potentiale in der SOFC: unbelastet (gestrichelt) und belastet*

in den aktiven Schichten der Elektroden hervorgerufen. Die chemische Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt sinkt, was nach Gleichung 1.89 und 1.90 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 Kinetik der Elektrodenreaktionen ab.

1.8 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.

1.8.1 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. Abbildung 1.15 zeigt ein einfaches PEM-System, dessen Komponenten im Folgenden näher betrachtet werden sollen.

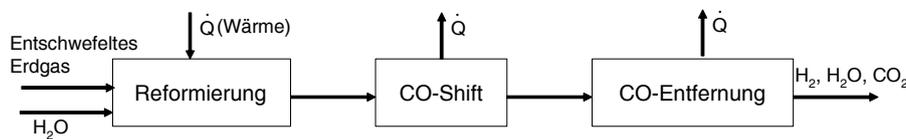


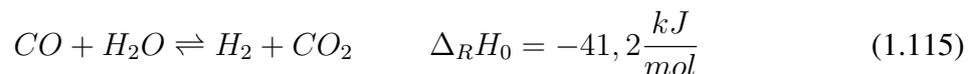
Bild 1.15: Vereinfachte Darstellung der Brennstoffaufbereitung für ein PEM-System

Reformer

Im Reformer wird unter anderem der Hauptbestandteil des Erdgases, Methan, mit Wasserdampf zu Synthesegas nach Gleichung 1.114 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. 1.70 herangezogen. Es lautet für die beiden Reaktionen:

$$K_{ref}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_R G_{0,ref}(T)}{RT}\right) = \frac{y_{CO} y_{H_2}^3}{y_{H_2O} y_{CH_4}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \quad (1.116)$$

$$K_{shift}(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_R G_{0,shift}(T)}{RT}\right) = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{H_2O} y_{CO}} \left(\frac{p}{p_0}\right)^0 \quad (1.117)$$

Integration von Gl. 1.59 liefert für jede Komponente i und die Reaktion j („shift“ und „ref“)

$$n_i = n_i^e + \nu_{i,j} \sum_j \zeta_j \quad (1.118)$$

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 1.116 und 1.117 auf die Variablen ζ_{shift} und ζ_{ref} reduziert werden:

$$K_{ref}(T) = \frac{(n_{CO}^e + \zeta_{ref} - \zeta_{shift})(n_{H_2}^e + 3\zeta_{ref} - \zeta_{shift})^3}{(n_{H_2O}^e - \zeta_{ref} - \zeta_{shift})(n_{CH_4}^e - \zeta_{ref})(\sum n_i^e + 2\zeta_{ref})} \left(\frac{p}{p_0}\right)^2 \quad (1.119)$$

$$K_{shift}(T) = \frac{(n_{CO_2}^e + \zeta_{shift})(n_{H_2}^e + \zeta_{shift} + \zeta_{ref})}{(n_{CO}^e - \zeta_{shift} + \zeta_{ref})(n_{H_2O}^e - \zeta_{ref} - \zeta_{shift})} \quad (1.120)$$

Gln. 1.119 und 1.120 liefern ein nichtlineares Gleichungssystem mit den Variablen ζ_{ref} und ζ_{shift} , das numerisch gelöst werden muss. In Abbildung 1.16 sind die Ergebnisse für die Gaszusammensetzung im Gleichgewicht für eine Temperatur von 700 °C und verschiedene H₂O/CH₄-Eintritts-Stoffmengenverhältnisse („S/C-Verhältnisse“) dargestellt.

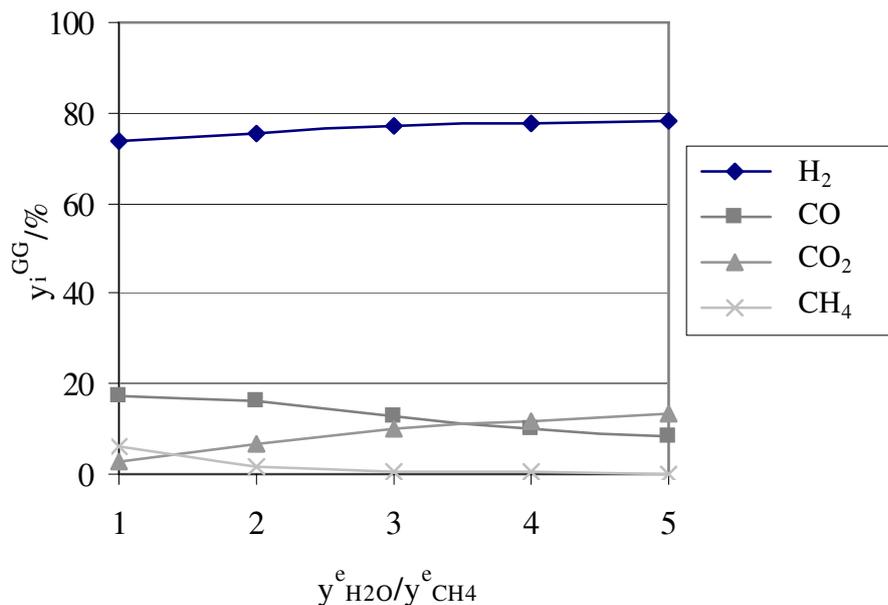


Bild 1.16: Stoffmengenanteile nach der Reformierung im Gleichgewicht für verschiedene S/C-Verhältnisse ($y_{H_2O}^e / y_{CH_4}^e$)

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.

Abbildung 1.17 zeigt die Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes im Gleichgewicht für verschiedene H₂O/CH₄-Eintritts-Stoffmengenverhältnisse. Der Methanumsatz ist definiert als:

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}^e - n_{CH_4}}{n_{CH_4}^e} \quad (1.121)$$

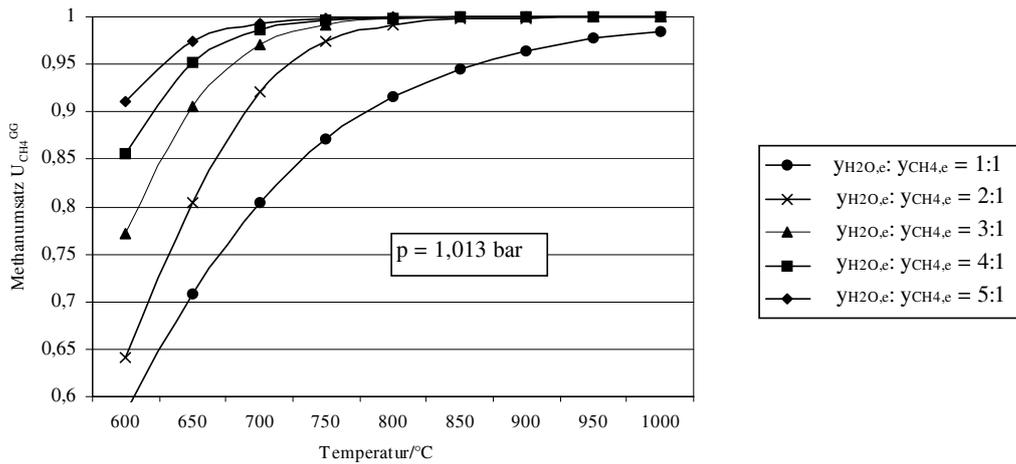
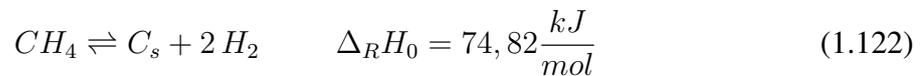


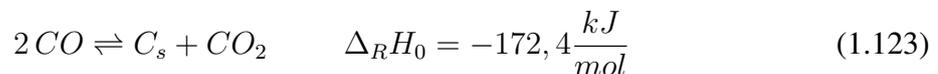
Bild 1.17: Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes im Gleichgewicht für verschiedene S/C-Verhältnisse

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.

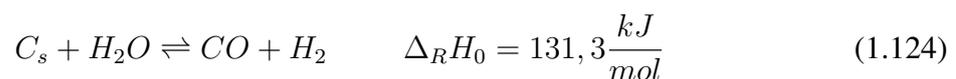
Weitere wichtige Reaktionen, die im realen Betrieb ablaufen können, sind die Aufkohlungsreaktionen



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. Abbildung 1.18 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: $Y_C = \frac{n_C^{GG}}{n_{CH_4}^e}$).

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 1.123 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 1.114 und 1.115 führen. Ein hoher Wasserdampfanteil verhindert außerdem die Abbildung von schädlichem Kohlenstoff.

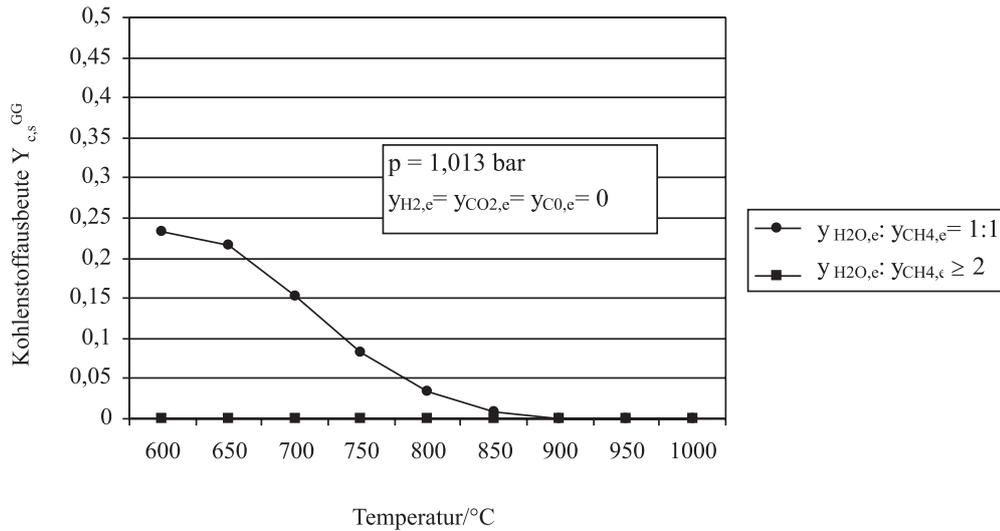


Bild 1.18: Kohlenstoffausbeute im Gleichgewicht in Abhängigkeit der Temperatur und des S/C-Verhältnisses

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 (1.115) zu CO_2 umgewandelt wird. Abbildung 1.19 zeigt den CO-Anteil nach der Shift-Stufe in Abhängigkeit der Temperatur und des S/C-Verhältnisses am Reformereintritt bei einer Reformertemperatur von $700 \text{ }^{\circ}C$. Für die Berechnung wurde das Massenwirkungsgesetz für die Shift-Reaktion herangezogen.

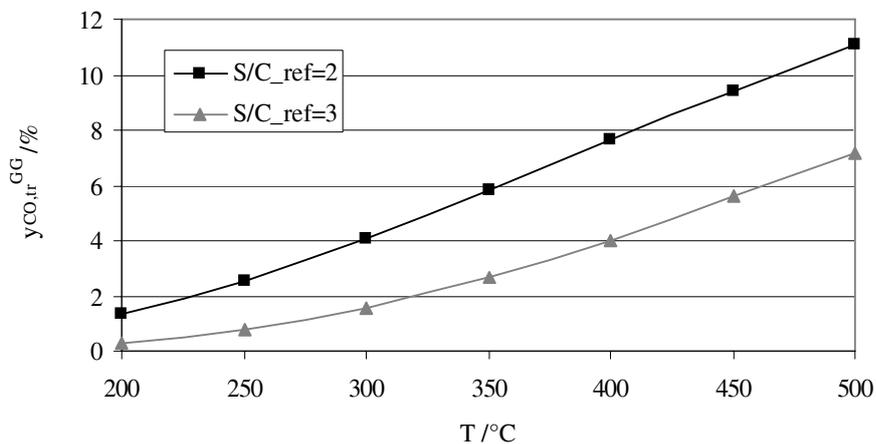


Bild 1.19: CO-Anteil im trockenen Gas $y_{CO,tr}^{GG}$ nach der Shift-Stufe im Gleichgewicht für 2 verschiedene S/C-Verhältnisse des Reformers in Abhängigkeit von der Temperatur

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 1.128 kann durch eine vorgeschaltete CO₂-Entfernung erhöht werden. Abbildung 1.20 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.

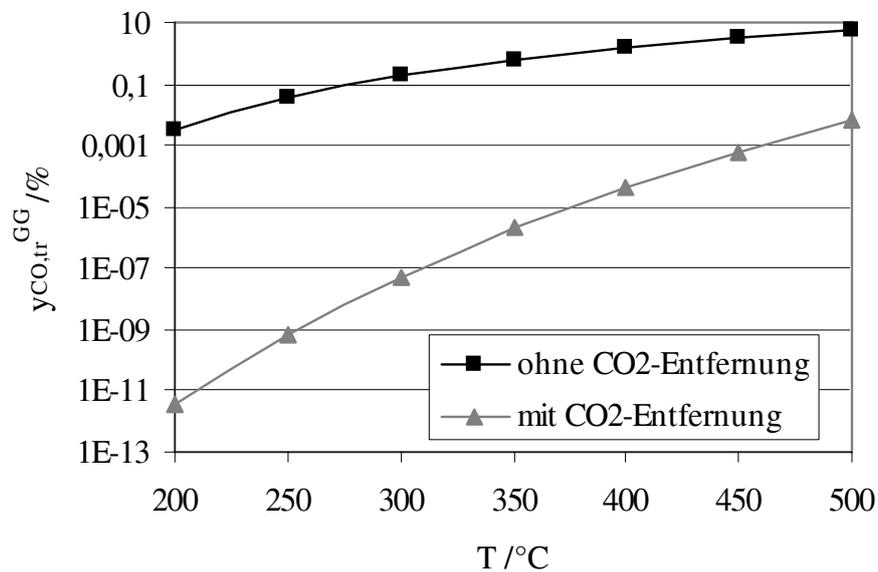
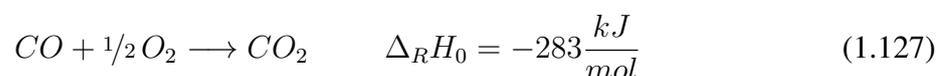
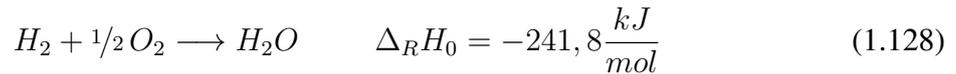


Bild 1.20: CO-Anteil im trockenen Gas $y_{CO,tr}^{GG}$ nach der Methanisierung im Gleichgewicht in Abhängigkeit von der Temperatur

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 (Abbildung 1.21). 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.

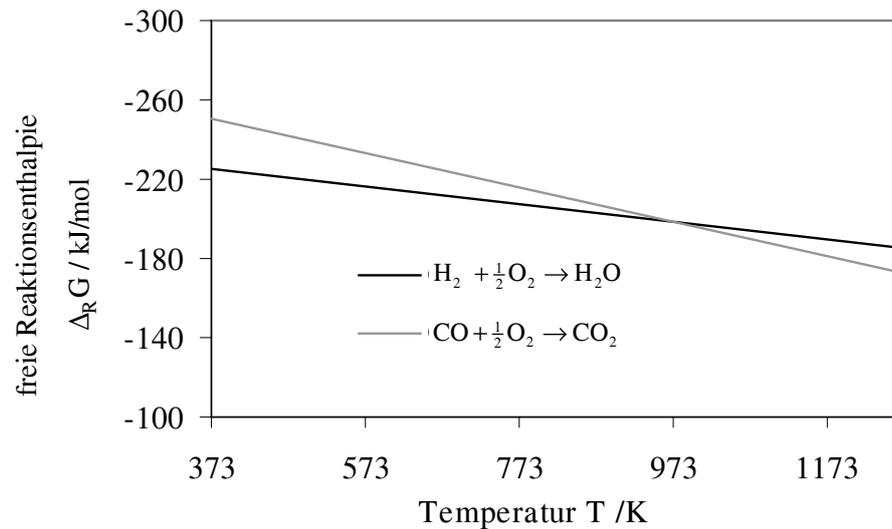


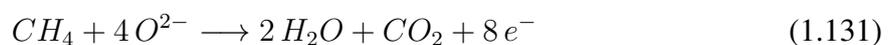
Bild 1.21: Freie Reaktionsenthalpien für die Oxidation von H₂ und CO

1.8.2 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. Abbildung 1.17). 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. Abbildung 1.22). 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.

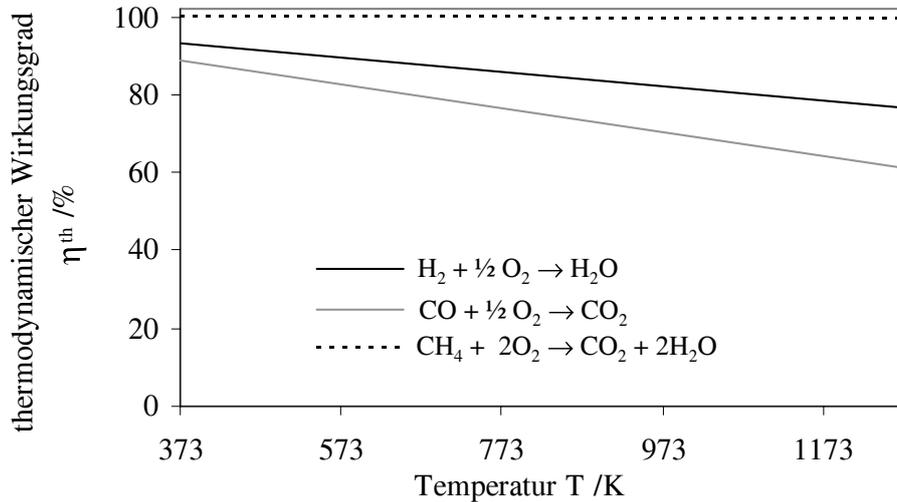


Bild 1.22: Thermodynamische Wirkungsgrade für die elektrochemischen Oxidationen verschiedener Brenngase

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:

$$\eta_{int.ref} = \frac{3\Delta_R G_{H_2,el} + \Delta_R G_{CO,el}}{\Delta_R H_{CH_4}} \quad (1.132)$$

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

2 Grundlagen zur Untersuchung elektrochemischer Systeme

2.1 Messverfahren

2.1.1 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie ist eine etablierte Methode, um auftretende Verlustprozesse in einem elektrochemischen System zu erfassen, zu identifizieren und zu quantifizieren. Dabei wird dem System wie in Abbildung 2.1 (a) dargestellt, ein sinusförmiges Eingangssignal (Strom oder Spannung) mit einer definierten Frequenz $\omega = 2\pi f$ aufgeprägt. Erfüllt das System die notwendigen Bedingungen Linearität, Zeitinvarianz und Kausalität, reagiert das System mit einem Sinussignal gleicher Frequenz. Gemäß:

$$Z(\omega) = \frac{U_{amp}}{I_{amp}} e^{(j\Delta\varphi)} \quad (2.1)$$

kann aus dem Verhältnis der Spannungs- und Stromamplitude (U_{amp} bzw. I_{amp}) sowie der Phasendifferenz $\Delta\varphi$ die komplexe und frequenzabhängige Impedanz $Z(\omega)$ bestimmt werden. Technisch wird die Anregung des Systems, Messung der Systemantwort und Berechnung der Impedanz durch einen Frequency Response Analyzer (FRA) realisiert. Die Berechnung der Impedanz kann entweder analog durch orthogonale Korrelation oder digital durch die Fast Fourier Transformation (FFT) implementiert werden. Um ein komplettes Impedanzspektrum zu erhalten, wird die Messung für verschiedene Frequenzen innerhalb eines festen Frequenzfensters mehrfach wiederholt.

Das Ziel der elektrochemischen Impedanzspektroskopie ist die Trennung unterschiedlich schneller Verlustprozesse durch die Messung des komplexen, frequenzabhängigen Innenwiderstandes eines elektrochemischen Systems. Generell treten in Brennstoffzellen und in Lithium-Ionen-Batterien ähnliche Verlustprozesse auf. Dazu zählen ohmsche Verluste durch begrenzte elektronische und ionische Leitfähigkeit, sowie nichtlineare Polarisationsprozesse wie Ladungstransferprozesse an Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt sowie Diffusionsprozesse.

Aufgetragen wird das Impedanzspektrum wie in Abbildung 2.1 b) und c) dargestellt im Nyquistplot. Dabei ist auf der x -Achse der Realteil Z' und auf der y -Achse der negative Imaginärteil $-Z''$ aufgetragen. Während das Impedanzspektrum einer Brennstoffzelle für niedrige Frequenzen gegen die reale Achse konvergiert (siehe Abbildung 2.1 b)), divergiert der Imaginärteil des Batteriespektrums (siehe Abbildung 2.1 c)). Erklären lässt sich das kapazitive Verhalten der Lithium-Ionen Batterien für niedrige Frequenzen durch die bei niedrigen Messfrequenzen auftretende Änderung des Ladungszustandes und der damit verbundenen Spannungsänderung. Der Quotient aus eingebrachter Ladung und veränderter Leerlaufspannung durch das Anregungssignal stellt somit das kapazitive Verhalten im Impedanzspektrum dar.

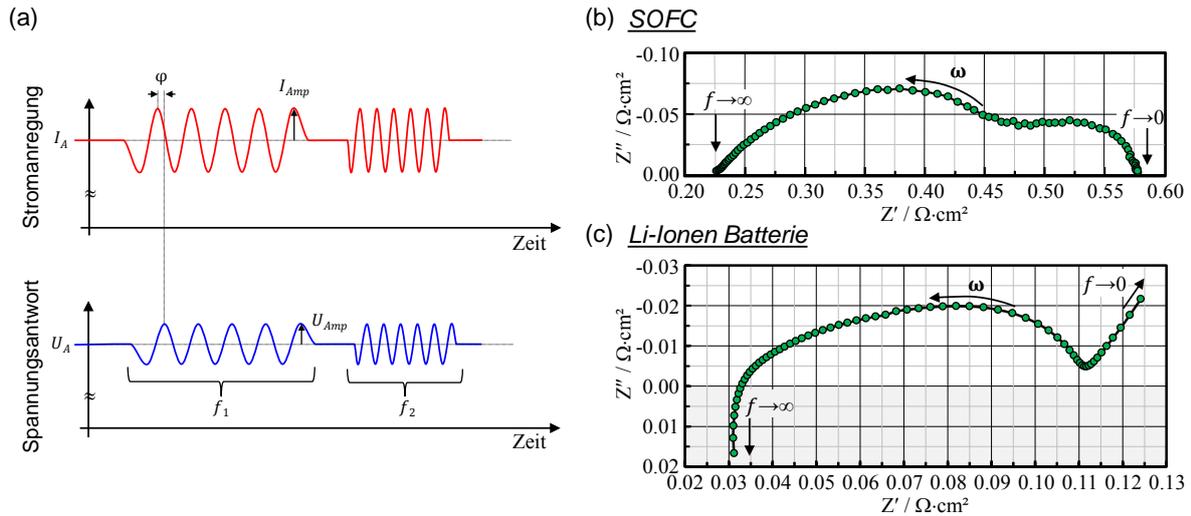


Bild 2.1: (a) Strom- und Spannungssignal für die EIS-Messung bei zwei Frequenzen f_1 und f_2 (b) Nyquistplot eines Impedanzspektrums einer Brennstoffzelle und (c) Nyquistplot eines Impedanzspektrums einer Lithium-Ionen Batterie

Für hohe Frequenzen divergieren die Impedanzspektren der Lithium-Ionen Batterien in den positiven Imaginärteil. Grund hierfür sind die induktiven Einflüsse, die dem Messaufbau (Verkabelung, Kontaktierung, Design des Prüflings usw.) geschuldet sind. Die induktive Verzerrung des Spektrums führt zu einem verschoben Durchtritt auf der realen Achse, wodurch der ohmsche Widerstand im Vergleich zum tatsächlichen ohmschen Widerstand überschätzt wird.

2.2 Analyseverfahren

2.2.1 Kramers-Kronig Validitätstest

Um aus einem gemessenen Impedanzspektrum korrekte Größen physikalischer Parameter ableiten zu können, muss das Spektrum in höchster Qualität und absolut fehlerfrei vorliegen. Schon geringe Veränderungen des Messobjekts während der Messung führen zu einem ungültigen und somit nicht mehr interpretierbaren Impedanzspektrum. Da solche Veränderungen in experimentellen Umgebungen nie vollständig ausgeschlossen werden können, besteht das Problem in der Praxis darin, a posteriori, das heißt nur anhand der Gestalt eines Impedanzspektrums, dessen Gültigkeit zu bewerten. Ein entsprechendes Kriterium muss dabei so allgemein gefasst sein, dass letztlich Impedanzspektren beliebiger elektrochemischer Systeme, gemessen unter beliebigen Randbedingungen damit bewertet werden können. Tauglich hierfür kann also lediglich ein Kriterium sein, das nur aus den elementaren Anforderungen hinsichtlich Linearität, Kausalität und Zeitinvarianz des mittels Impedanzspektroskopie zu charakterisierenden Systems abgeleitet ist und keine weiteren Annahmen enthält. Ein solches Kriterium stellen die Kramers-Kronig Beziehungen dar. Sie beschreiben einen mathematischen Zusammenhang zwischen Realteil und Imaginärteil eines Impedanzspektrums, der sich stets dann einstellt, wenn die oben genannten Anforderungen an das zu vermessende System erfüllt sind. Die mathematische Beziehung zwischen dem Real- und Imaginärteil lautet:

$$Z_{Re}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' Z_{im}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.2)$$

$$Z_{Im}(\omega) = \frac{-2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega Z_{im}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (2.3)$$

Diese Beziehung wurde unabhängig voneinander sowohl von Kramers als auch von Kronig hergeleitet. Dabei handelt es sich um eine Integralgleichung, welche letztlich den Realteil aus dem Imaginärteil der Messung berechnet und umgekehrt. Das Problem in 2.2 und 2.3 ist jedoch die Integration über den Frequenzbereich von 0 bis ∞ , da eine Impedanzmessung diesen Frequenzbereich in der Realität nie abdecken kann. Um eine Annäherung dieser Grenzen zu erhalten, wird hierzu ein allgemein gültiges Modell, bestehend aus der Serienschaltung einer Induktivität, eines ohmschen Widerstands und einer Vielzahl von RC-Gliedern, formuliert. Dieses Modell wird dann mittels Complex Non-Linear Square Fit (CNLS-Fit) an den Real- oder Imaginärteil der Messung angefitet um anschließend die jeweilige andere Größe zu präzisieren. Die relative Abweichung der präziierten zu den gemessenen Werte wird Kramers-Kronig Residuum (KK-Residuum) genannt und sollte bei Erfüllung der Kriterien mit geringem Fehler um den Ursprung oszillieren. Werden die Kriterien jedoch verletzt so führt dies zu systematischen Anstiegen oder vergrößerten Fehleramplituden im jeweiligen Frequenzbereich. In den Kapiteln 3.8 und 4.5 werden Anwendungsbeispiele für die SOFC und Lithium-Ionen Batterien aufgeführt.

2.2.2 Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)

Jeder Verlustprozess in einem elektrochemischen System wie der Brennstoffzelle oder Lithium-Ionen Batterie besitzt eine charakteristische Zeitkonstante. Liegen die Zeitkonstanten verschiedener Verlustprozesse nah beieinander, so führt dies zu einer Überlappung im gemessenen Impedanzspektrum, wodurch eine Prozessidentifizierung basierend auf dem Nyquistplot unmöglich ist. Die Methode "Verteilung der Relaxationszeiten"(DRT, engl. **D**istribution of **R**elaxation

Times) ermöglicht jedoch die Identifizierung und Auftrennung der Verlustprozesse anhand ihrer charakteristischen Zeitkonstanten durch mathematische Transformation des Impedanzspektrums. Im Folgenden wird das Prinzip der DRT vorgestellt [46].

Betrachtung eines idealen Prozesses

Ein idealer Polarisationsprozess besitzt genau eine diskrete Zeitkonstante τ , bei welcher dieser aufklingt. Dieses Verhalten kann mit einem einfachen RC-Element beschrieben werden. Für die komplexe Impedanz eines RC-Elementes gilt:

$$Z(j\omega) = \frac{R}{1 + j\omega RC} = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \quad (2.4)$$

mit der Relaxationszeit $\tau = RC$.

Im Folgenden wird nun die Verteilungsdichtefunktion der Relaxationszeiten (DRT) $g(\tau)$ eingeführt. Diese hat ähnliche Eigenschaften wie die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion $f(x)$. Da ein RC-Element nur eine diskrete Relaxationszeit besitzt (2.4), entspricht dies in der DRT einem Dirac Impuls mit der Intensität R (siehe Abbildung 2.2), dem sogenannten Prozesswiderstand.

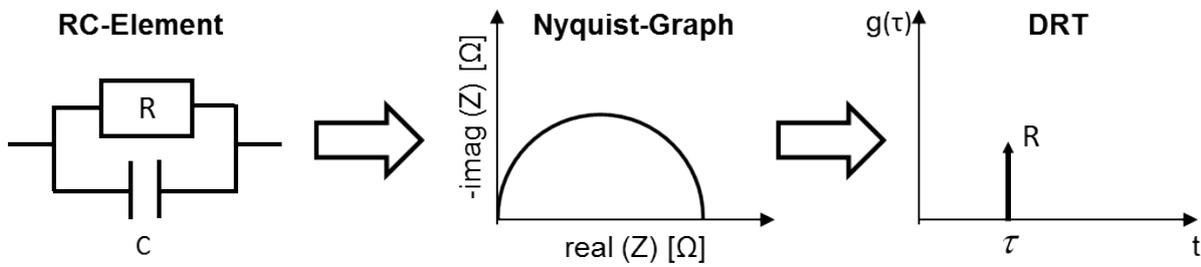


Bild 2.2: RC-Element dargestellt im Nyquist-Graph und in der DRT

Betrachtung eines realen Prozesses

In der Realität besteht jeder Verlustprozess jedoch aus einer Verteilung von Relaxationszeiten und kann somit nur aus einer Summe von RC-Elementen beschrieben werden. Für einen realen Prozess gilt also folgender Ausdruck:

$$Z(j\omega) = \frac{R_1}{1 + j\omega R_1 C_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C_2} + \dots + \frac{R_n}{1 + j\omega R_n C_n} \quad (2.5)$$

bzw.

$$Z(j\omega) = \sum_{k=1}^N \frac{R_k}{1 + j\omega\tau_k}, \quad (2.6)$$

wobei $\tau_k = R_k C_k$ gilt.

Unter der Voraussetzung, dass die Summe im Intervall $[0, \infty]$ existiert, folgt:

$$Z(j\omega) = R_{pol} \int_0^{\infty} \frac{g(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau, \quad (2.7)$$

wobei für eine Dichtefunktion

$$\int_0^{\infty} g(\tau) d\tau = 1 \quad (2.8)$$

gilt.

Diese Integralgleichung verknüpft die Verteilungsfunktion $g(\tau)$ mit dem frequenzabhängigen Teil der gemessenen Impedanz $Z(j\omega)$. Die Verteilung kann nun aus der Inversion berechnet und nach $g(\tau)$ aufgelöst werden. Diese kann anschließend wie gezeigt über den Zeitkonstanten τ oder der Frequenz f aufgetragen werden. Die Summe der einzelnen Prozesswiderstände ergibt den Polarisationswiderstand R_{pol} . Jeder Peak in der DRT kann nun einem Prozess zugeordnet werden. In Abbildung 2.3 ist die DRT für zwei ideale und zwei reale Verlustprozesse gezeigt.

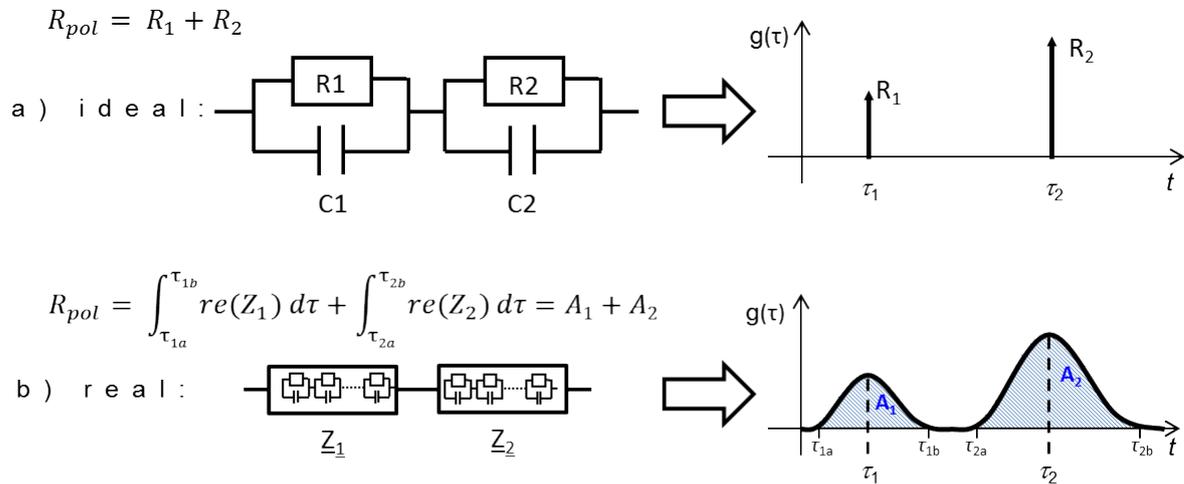


Bild 2.3: a) zwei ideale Prozesse und b) zwei reale Prozesse dargestellt in der DRT

2.3 Elektrochemische Modellierung

2.3.1 Ersatz-Schaltbildelemente

Die Zusammenhänge zwischen Ladungstransport und -konzentration sowie elektrischer Potentialverteilung unterliegen in ionischen wie in elektronischen Leitern denselben physikalischen Gesetzen. Die Vorgänge in einem elektrochemischen System können daher durch elektrische Impedanzelemente und die Theorie linearer Netzwerke beschrieben werden.

Die Grundtypen der Impedanzelemente, die zur Modellierung der physikalischen und elektrochemischen Prozesse in Batterien und Brennstoffzellen gleichermaßen verwendet werden, werden im Folgenden dargestellt.

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 Widerstands:

$$R = \frac{l}{\sigma A}, \quad (2.9)$$

wobei l die Länge und A der Querschnitt der Probe sind. Der ohmsche Widerstand ist frequenzunabhängig und rein reell (siehe Abbildung 2.4), d.h. die aus Impedanzmessung und Gleichstrommessung bestimmten Widerstände müssen übereinstimmen.

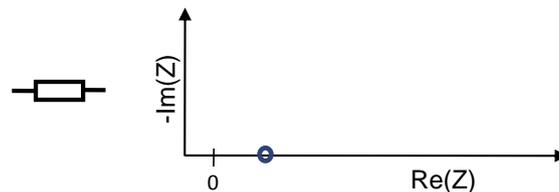


Bild 2.4: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve eines ohmschen Widerstandes.

Ein ohmscher Widerstand kann sowohl zur Beschreibung elektronischer als auch zur Beschreibung ionischer Leitungsmechanismen verwendet werden. Zusätzlich kann mit einem ohmschen Widerstand auch eine elektrochemische Durchtrittsreaktion (charge transfer resistance) an Grenzflächen beschrieben werden. Der Durchtrittswiderstand R_{CT} ist definiert als $R_{CT} = \frac{\delta\eta}{\delta i_F}$. Hierin sind i_F der Grenzflächenstrom und η die Überspannung. R_{CT} gibt dann die Reaktionshemmung an der Grenzfläche wieder.

Ideale Kapazität

Die ideale Kapazität zeigt im Gegensatz zum ohmschen Widerstand ein frequenzabhängiges Verhalten. Die Impedanzortskurve lässt sich durch

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (2.10)$$

beschreiben und enthält lediglich einen imaginären Anteil. In Abbildung 2.5 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.

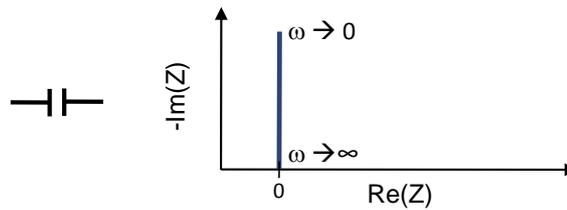


Bild 2.5: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer idealen Kapazität.

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 folgenden Abschnitt zu RC-Element).

Induktivität

Ein weiteres Element zur Beschreibung von Impedanzdaten ist die ideale Induktivität. Sie lässt sich durch den komplexen Impedanzausdruck

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (2.11)$$

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 2.6 zeigt den Verlauf der Impedanzortskurve einer idealen Induktivität. Die Induktivität bei elektrochemischen Impedanzmessungen kann unterschiedliche Ursachen haben.

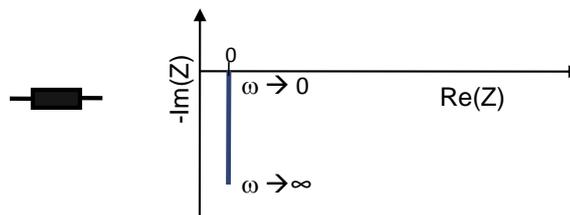


Bild 2.6: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer idealen Induktivität.

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 verfä-

schen somit das gemessene Impedanzspektrum. Auch diese Induktivität ist meist nicht ideal und kann daher nicht ohne weiteres durch einfache Subtraktion vom Impedanzspektrum korrigiert werden.

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

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau} \text{ mit } \tau = RC \quad (2.12)$$

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 2.7) 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 $Z(\omega_0) = \frac{1}{2} \cdot (R - jR)$. Für $\omega \rightarrow \infty$ verschwindet die Impedanz.

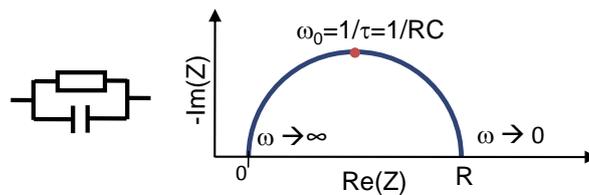


Bild 2.7: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer idealen RC-Elements.

Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Konstantphasenelement (RQ-Element)

Aufgrund inhomogener Verteilungen der Stoffkonzentrationen und der Temperatur sowie Inhomogenitäten in der Mikrostruktur oder der Materialzusammensetzung existieren in realen elektrochemischen Systemen lokal verschiedene R- und C-Werte an den Grenzflächen. 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 2.9). 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:

$$Z_Q(\omega) = \frac{1}{(j\omega Q)^n} \quad (2.13)$$

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 2.8). Da der Exponent n variabel ist, kann das Konstantphasenelement eine große Vielfalt von Relaxationskurven beschreiben, es bietet jedoch keine direkte physikalische Interpretationsmöglichkeit.

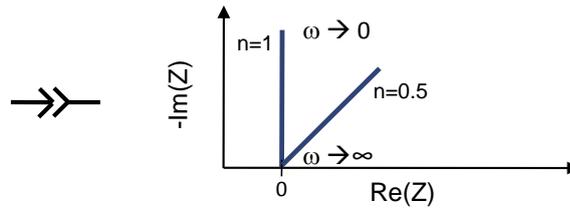


Bild 2.8: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve einer Konstantphasenelements für verschiedene Exponenten.

Durch die Parallelschaltung von ohmschem Widerstand und Konstantphasenelement ergibt sich zur Modellierung der realen Verhältnisse an der Doppelschicht folgende Impedanz:

$$Z_{RQ}(\omega) = \frac{R}{(1 + R(j\omega Q)^n)} = \frac{R}{(1 + (j\omega RQ')^n)} = \frac{R}{(1 + (j\omega\tau)^n)} \quad (2.14)$$

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 2.9 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 einem idealem RC-Verhalten ab.

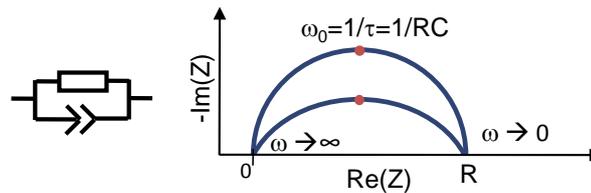


Bild 2.9: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve eines RQ-Elements mit $n=1$ (oberer Halbkreis) und $n=0,5$ (abgeflachter Halbkreis).

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:

$$Z_{FLW}(\omega) = \frac{R \cdot \tanh((j\omega\tau)^{0.5})}{(j\omega\tau)^{0.5}} \quad (2.15)$$

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

$$Z_{FSW}(\omega) = \frac{R \cdot \coth((j\omega\tau)^{0.5})}{(j\omega\tau)^{0.5}} \quad (2.16)$$

wiedergegeben wird. 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 2.10 (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 2.10 (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.

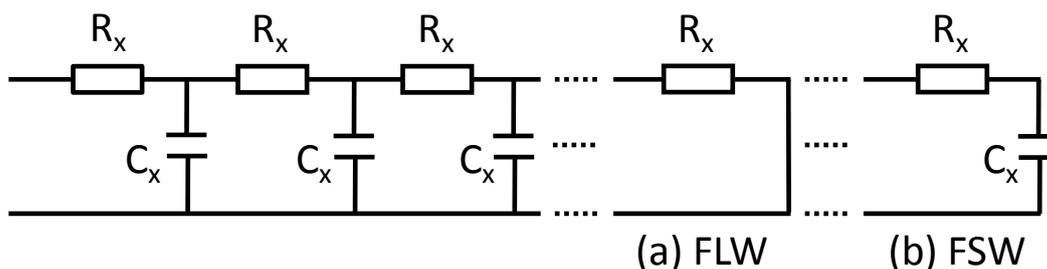


Bild 2.10: Kettenleitermodell von (a) Finite-Length und (b) Finite-Space Warburg-Element

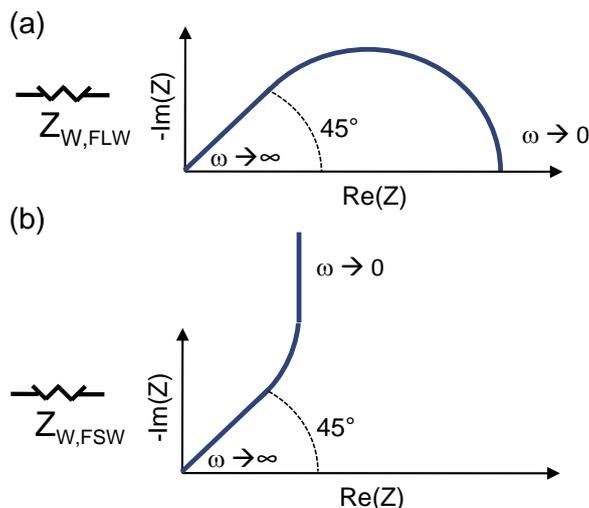


Bild 2.11: links: Ersatzschaltbildelement, rechts: Impedanzortskurve von a) Finite-Length und b) Finite-Space Warburg-Element.

Die Ortskurven für den kurzgeschlossenen und offenen Fall sind in Abbildung 2.11 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

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C_x} \quad (2.17)$$

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

$$Z_{GFLW}(\omega) = \frac{R \cdot \tanh((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n} \quad (2.18)$$

Dabei ist ω die Kreisfrequenz, τ die Zeitkonstante und R der Widerstands-Belag des Warburg-Elements.

2. Generalized Finite-Space Warburg-Element

$$Z_{GFSW}(\omega) = \frac{R \cdot \coth((j\omega\tau)^n)}{(j\omega\tau)^n} \quad (2.19)$$

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 ideal homogene“ 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.

3 Brennstoffzellen

3.1 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 3.3). 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 3.1). 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

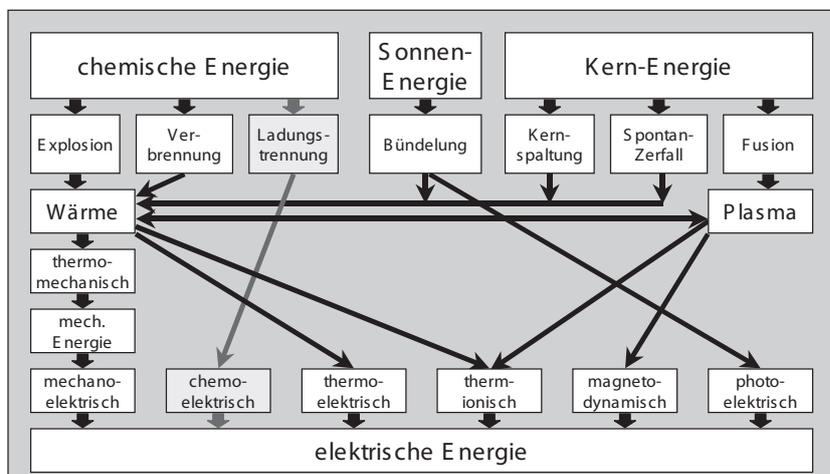


Bild 3.1: Erzeugung elektrischer Energie

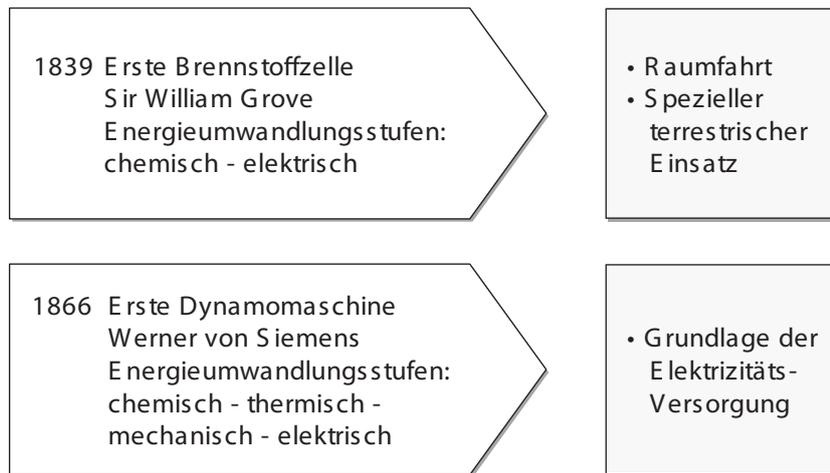


Bild 3.2: Meilensteine der Energieumwandlung und Anwendungen heute

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.

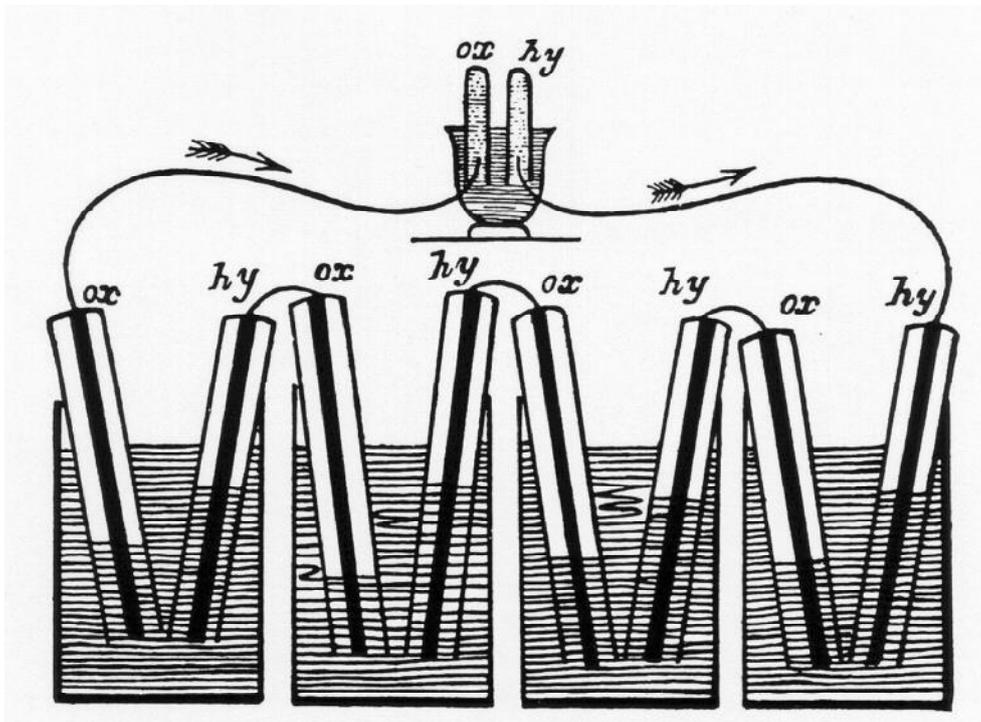


Bild 3.3: W.R. GROVE, 1842: Schema einer Brennstoffzellenbatterie [31]

GROVE erkannte als erster die Möglichkeit, in Brennstoffzellen chemische Energie direkt in elektrische Energie umzuwandeln. Bild 3.3 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.

3.2 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 3.4). 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 3.11 rechts).

Der wesentliche Unterschied zwischen Batterien und Brennstoffzellen ist, dass in Brennstoffzellen die Reaktionspartner kontinuierlich von außen zugeführt werden, während sich Batterien verbrauchen. Brennstoffzellen können daher theoretisch über beliebige Zeit in Betrieb gehalten

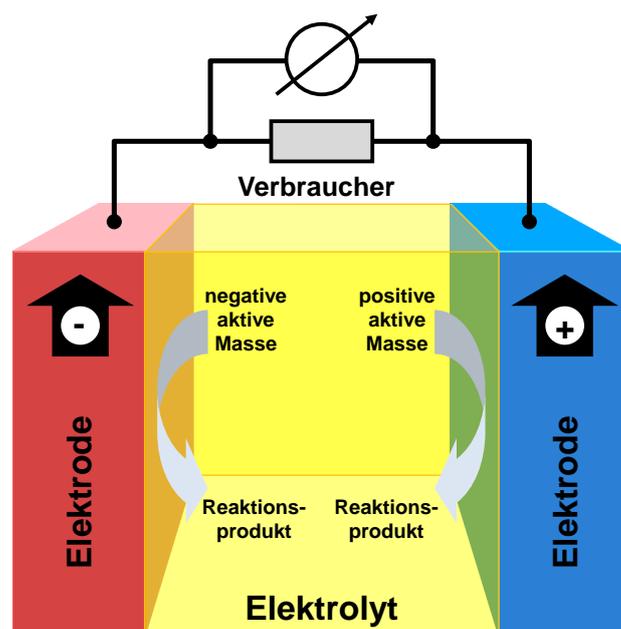


Bild 3.4: Funktionsprinzip von elektrochemischen Zellen

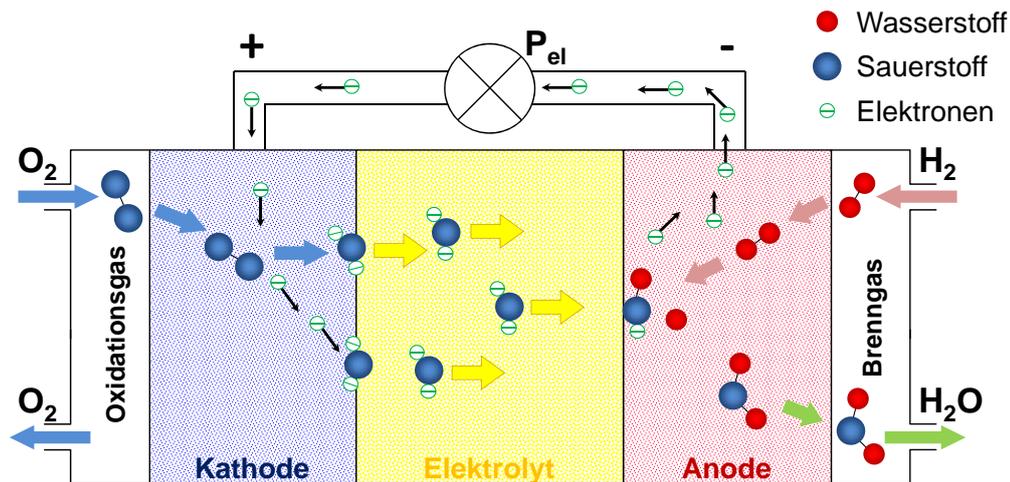


Bild 3.5: Funktionsprinzip der Brennstoffzelle (SOFC)

werden.

Im Folgenden wird das Funktionsprinzip der Brennstoffzelle am Beispiel der Festelektrolyt-brennstoffzelle SOFC (siehe Kap. 3.6) erklärt. In der Brennstoffzelle läuft die Redox-Reaktion zwischen Brenngas und Oxidationsmittel durch einen Elektrolyten räumlich getrennt ab (Bild 3.5). 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.

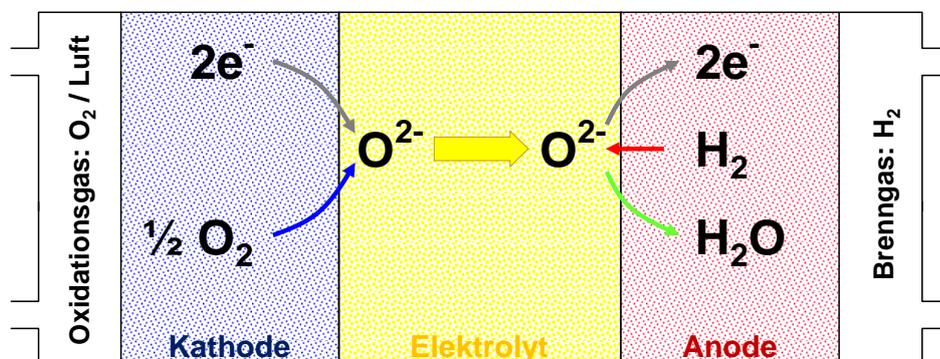
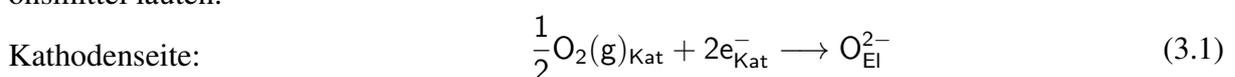
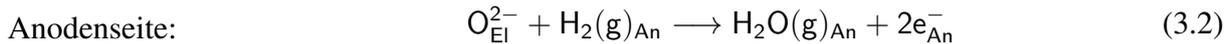


Bild 3.6: Teilreaktionen an Kathode und Anode der SOFC

In Bild 3.6 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 3.10) zwischen den Elektroden gemessen.

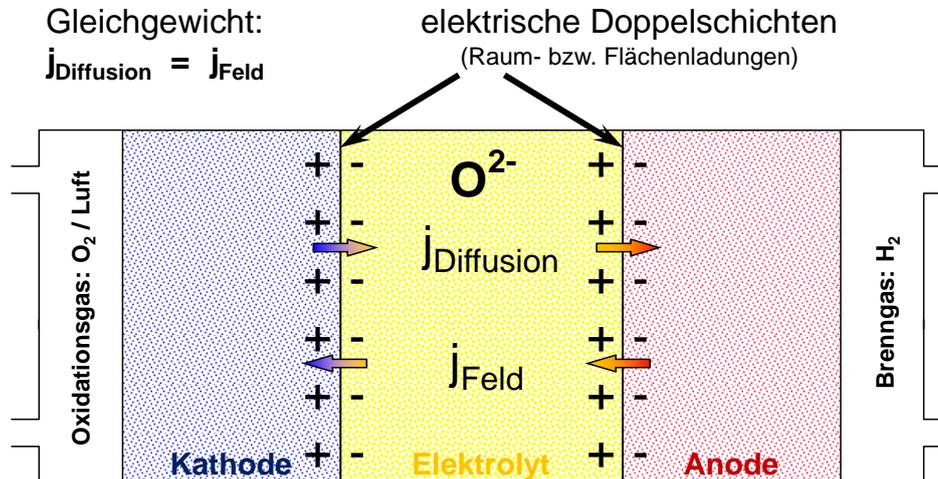


Bild 3.7: Entstehung der Zellspannung an elektrochemischen Doppelschichten

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 3.7)

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 3.8 schematisch dargestellt. Die Zellspannung ist abhängig vom Verhältnis der Sauerstoffkonzentrationen an Kathode und Anode. Die Formel für die Zellspannung wird in Kapitel 1.7.2 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 3.9 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-

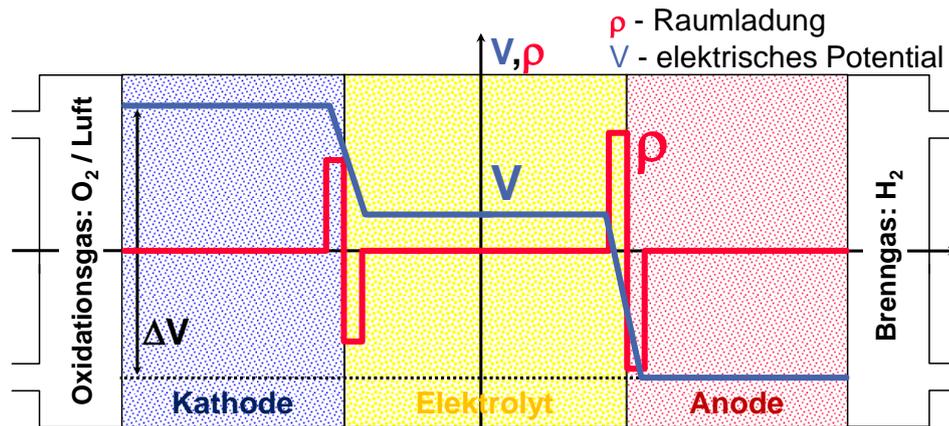


Bild 3.8: Sauerstoff- und elektrisches Potential, Raumladung, Zellspannung

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 3.9: 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 ($I_{Last} = 0 \text{ A}$) an.

$$U_{th} = -\frac{\Delta G}{n \cdot F} \quad (3.3)$$

Die Herleitung für Gleichung (3.3) wird in Kapitel 1.7.2 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:

$$U_a = U_L - R_i \cdot I_{Last} = U_L - I_{Last} \cdot \sum_k R_{i,k} = U_L - \sum_k U_{v,k} \quad (3.4)$$

In einem realen BSZ-System weisen die einzelnen Verlustanteile meist nichtlineare Abhängigkeiten von den verschiedenen Betriebsparametern (Laststrom, Gaszusammensetzungen, Gasflüsse, Druck, Temperatur) auf. In Bild 3.10 sind die verschiedenen Verlustanteile dargestellt. Diese Verlustanteile variieren je nach Brennstoffzellentyp und Baukonzept.

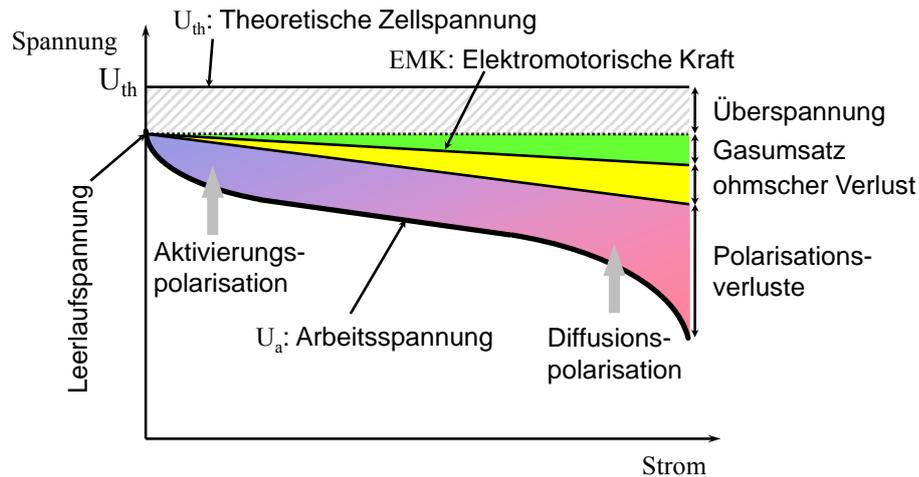


Bild 3.10: Zellspannung und Verluste einer Brennstoffzelle

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:

$$\text{thermodynamischer Wirkungsgrad :} \quad \eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T \Delta S}{\Delta H} \quad (3.5)$$

$$\text{elektrochemischer Wirkungsgrad :} \quad \eta_{el} = \frac{U_a}{U_{th}} = -\frac{n F U_a}{\Delta G} \quad (3.6)$$

$$\text{praktischer Wirkungsgrad :} \quad \eta_p = -\frac{n F U_a}{\Delta H} \quad (3.7)$$

$$\text{Faraday – Wirkungsgrad :} \quad \eta_f = \frac{I}{I_m} \quad (3.8)$$

$$\text{Brenngasausnutzung :} \quad \beta_f = \frac{\text{In der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}} \quad (3.9)$$

$$\text{Brennstoffaufbereitung :} \quad \eta_{Ref} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{fuel}} \quad (3.10)$$

$$\text{elektrischer Systemwirkungsgrad :} \quad \eta_{elS} = \frac{W_{el}}{nFU_a} \quad (3.11)$$

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:

$$\eta_{elektrisch} = \eta_{th} \cdot \eta_{el} \cdot \eta_f \cdot \beta_f \cdot \eta_{Ref} \cdot \eta_{elS} = \frac{\text{gewonnene elektrische Energie}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}} \quad (3.12)$$

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

$$\eta_{thermisch} = \frac{\text{gewonnene Waerme}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}} \quad (3.13)$$

Der Gesamtwirkungsgrad des BSZ-Systems ergibt sich dann zu:

$$\eta_{gesamt} = \eta_{elektrisch} + \eta_{thermisch} \quad (3.14)$$

Trägt man den Carnot-Wirkungsgrad (Gl. 1.50) der Wärmekraftmaschine und den thermodynamischen Wirkungsgrad der Brennstoffzelle (Gl. 3.5) über der Temperatur auf, so ergibt sich die Darstellung in Bild 3.11 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.*

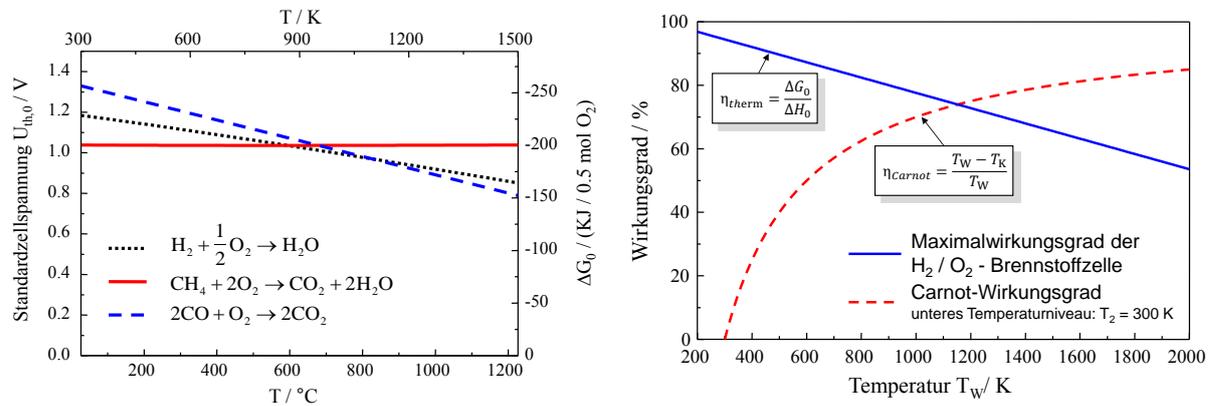


Bild 3.11: Links: Temperaturabhängigkeit der Standard-Zellspannung, rechts: Vergleich des thermodynamischen Wirkungsgrads von Brennstoffzellen mit dem Carnotschen Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen

Bild 3.12 zeigt gemessene Spannungs-/Strom-Kennlinien einer Festelektrolyt-Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC für verschiedene Betriebstemperaturen. Wie man aus der Formel für die theoretische Zellspannung erwartet (Gl. 3.3), 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.

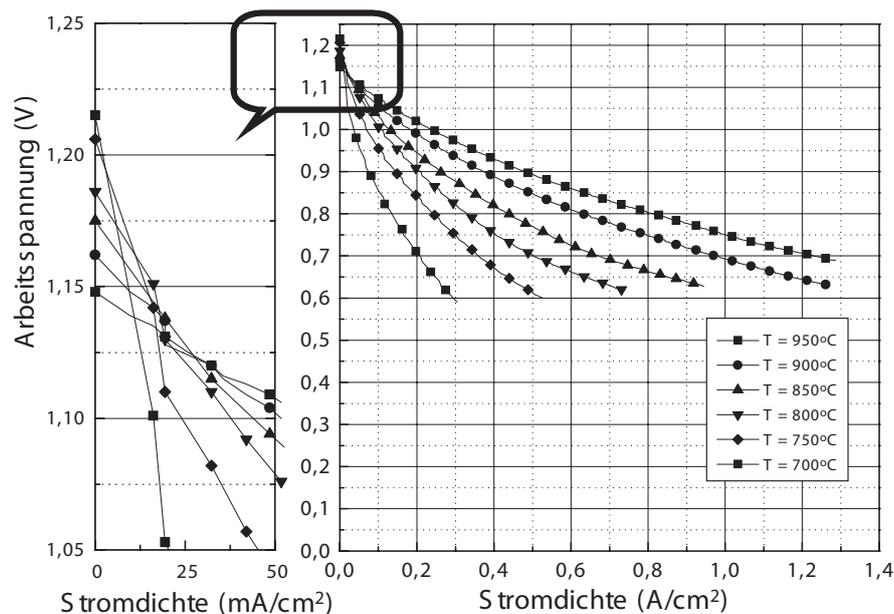


Bild 3.12: Spannungs/Strom-Kennlinien von SOFC-Einzelzellen für verschiedene Temperaturen

3.3 Brennstoffzellentypen

3.3.1 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.

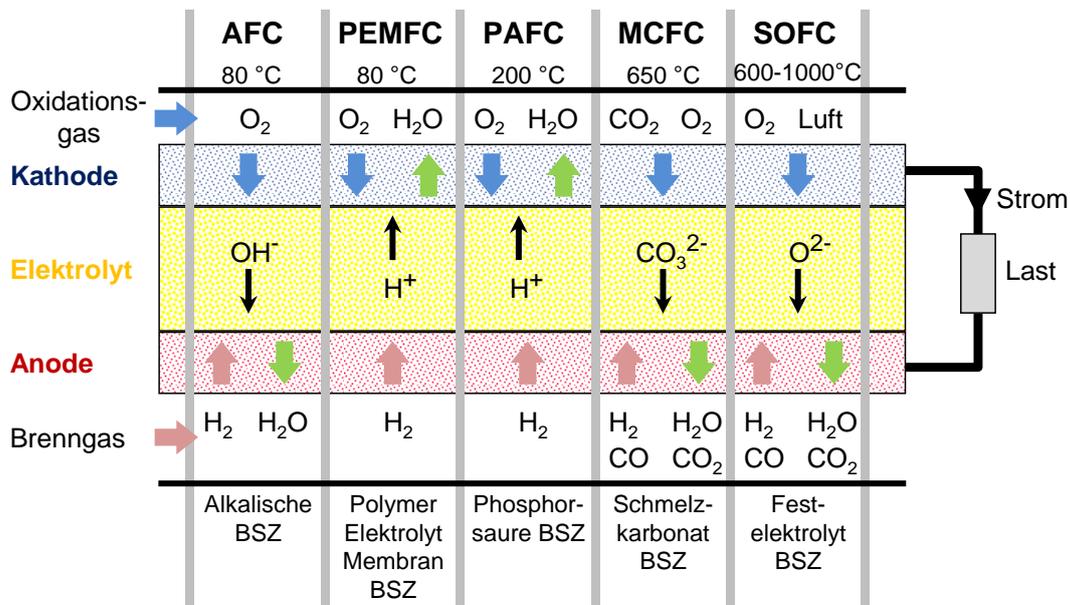


Bild 3.13: Brennstoffzellentypen

Brennstoffzellen werden üblicherweise nach der Art des Elektrolyten und der Betriebstemperatur eingeteilt. In Bild 3.13 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 3.1 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 3.5 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 eingebettet ist. Auf diesem „Schwamm“ sind die Elektroden angebracht. Die Elektroden bestehen

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	600 - 1000 °C	yttrium-dotiertes Zirkonoxid	Erdgas Kohlegas (interne Reformierung)	Luft	stationär + mobil

Tabelle 3.1: Brennstoffzellentypen

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	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
PEMFC	50-80	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
PAFC	160-220	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
MCFC	620-660	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
SOFC	600-1000	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Tabelle 3.2: Typische elektrochemische Reaktionen in Brennstoffzellen [30]

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 Oxi-

dationsmittel Luft CO_2 zugeführt werden, und zwar in einem Mol-Verhältnis O_2 zu CO_2 wie 1:2. Dies erfordert einen erheblichen verfahrenstechnischen Aufwand.

Die *Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)* arbeitet bei Temperaturen zwischen 600 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 3.6 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.

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

Tabelle 3.3: Charakteristika von Brennstoffzellen, Quelle: Siemens

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 3.14: Brennstoffzellen: Anwendungspotenzial

Brennstoffzellen haben das Potenzial für verschiedene technische Anwendungen (Bild 3.14). 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 Erfolg 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>	Polymermembran (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>	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
<i>Anode</i>	Trägermaterial: Kohlenstoff, PTFE gebunden Katalysator: Platin
<i>Brenngas</i>	reformiertes Erdgas, H ₂
<i>Reaktion</i>	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
<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, $\rightarrow \gamma - LiAlO_2$ Ionenleiter: Li ₂ CO ₃ , K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃
<i>Kathode</i>	Ag ₂ O, lithiated NiO
<i>Oxidationsgas</i>	Luft
<i>Reaktion</i>	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
<i>Anode</i>	Pt, Pd, Ni, Ni + 10 gew.% Cr
<i>Brenngas</i>	H ₂ , reformiertes Erdgas
<i>Reaktion</i>	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$
<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>	600 - 1000 °C
<i>Elektrolyt</i>	yttriumdotiertes Zirkonoxid YSZ
<i>Kathode</i>	strontiumdotiertes Lanthanmanganat
<i>Oxidationsgas</i>	Luft, O ₂
<i>Reaktion</i>	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
<i>Anode</i>	Ni-YSZ-Cermet
<i>Brenngas</i>	Erdgas, Kohlegas, H ₂
<i>Reaktion</i>	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$
<i>Interconnector</i>	Metalle, Lanthanchromate
<i>Systemwirkungsgrad</i>	55 - 65 %
<i>Entwicklungsstand</i>	Systeme bis 200 kW installiert

3.4 Brennstoffzellen mit flüssigem Elektrolyten

3.4.1 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).

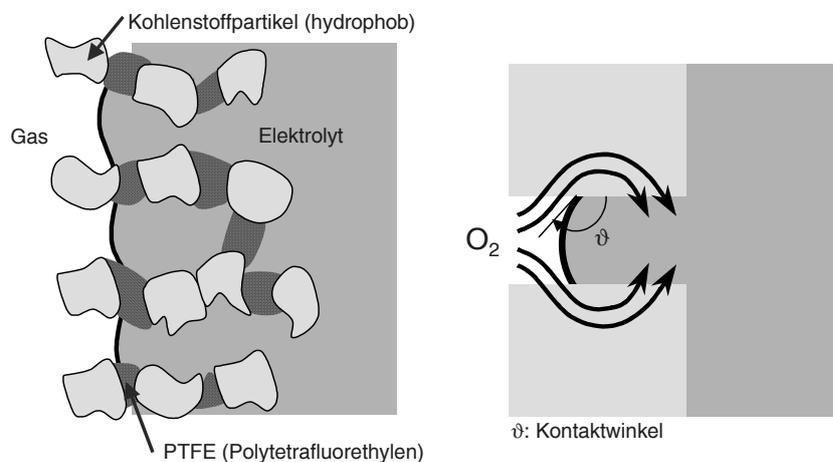
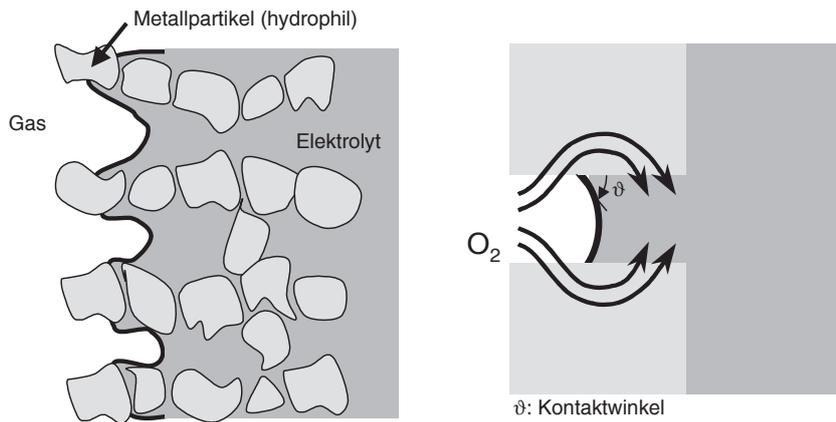


Bild 3.15: *Hydrophobe Kohlenstoffelektrode*

Hydrophobe Elektroden bestehen aus Kohlenstoff-Partikeln, die in Kunststoffe eingebettet sind, z.B. Polytetrafluorethylen PTFE bei der PAFC (vgl. Kap. 3.4.3). 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 3.15.

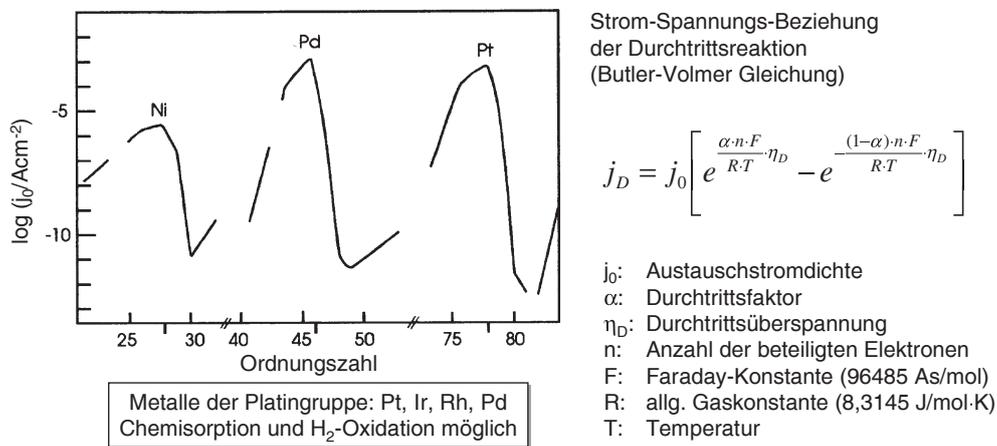
Hydrophile Elektroden enthalten Metallpulver. Die Poren werden bei diesen Elektroden von der Reaktionszone in Richtung der Diffusionsschicht größer. Deshalb halten kapillare Kräfte

Bild 3.16: *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 3.16).

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 3.17: *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 H_2 :



Langsame Reaktionen entsprechen geringen Stromdichten. Die „Butler-Volmer-Gleichung“ (Bild 3.17) 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 3.17 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.

3.4.2 Alkalische Brennstoffzelle AFC

Die Zellreaktionen in der alkalischen Brennstoffzelle lauten:

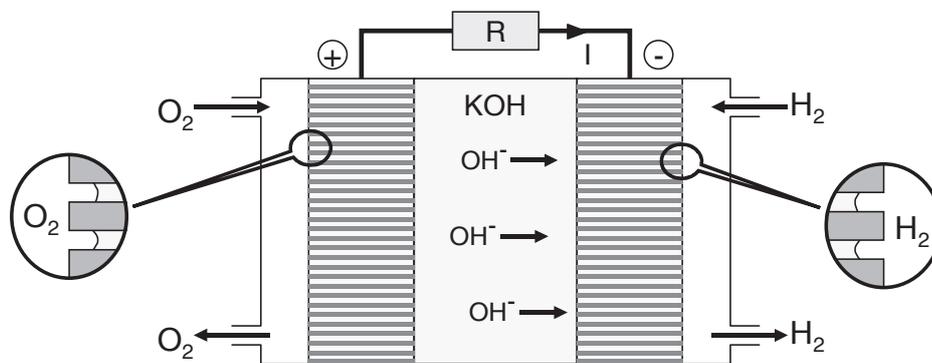
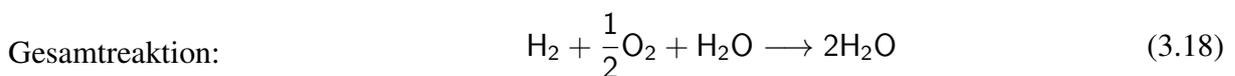
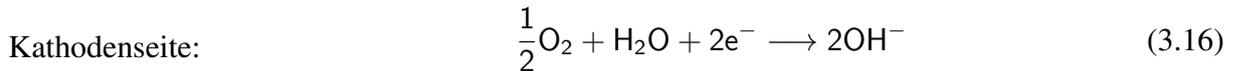


Bild 3.18: Funktionsprinzip der Alkalischen Brennstoffzelle AFC

Bild 3.18 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^-

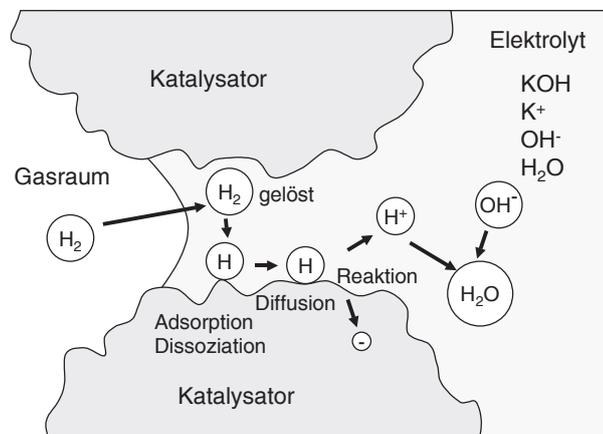


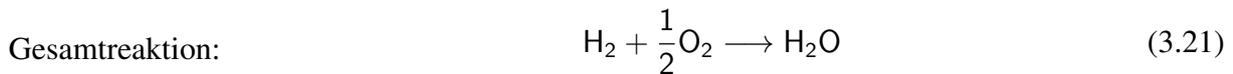
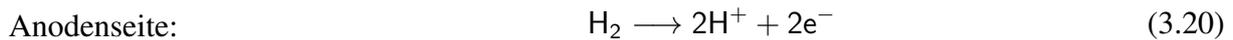
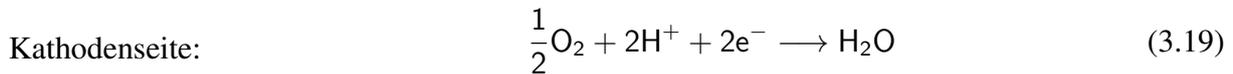
Bild 3.19: Brennstoffzellenreaktion an der Dreiphasengrenze Gas-Elektrode-Elektrolyt der AFC

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 3.19 zeigt den Ablauf der Anodenreaktion in der Alkalischen Brennstoffzelle.

3.4.3 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.

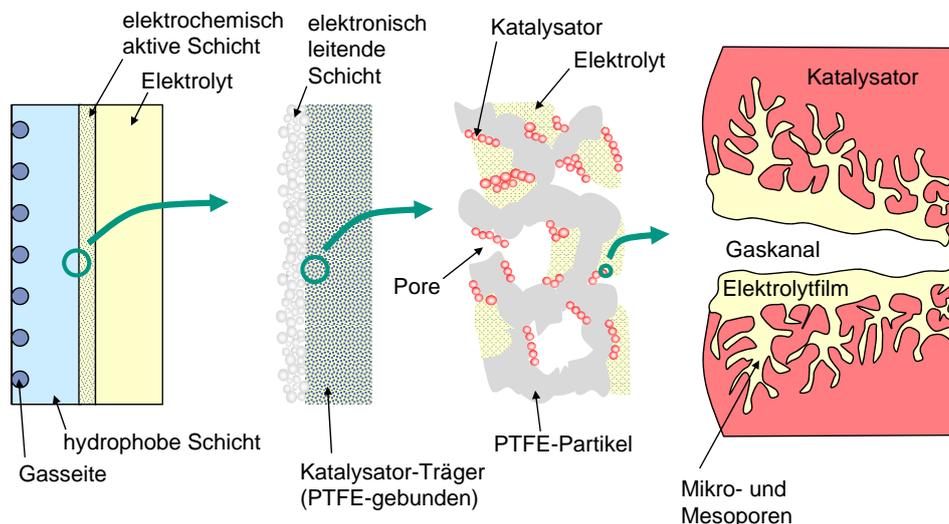


Bild 3.20: Gasdiffusions-Elektrode der PAFC [30]

Anode und Kathode sind identisch aufgebaut und als hydrophobe Gasdiffusionselektroden konzipiert. Bild 3.20 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 Elektrolyt-film 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 3.21 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%.

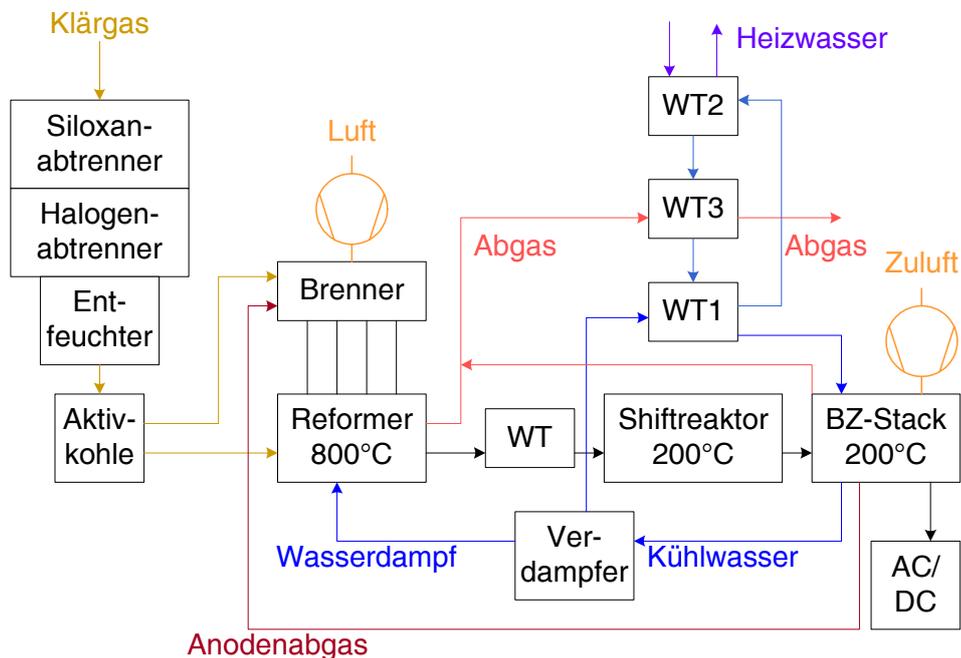


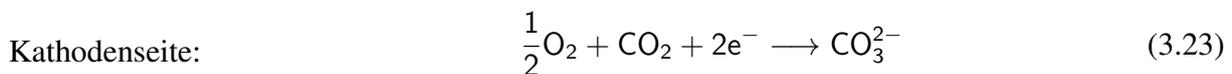
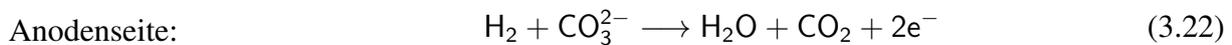
Bild 3.21: Fließbild der 200 kW Anlage von Toshiba IFFC (ehemals ONSI) in einer Kläranlage in Köln-Rodenkirchen [45]

3.4.4 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 CO₂ und H₂ 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. 3.3.1).

Die Zellreaktionen in der Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle lauten:



Der *Elektrolyt* besteht aus einem Gemisch aus Lithium-, Kalium-, und/oder Natriumkarbonat (Li₂CO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃), die in eine keramische, poröse Matrix aus LiAl₂O₃ eingelagert sind. Die Karbonate sind bei Raumtemperatur fest, im Betrieb müssen sie vollständig geschmolzen sein, damit in der Schmelze enthaltene Karbonat-Ionen CO₃²⁻ 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 CO₂, das zusammen mit Luftsauerstoff zur Kathode geführt wird. Dort nimmt es zwei Elektronen und ein Sauerstoffatom auf und bildet ein neues Karbonat-Ion CO₃²⁻. 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.

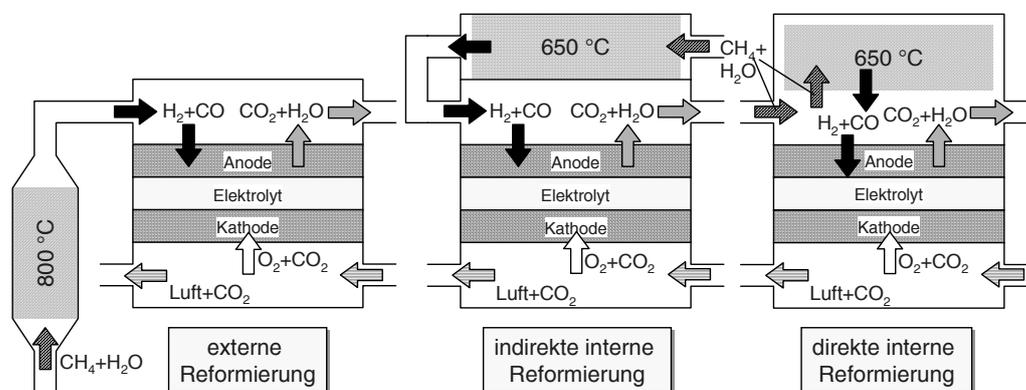
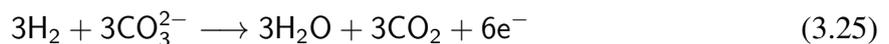


Bild 3.22: Methanreformierung

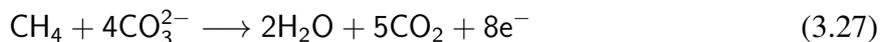
Interne Gasreformierung

Bild 3.22 zeigt verschiedene Möglichkeiten der Gasreformierung für die MCFC. Bei herkömmlichen MCFCs 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 H₂-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, Wechselschalter 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

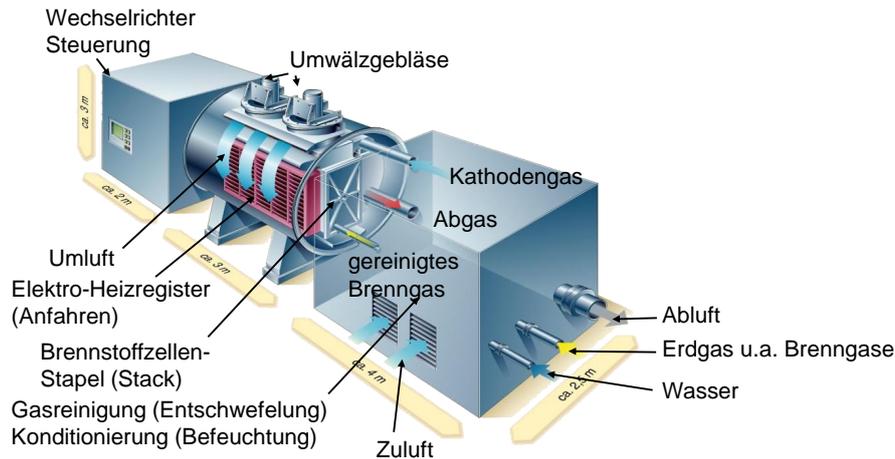


Bild 3.23: Das „Hot Module“ Systemkonzept, Quelle: MTU

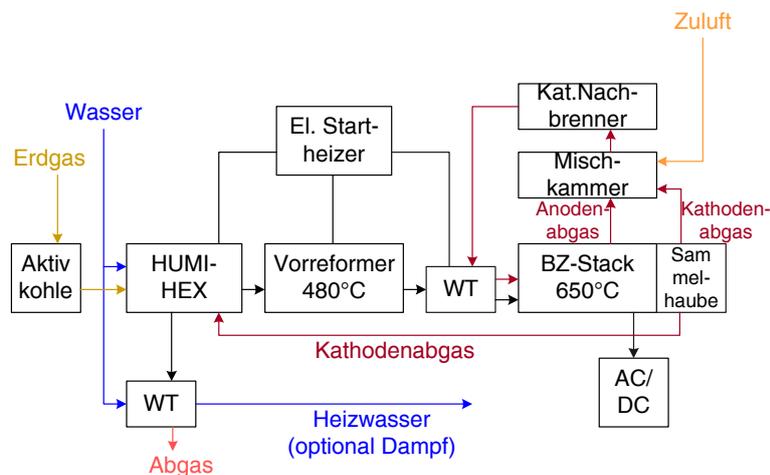


Bild 3.24: Fließbild der 300-kW-Anlage von MTU, Quelle:[45]

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 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 [45]. 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.

3.5 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.

3.5.1 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. 3.5.2). 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 Wasserstoff

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 Fahrzeugs 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 werden Erdgasbasierte Systemen favorisiert (siehe Bild 3.39). Hier ist 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. 3.5.4 näher eingegangen.

3.5.2 Funktionsprinzip

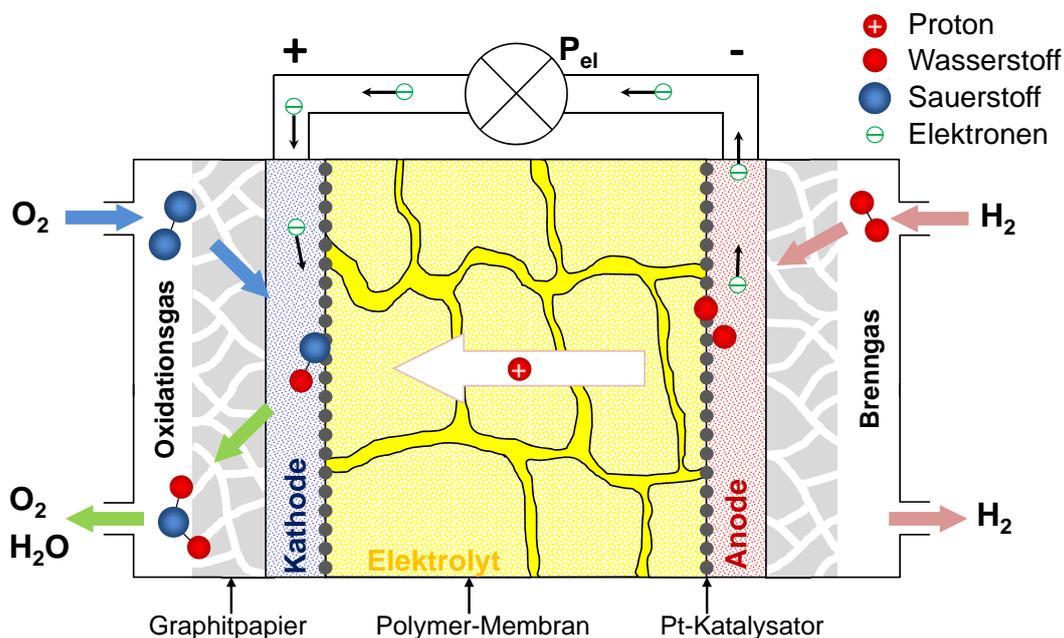
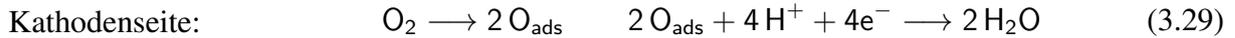


Bild 3.25: Funktionsprinzip der Polymer-Elektrolyt-Membran-Brennstoffzelle PEMFC

Die prinzipielle Funktionsweise der PEMFC ist in Bild 3.25 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 H₂O entsteht auf der Kathodenseite. Die Teilreaktionen

lauten:



Elektrolyt: perfluorierte, sulfonisierte Polymere

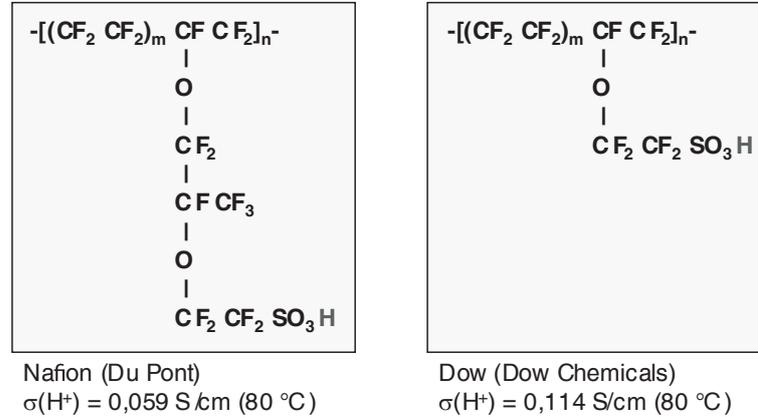


Bild 3.26: Aufbau der Elektrolyt-Membran: perfluorierte, sulfonisierte Polymere

Die als Elektrolyt eingesetzten Polymere sind elektronische Isolatoren, aber ausgezeichnete Leiter für Protonen (H^+). Beim Nafion handelt es sich um Fluor-Kohlenstoff-Polymergerüste ähnlich dem Teflon. Die genaue chemische Zusammensetzung der Dow- und der Nafion-Membran ist in Bild 3.26 dargestellt.

Bild 3.27 zeigt den prinzipiellen Ablauf der Protonenleitung im sulfonierten (mit Schwefel versetzten) Polymer. An das Fluor-Kohlenstoff-Gerüst $(\text{CF}_2)_n$ sind Schwefelsäure-Gruppen $\text{SO}_3^- - \text{H}^+$ gebunden. Die angelagerten H^+ (H_3O^+)-Ionen jedoch sind beweglich und können durch den Elektrolyten wandern.

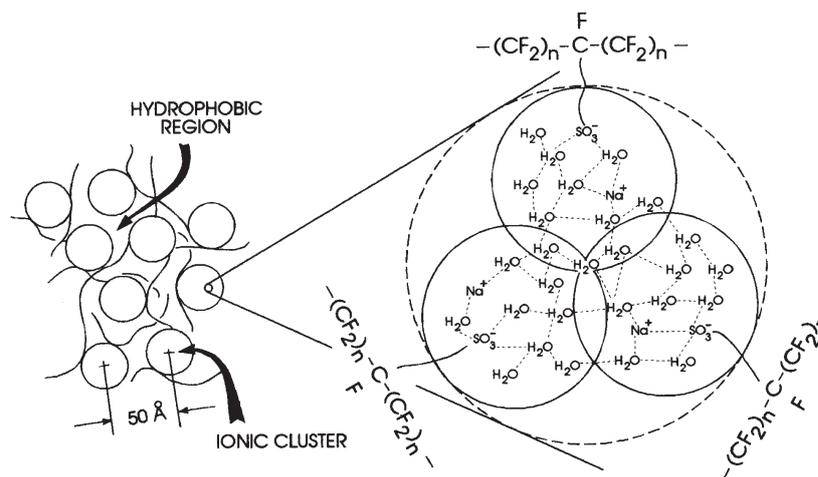


Bild 3.27: Protonenleitung in der Polymermembran [30]

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

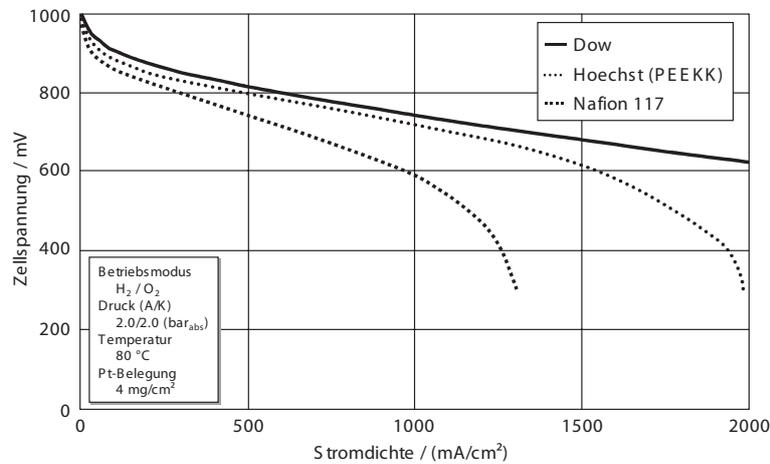


Bild 3.28: *U/I-Kennlinien mit verschiedenen Polymer-Elektrolyt-Membranen*

3.28 wird die Leistungssteigerung der PEMFC durch die Weiterentwicklung der Polymermembran (NAFION, Dow) deutlich. Dargestellt sind die U/I-Kennlinien verschiedener Zellen, die 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. 3.4.1). 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.

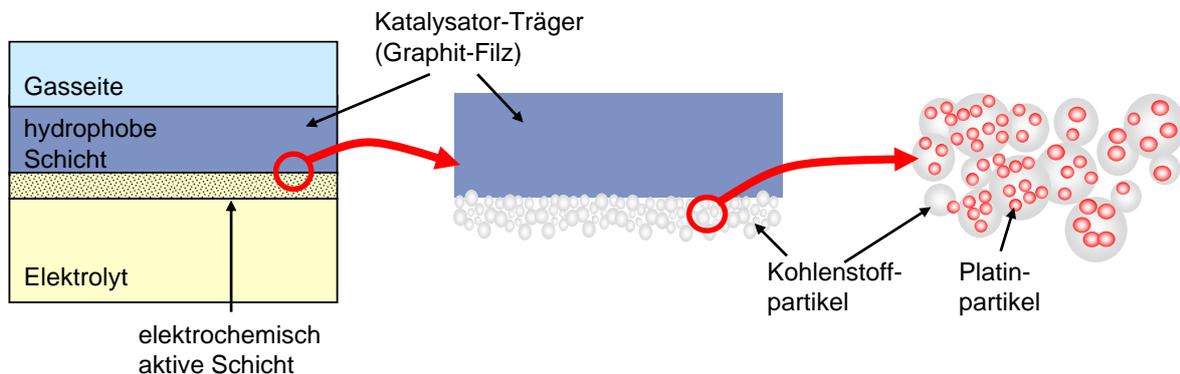


Bild 3.29: *Elektrodenstruktur der PEMFC*

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 3.29 zeigt den schema-

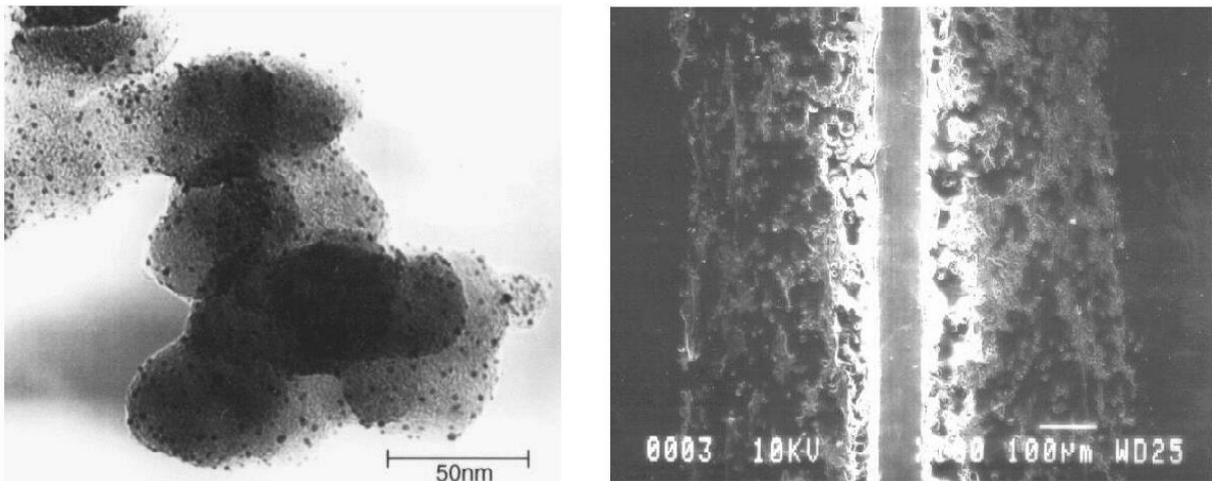


Bild 3.30: Links: Platin-Katalysator für PEMFC (Pt-Artikel auf Kohlenstoff), rechts: Polymermembran mit Pt-Katalysator und Kohlepapier (REM-Bild)

tischen 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. 3.6.4).

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 auf unter $0,2 \text{ mg/cm}^2$ 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 3.30 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 $25 - 140 \text{ m}^2/\text{g}$. Bild 3.30 rechts zeigt einen Querschliff durch eine Zelle, in der Mitte liegt die Polymermembran mit einer Dicke von etwa 100 µm , daran schließt sich ein

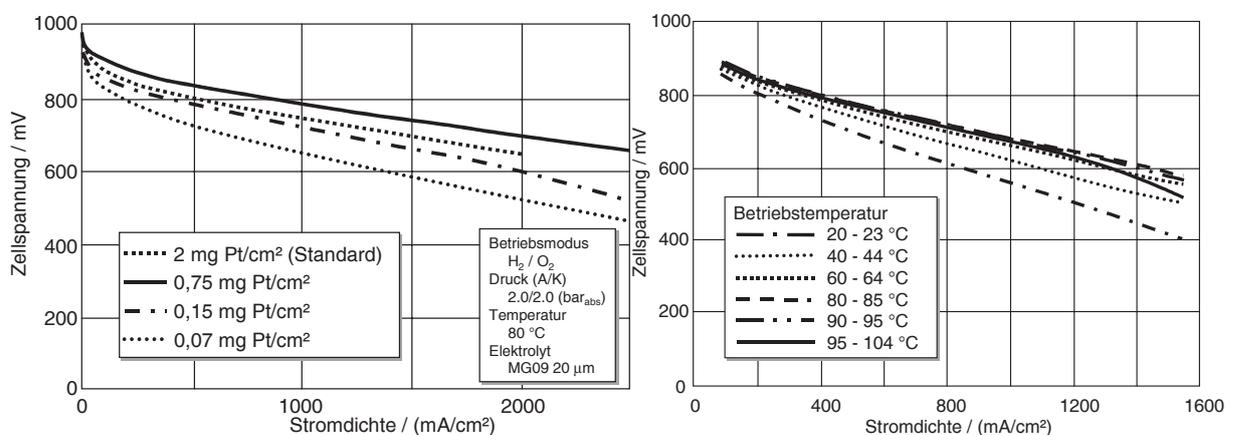


Bild 3.31: U/I-Kennlinien, links: in Abhängigkeit von der Katalysator-Belegung (Pt-Partikel auf Kohlenstoff) und rechts: von der Temperatur

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 3.31 links zeigen den Einfluss der Katalysatorbelegung auf die Leistung der Zelle. Bild 3.31 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 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.

3.5.3 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 3.4: 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.

Für die bipolare Platte kommt eine Reihe von Materialien in Betracht. Die wichtigsten Eigenschaften dieser Werkstoffe sind in Tabelle 3.4 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 · 400 mm^2
- Mehr als 100 Einzelzellen lassen sich zu einem Stack zusammenbauen.
- Betriebstemperatur 70 - 100 °C Gasdrücke 2 - 5 bar

Bild 3.32 zeigt einen 1 kW PEMFC-Stack. Die einzelnen Zell-Ebenen, die Endplatten und die

Gaszuführungen sind deutlich zu erkennen.

3.5.4 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.

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 3.33 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.

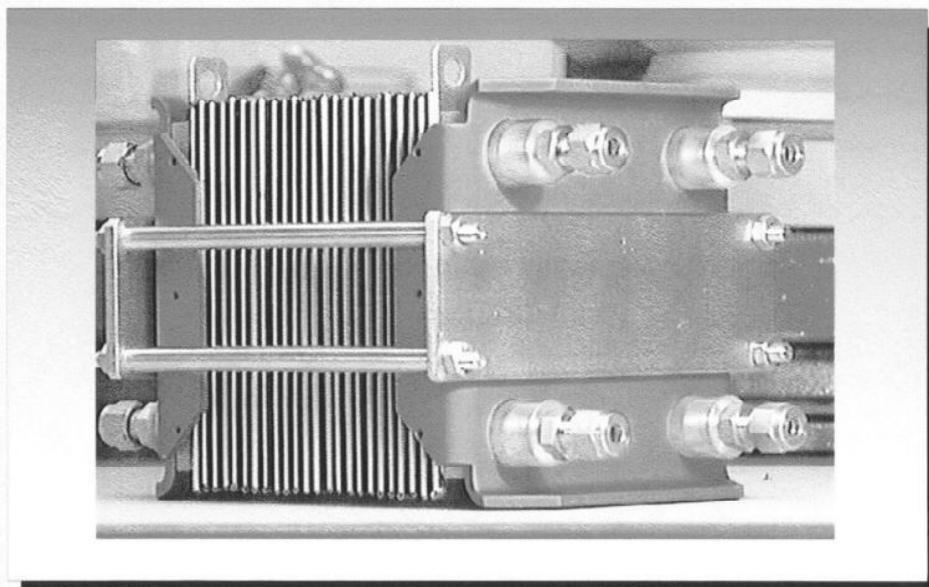


Bild 3.32: 1 kW Stack PEMFC (PEMFC)

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 Odo-risierungsstoffe 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 [42]. 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:

cracking:

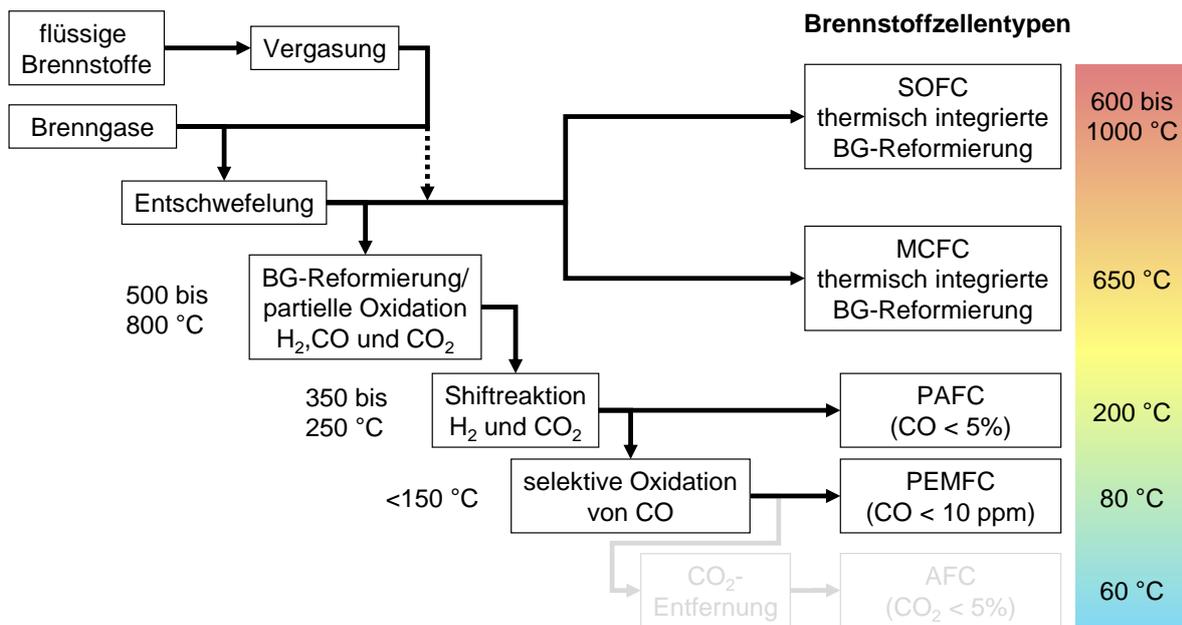
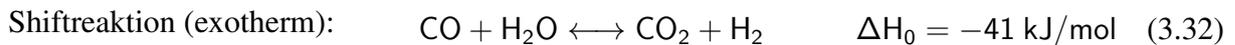
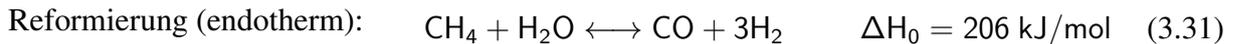
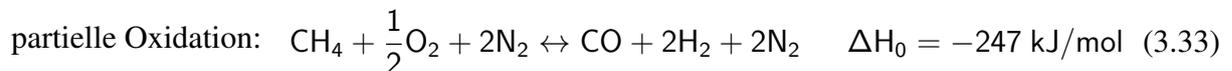


Bild 3.33: Brennstoffaufbereitung für verschiedene BSZ-Typen. Neben Wasserstoff können alle verfügbare Brennstoffe wie Erdgas, Butan, Propan, Erdöl, Diesel, Benzin, Kerosin, verschiedene Alkohole, Bio- und Klärgas und selbst Kohle (Kohlevergasung) in Brennstoffzellen umgesetzt werden. Die entscheidende 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 [41].



Die Reaktion (3.30) 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 [43]. 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 (3.30) 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

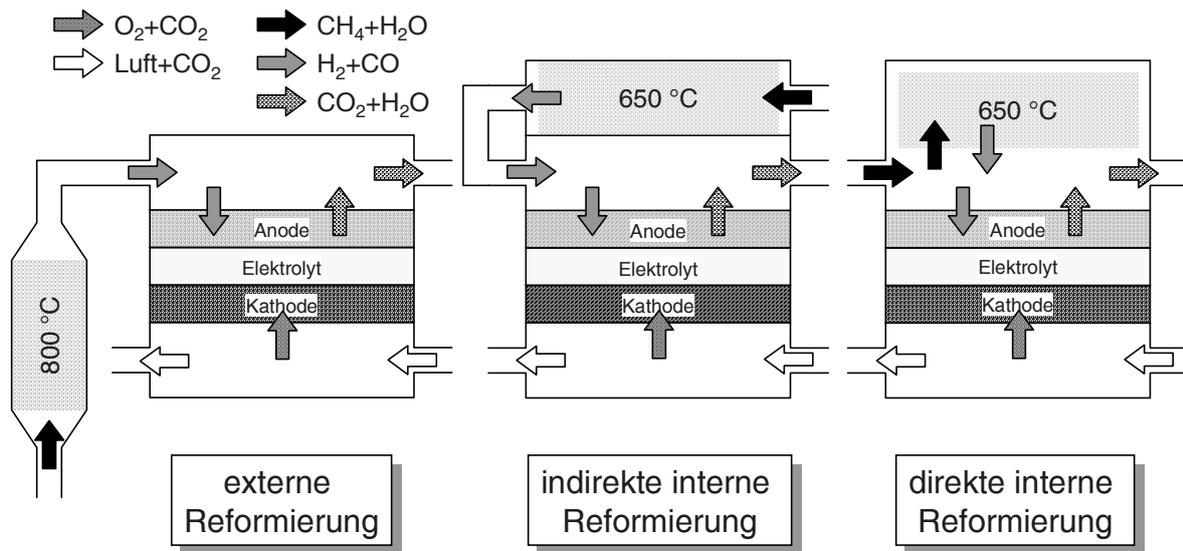


Bild 3.34: Brennstoffaufbereitung für verschiedene BSZ-Typen. Bei der MCFC existieren prinzipiell 3 Verfahren für die Brenngasaufbereitung. Während die externe Reformierung keinerlei Vorteil bringt, kann bei der internen Reformierung die Abwärme des Stacks direkt genutzt werden. Die direkte interne Reformierung ermöglicht eine noch homogenere Temperaturverteilung im Stack, der an der Anode integrierte Katalysator kann aber durch Kontakt mit dem Elektrolyten deaktiviert werden.

Institut intensiv gearbeitet. Der Betrieb der SOFC mit anderen Brennstoffen wie Propan, Butan, Heizöl, Diesel, Kerosin oder Biogas ist ebenfalls möglich [44]. 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 katalytischen 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. 3.31) 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. 3.32) notwendig. Diese kann in Abhängigkeit vom verwendeten Katalysator bei verschiedenen Temperaturen erfolgen. Bei einer zwei-stufigen CO-Konvertierung (Hochtemperatur-Konvertierung bei 400 °C und Niedertemperatur-

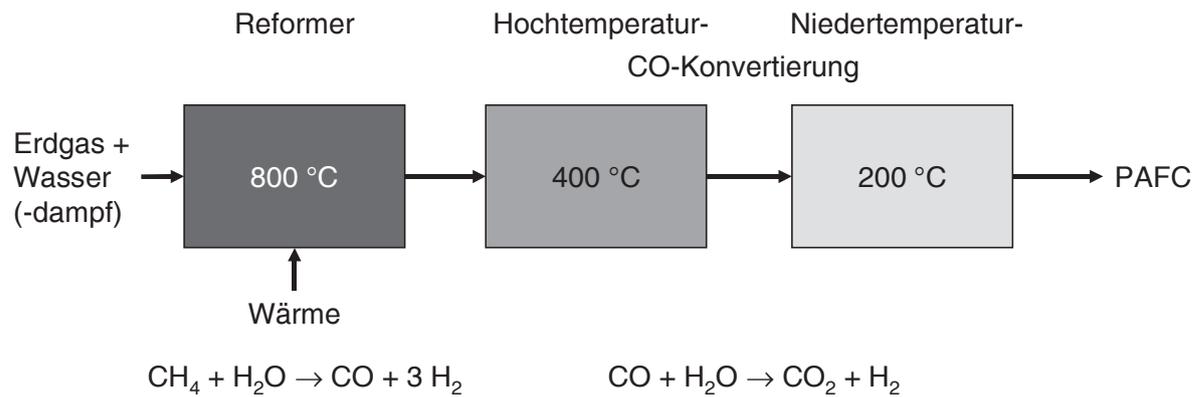


Bild 3.35: Erdgasaufbereitung für die PAFC. Für den Einsatz in der PAFC muss das Erdgas bei hohen Temperaturen unter Zufuhr von thermischer Energie reformiert werden. In nachgeschalteten Reaktoren muss der CO-Gehalt auf ein akzeptables Maß ($<5\%$) herabgesetzt werden. Das aufbereitete Brenngas kann dann in der PAFC elektrochemisch umgesetzt werden. [37]

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. 3.34). Hierzu ist ein weiterer Reaktor mit einem 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.

3.5.5 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 Wirkungs-

grad auf dem langen Weg vom Kraftwerk über die Batterie zum Antrieb sind Probleme, die bisher nicht zufriedenstellend gelöst werden konnten.

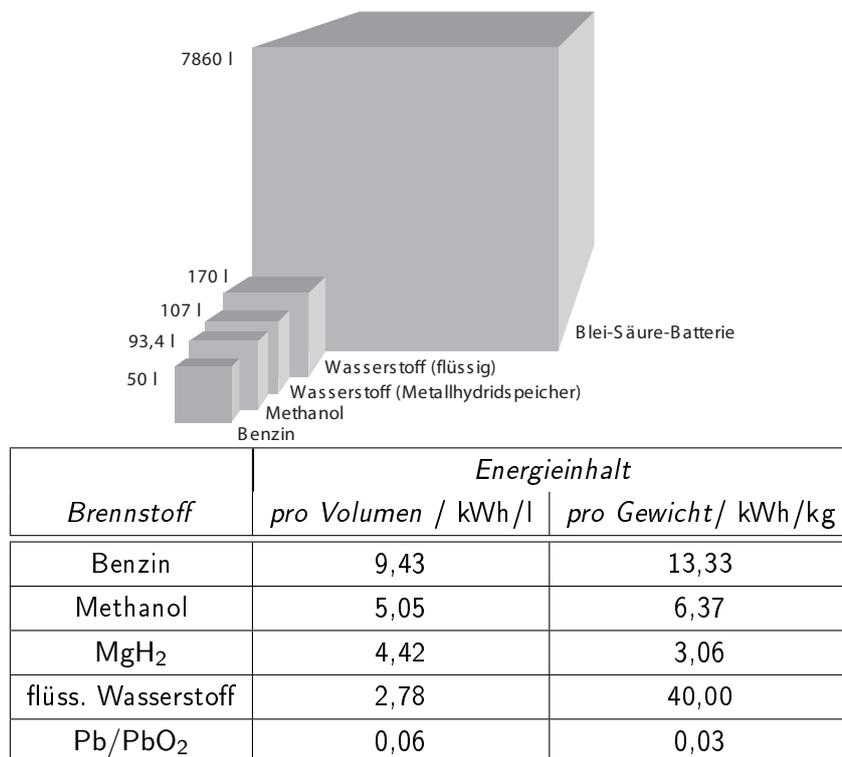


Bild 3.36: Energieinhalte verschiedener Kraftstoffe, Vergleichswert: eine Tankfüllung Benzin

In Bild 3.36 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. 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 3.37 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,

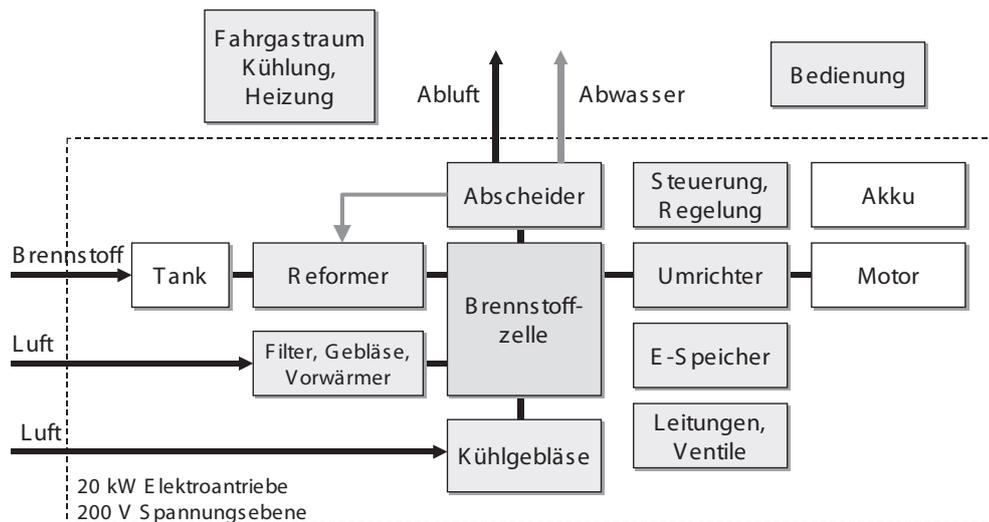


Bild 3.37: PEM-Brennstoffzellen-Antrieb

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.

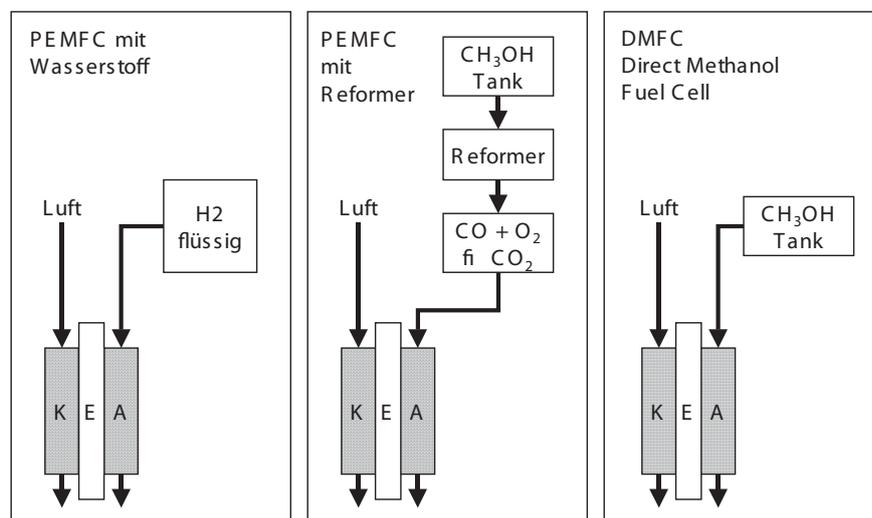


Bild 3.38: Verschiedene Antriebskonzepte mit PEMFC als Energiequelle

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 3.38 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 von 250 km. Bis zur Serienreife ist allerdings noch Entwicklungsarbeit zu leisten: die Systemkosten müssen weiter gesenkt werden.

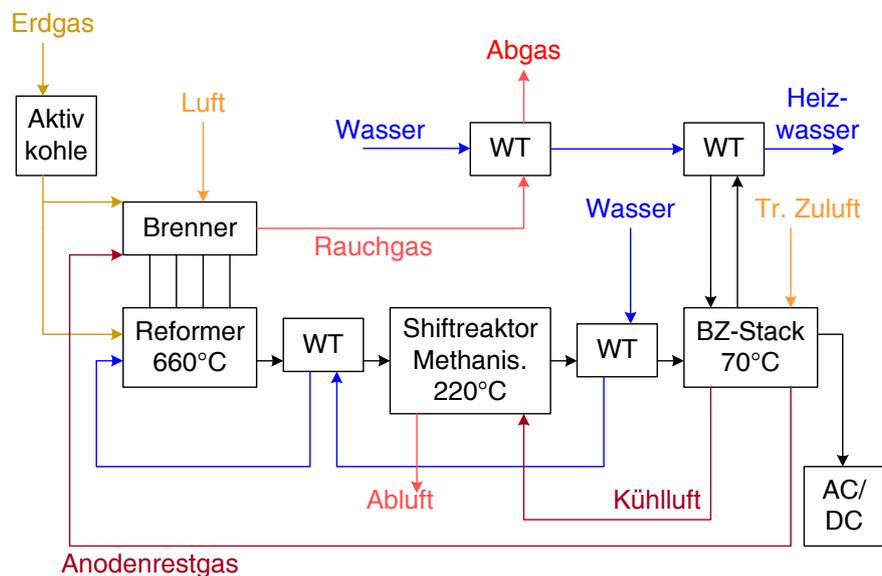
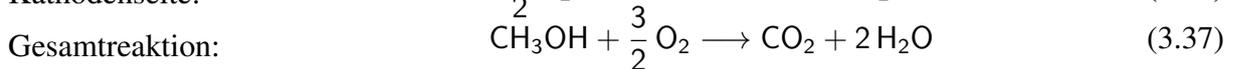
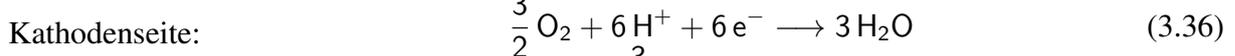
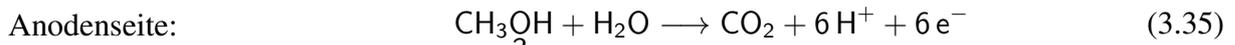


Bild 3.39: Fließbild des 2-kW-BHKWs von Viessmann [45]

Im stationären Bereich verfolgte Alstom Ballard eine Zeitlang die Entwicklung eines 250 kW-BHKWs auf Erdgasbasis. Es zeigte sich jedoch nach Feldtests, dass durch den hohen Aufwand der Gasaufbereitung mit Entschwefelung, Reformierung, Shift-Reaktor und Feinreiniger das System in dieser Größenordnung nicht rentabel zu betreiben ist. Daher konzentrieren die Hersteller sich momentan auf die Entwicklung von BHKWs zur Versorgung von Ein- und Mehrfamilienhäusern im Bereich bis 7 kW_{el} . Ein Beispiel ist das Viessmann-System mit einer Leistung von 2 kW_{el} und 5 kW_{th} in Bild 3.39. Es wird in dieser Anlage kein Kompressor benötigt, da ein vollständig überdruckloser Betrieb realisiert wurde. In der kompakten Einheit mit den Abmessungen $60 \times 70 \times 100 \text{ cm}$ konnten die Shift-Stufe und die Methanisierung in einem Modul untergebracht werden. Beide Stufen werden durch Kühlung mit Kathodenabluft auf einer Temperatur von 220°C gehalten. Die Brennergase heizen über Wärmetauscher das Heizwasser auf. Probleme im Bereich der PEM-BHKWs sind die niedrigen Lebensdauern und die noch zu hohen Kosten. Daher ist noch einige Entwicklungsarbeit nötig, bis die Systeme in die Serienproduktion gehen können.

Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Eine Alternativentwicklung zur PEMFC mit Reformer ist die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (*Direct Methanol Fuel Cell DMFC*, Bild 3.40). Sie basiert auf den gleichen Werkstoffen und Baukonzepten wie die PEMFC. Ihr Vorteil ist, dass der externe Methanolreformer entfällt, denn bei der DMFC wird das Methanol direkt in der Zelle in Kohlendioxid und Wasserstoff zerlegt. Dazu wird der Anode ein flüssiges Wasser/Methanolgemisch zugeführt (Betriebstemperatur 60 - 90 °C). In der Zelle laufen folgende Reaktionen ab:



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 Methanoloxidation besitzen.

Als Elektrolyt werden Polymere verwendet. Deren Fähigkeit zur Protonenleitung ist an einen

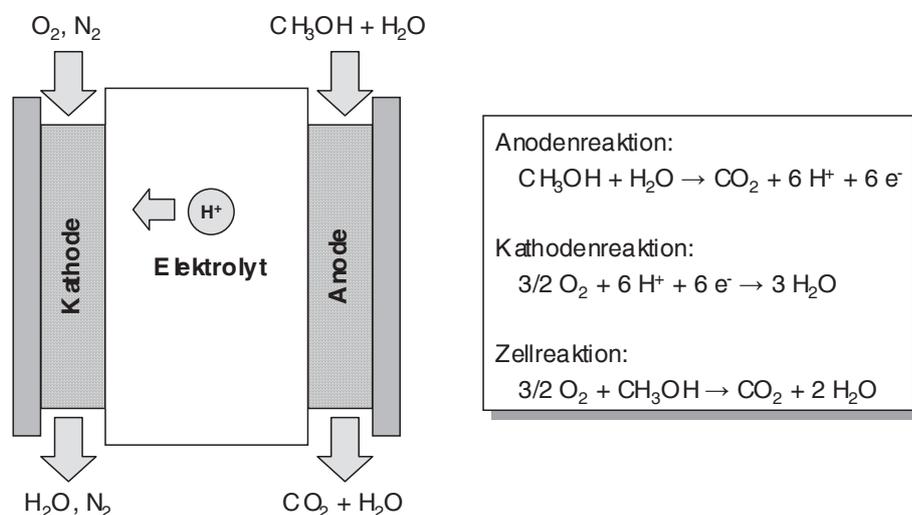


Bild 3.40: Funktionsprinzip der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle DMFC

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 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 vor allem auf geringe Kosten und hohe Leistungsdichte an. Eine Lebensdauer von 5000 h ist ausreichend. Für die dezentrale Energieversorgung ist jedoch die 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. Toyota und andere Automobilhersteller produzieren seit 2015 Fahrzeuge mit Brennstoffzellen-Antrieb in (Kleinst-)Serie. Durch technische Entwicklung werden sich Leistung und Zuverlässigkeit von PEMFC-Systemen weiter verbessern. Die PEMFC könnte so nicht nur technisch und umweltpolitisch, sondern auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten die bessere Alternative zum Verbrennungsmotor sein.

3.6 Festelektrolyt-Brennstoffzelle SOFC

3.6.1 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 3.5 bis 3.7).

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 3.41 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 Elek-

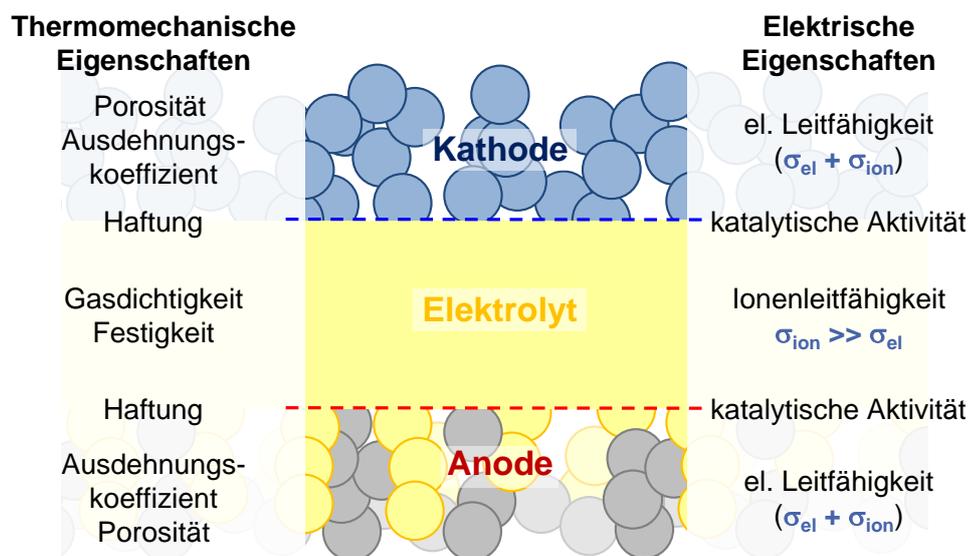


Bild 3.41: Werkstoff- und Gefügeeigenschaften der SOFC-Einzelzelle

troden müssen gasdurchlässig (*porös*) sein, damit die Reaktionsgase zu den Dreiphasengrenzen (Elektroden/Elektrolyt/Gas) gelangen können. Für die beiden elektrochemischen Teilreaktionen (Formeln 1.79 und 1.80) 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:

$$\sigma_{ges} = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_p = e_0 z n_{ion} \mu_{ion} + e_0 (n \mu_n + p \mu_p) \quad (3.38)$$

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

In Bild 3.42 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.

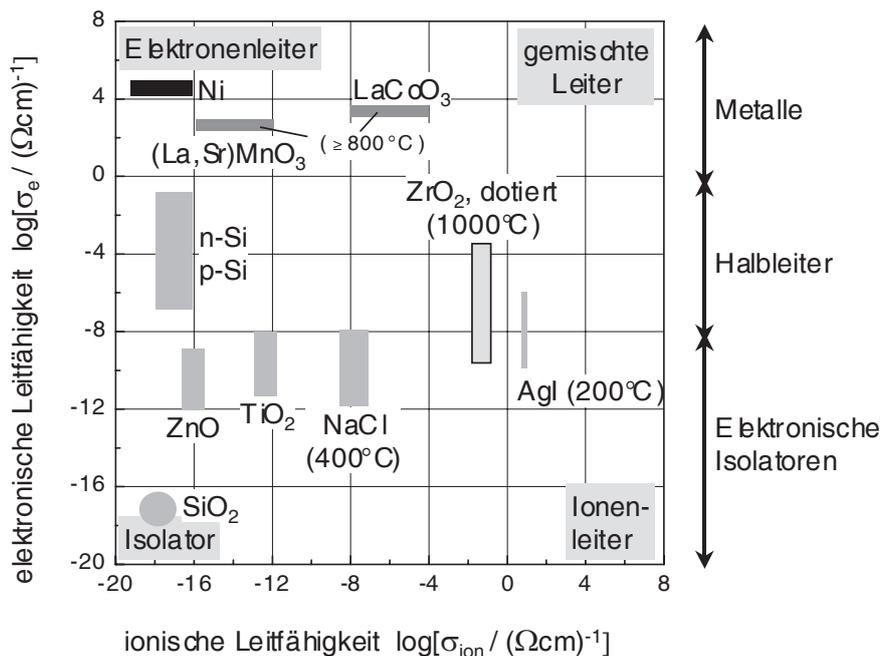


Bild 3.42: Elektronen- und Ionenleitung verschiedener Werkstoffe [51]

3.6.2 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 3.5: 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 3.44 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 3.44). 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 3.43 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 Sauerstofflücke im Gitter, weil das dreiwertige Y^{3+} zur Erhaltung der Elektroneutralität weniger Sauerstoff bindet als das vierwertige Zr^{4+} . Der

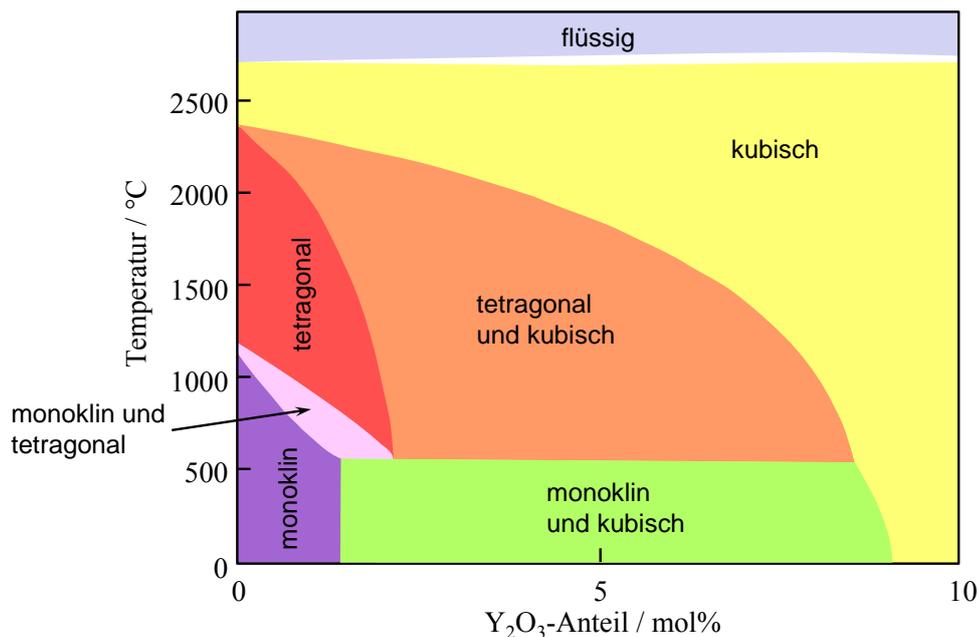


Bild 3.43: Ausschnitt aus dem Phasendiagramm Zirkonoxid (ZrO_2)-Yttriumoxid (Y_2O_3). links: 100 % ZrO_2 , 0 % Y_2O_3 , rechts: 90 % ZrO_2 , 10 % Y_2O_3 (Angaben in mol%)

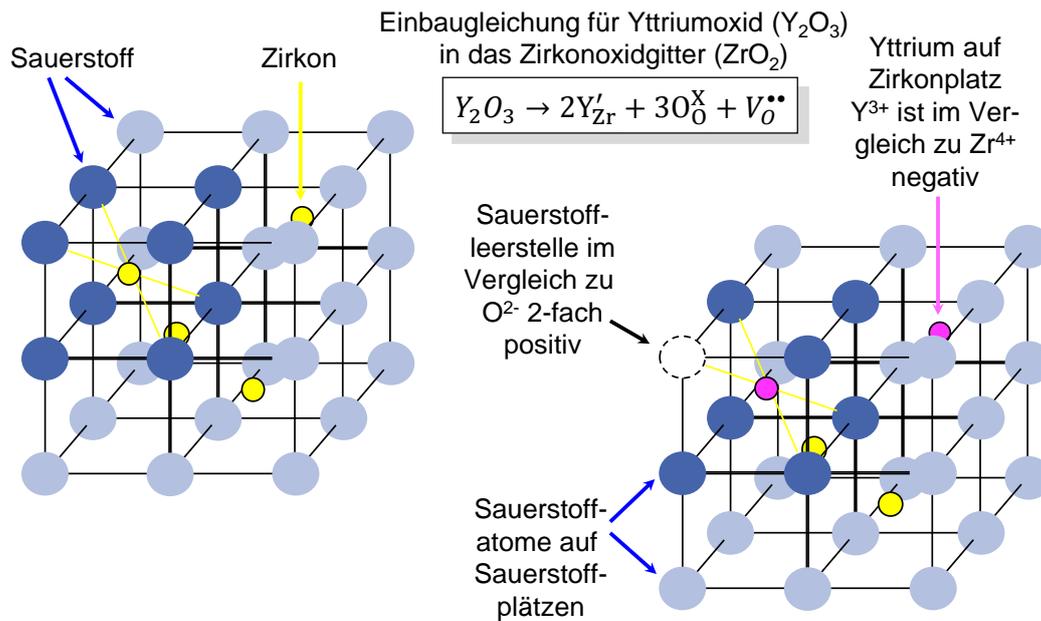


Bild 3.44: Yttriumdotierung im Festelektrolyten Zirkonoxid ZrO_2

Einbau folgt der in Bild 3.44 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^{**} 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 3.45 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 3.46). 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

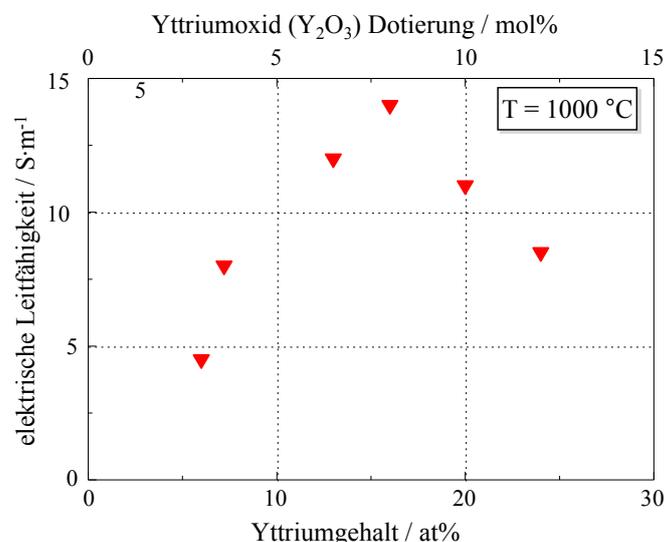


Bild 3.45: Yttriumdotiertes Zirkonoxid: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Dotierung

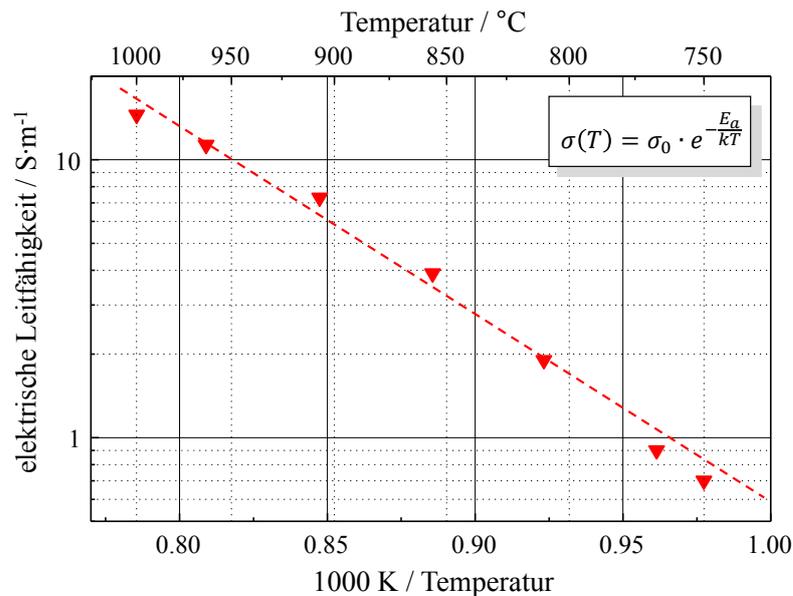


Bild 3.46: Yttriumdotiertes Zirkonoxid (8 mol% Y_2O_3): $\sigma = f(T)$

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 Wanderung von Leerstellen ist ein thermisch aktivierter Prozess. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit hat Arrhenius-Verhalten nach der Formel in Bild 3.46. 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 3.47 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.

3.6.3 Elektroden

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

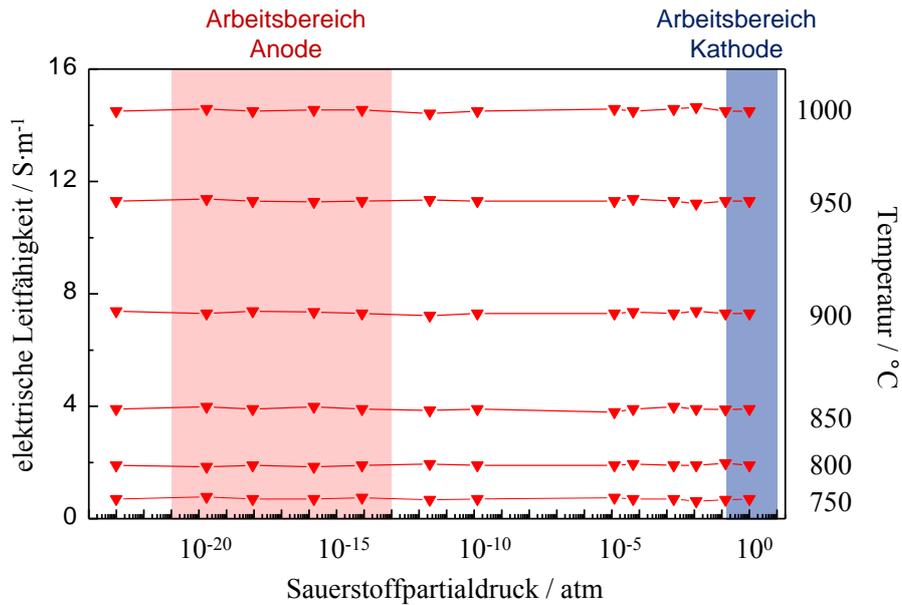


Bild 3.47: Yttriumdotiertes Zirkonoxid (8 mol% Y_2O_3): $\sigma = f(p_{O_2})$

- 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. $\alpha_{Elektrode} > \alpha_{Elektrolyt}$ (Elektrolyt kommt bei Abkühlung unter Druckspannung)
- Beständigkeit in oxidierenden (Kathode) oder stark reduzierenden Gasen (Anode)
- chemische Kompatibilität zum Elektrolytmaterial
- keine Sekundärphasenbildung oder Interdiffusion

Tabelle 3.6: Anforderungen an die Elektroden der Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Kathode

Als Kathodenmaterial hat sich dotiertes Lanthanmanganat $LaMnO_3$, ein Perovskit-Mischkristall, bewährt. In Bild 3.48 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 $(La_{0,8}Sr_{0,2})MnO_3$ 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 3.48 abzulesen. In diese Formel gehen die Aktivierungsenergie, der Gitterabstand und die Sprung-

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)

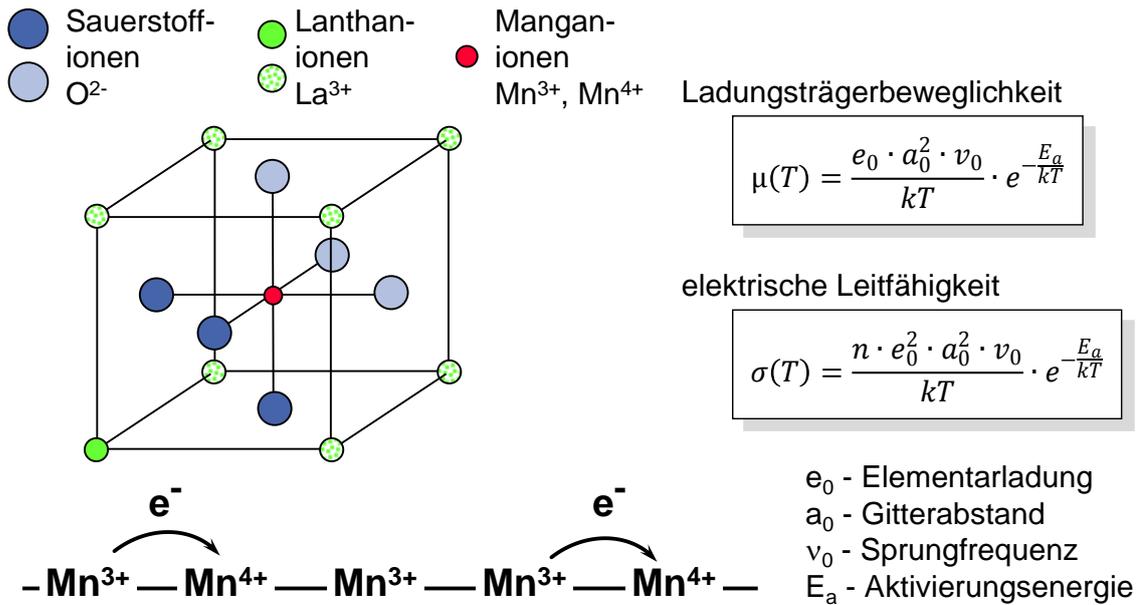
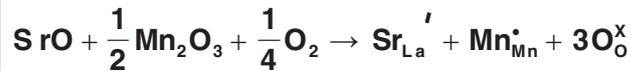


Bild 3.48: Leitung in der SOFC-Kathode; Hopping-Leitung am Beispiel des LaMnO₃ [34]

- A- Platz Dotierung: Einbau von Strontium (Sr) auf Lanthan-Plätzen
 Sr²⁺-Ionen anstelle von La³⁺-Ionen
 Ladungskompensation: Änderung der Oxidationsstufe des Mangans
 Mn³⁺-Ionen werden zu Mn⁴⁺-Ionen



- B- Platz Dotierung: Einbau von Cobalt (Co) auf Mangan-Plätzen
 Co²⁺-Ionen anstelle von Mn³⁺-Ionen
 Ladungskompensation: Änderung der Oxidationsstufe des Mangans
 Mn³⁺-Ionen werden zu Mn⁴⁺-Ionen

Bild 3.49: Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von LaMnO₃ durch Dotierung (Sr bzw. Co)

frequenz (die Häufigkeit, mit der ein Polaron von einem Mn-Atom auf ein anderes übergeht) 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 Mn³⁺ zu Mn⁴⁺. Zudem sinkt die Aktivierungsenergie bei hoher Co-Dotierung ab, somit werden Leitfähigkeitswerte bis zu $1,2 \cdot 10^5$ S/m erreicht.

In Bild 3.50 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)MnO₃ 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 wünschens-

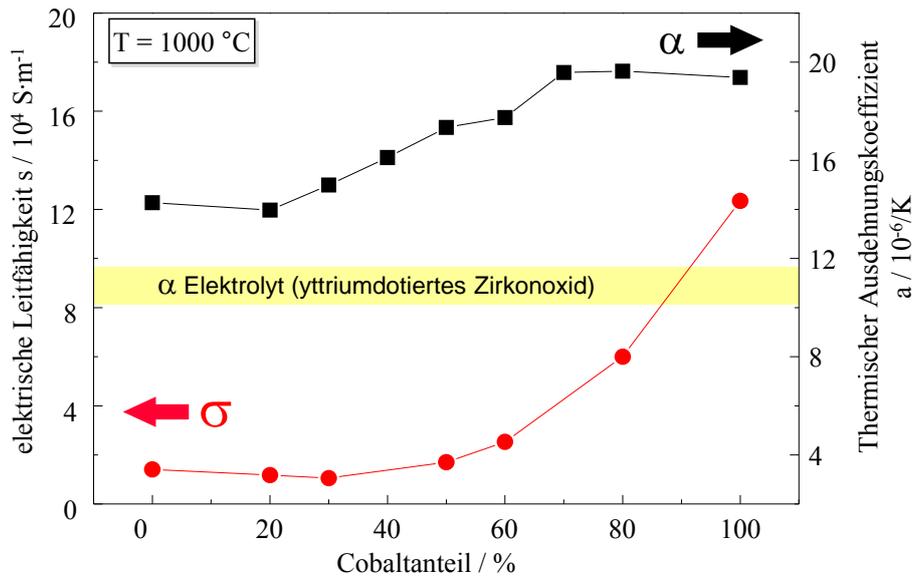


Bild 3.50: Mischkristallreihe $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, elektrische Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient

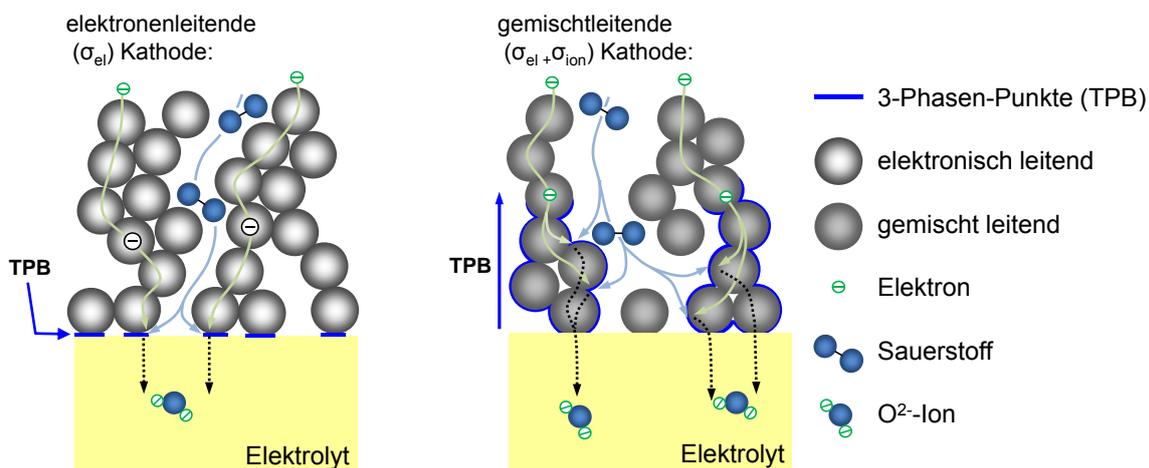


Bild 3.51: Einbau und Transport von Sauerstoffionen an der Kathode der SOFC

wert, weil so zusätzlich Sauerstoffdiffusion durch das Kathodenmaterial ermöglicht würde. Die elektrochemische Teilreaktion bliebe nicht auf die Dreiphasengrenze Elektrolyt / Kathode / 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 3.51). 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 3.52 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 Grenzfläche strömt.

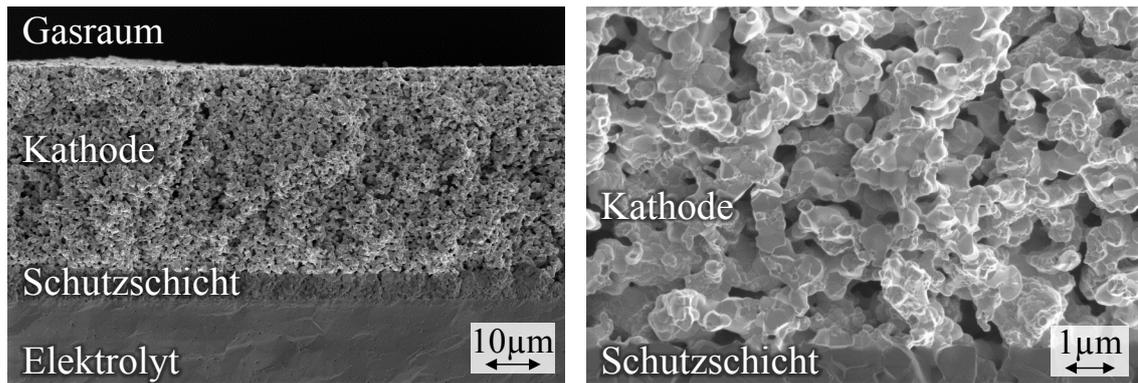


Bild 3.52: Kathodengefüge einer SOFC-Einzelzelle mit 10000-facher (links) und mit 100000-facher Vergrößerung (rechts)

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 „schwelligartige“ Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit dieses Verbundmaterials sind in Bild 3.53 über dem Nickelgehalt aufgetragen.

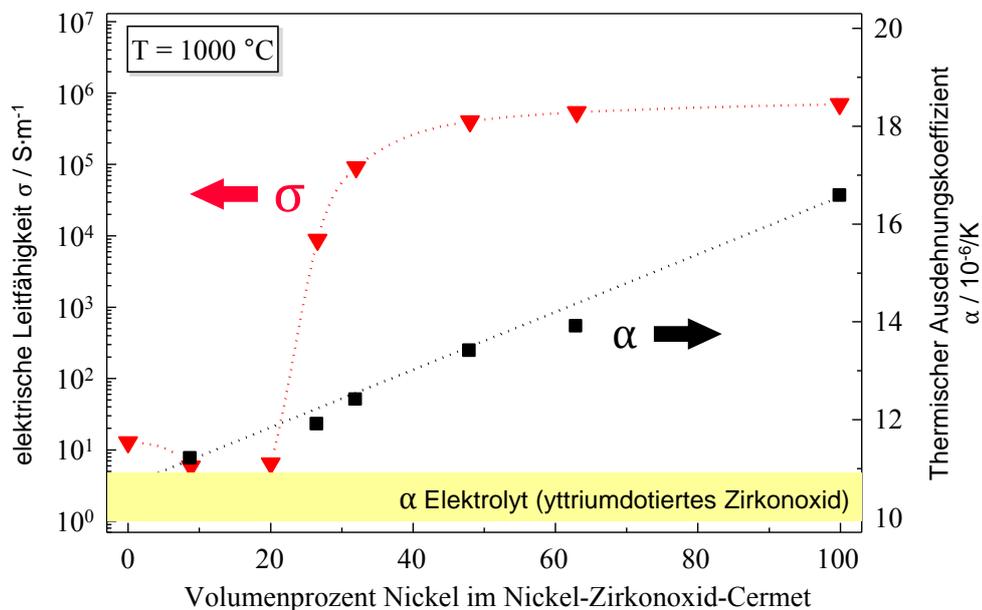


Bild 3.53: Nickel-Zirkonoxid-Cermet, elektrische Leitfähigkeit und thermischer Ausdehnungskoeffizient

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 na-

hezu 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.

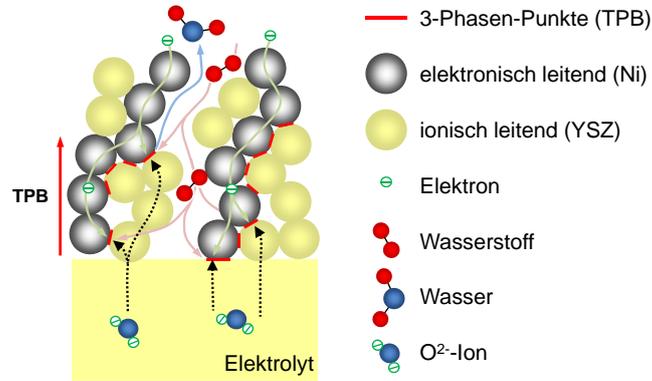


Bild 3.54: *Transport und Ausbau von Sauerstoffionen in einer Nickel-Zirkonoxid-Cermetanode*

Die ideale Anodenstruktur wird in Bild 3.54 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“.

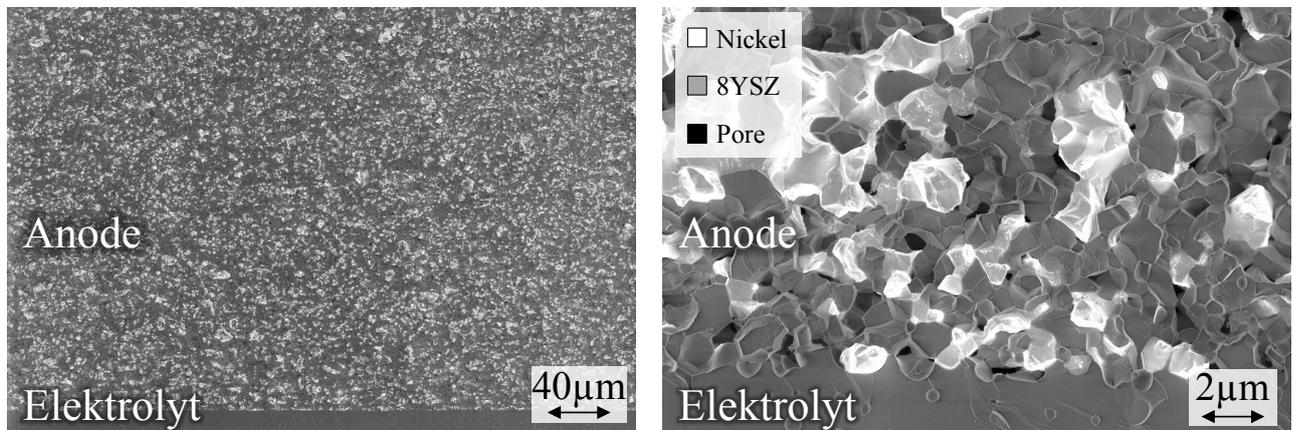


Bild 3.55: *REM-Aufnahme des Anodengefüges einer Standard-Einzelzelle bei 2500-facher (links) und bei 50000-facher Vergrößerung (rechts)*

In Bild 3.55 sind zwei Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen einer Ni/YSZ-Anode dargestellt.

3.6.4 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 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 → 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*.

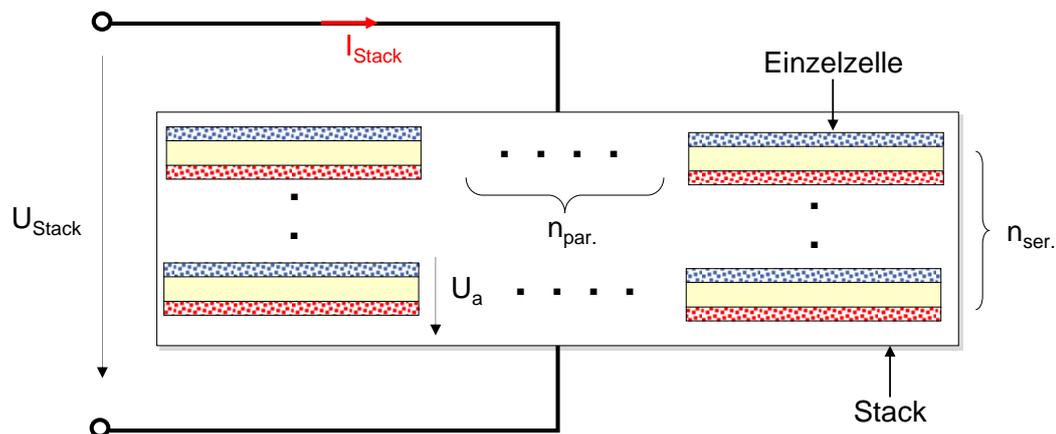


Bild 3.56: Brennstoffzellenstack: Parallele und serielle Verschaltung von Einzelzellen

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 3.70 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. 3.6.2) ist eine Elektrolytdicke d von mindestens 150 μm erforderlich, um die mechanische Stabilität der Anordnung zu gewährleisten. Aus den Leitfähigkeitswerten von 8YSZ (Bild 3.47) 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,

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.

$T/^\circ\text{C}$	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 3.7: Flächenbezogener Widerstand eines 8YSZ-Elektrolyten mit $d_{\text{Elektrolyt}} = 150 \mu\text{m}$

so folgt für die maximal zulässige Stromdichte $j_{\text{max}} = \frac{U_V}{R_{\square}} = \frac{50 \text{ mV}}{90 \text{ m}\Omega\text{cm}^2} = 555 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$. Der benötigte Gesamtstrom beträgt $I_{\text{Stack}} = \frac{P_{\text{el}}}{U_{\text{Stack}}} = 333 \text{ A}$. Damit folgt für die benötigte Gesamtfläche $A_{\text{Stack}} = \frac{I_{\text{Stack}}}{j_{\text{max}}} = 600 \text{ cm}^2$. Die am IWE verwendeten Einzelzellen haben aktive Flächen von 10 cm^2 . Es müssen $n_{\text{par.}} = 60$ Einzelzellen in einer Ebene zusammengeschaltet werden, um den geforderten Strom zu erreichen. Insgesamt werden $N = 60 \cdot 430 = 25800$ Einzelzellen benötigt.

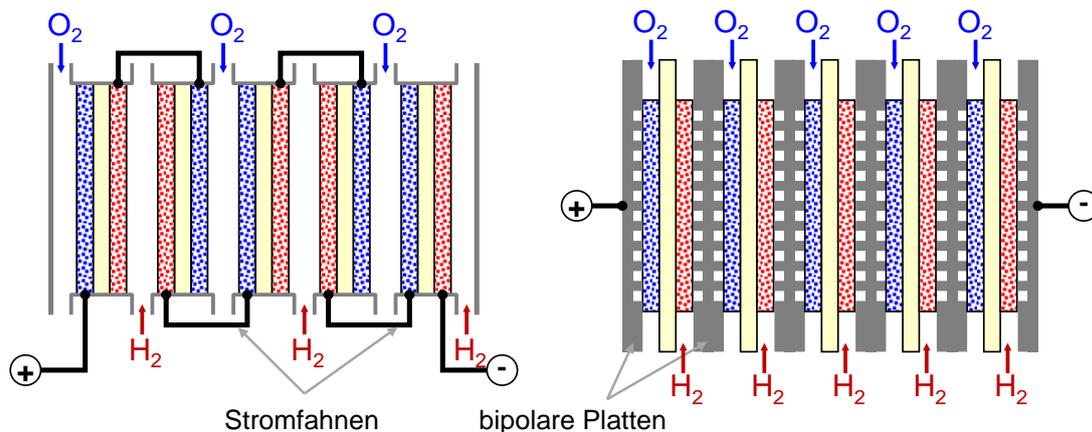


Bild 3.57: Baukonzepte für Brennstoffzellen, links: monopolar, rechts: bipolar

Einzelzellen lassen sich entweder *monopolar* oder *bipolar* anordnen (Bild 3.57). 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.

Das *planare Baukonzept* verwendet flache Einzelzellen (Bild 3.58 links), die über flache sog. bipolare Platten elektrisch verbunden sind (Bild 3.58 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 3.59 links). Hauptvorteile des planaren Designs sind die geringen Innenwiderstände. Weil der Strom senkrecht zur Zellebene geführt wird, ist der Spannungsverlust unabhängig von der Zellfläche.

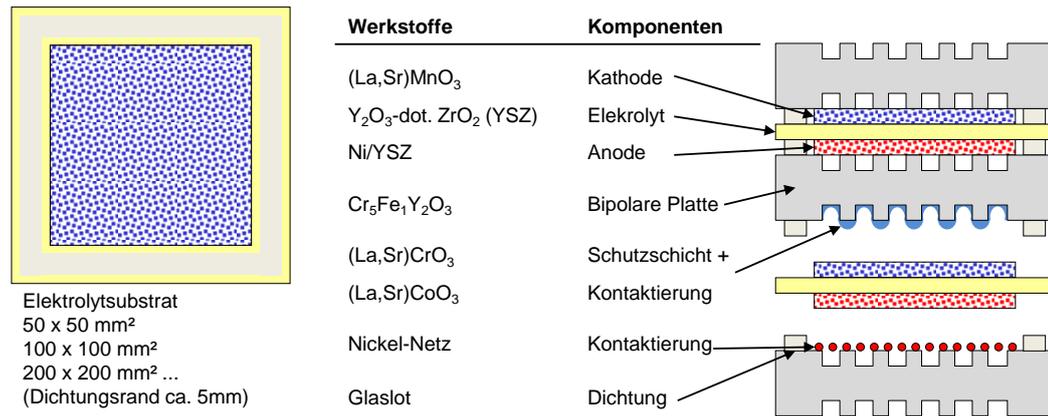


Bild 3.58: Planares Konzept, links: Einzelzelle, rechts: Stack

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 Fügeverfahren 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.

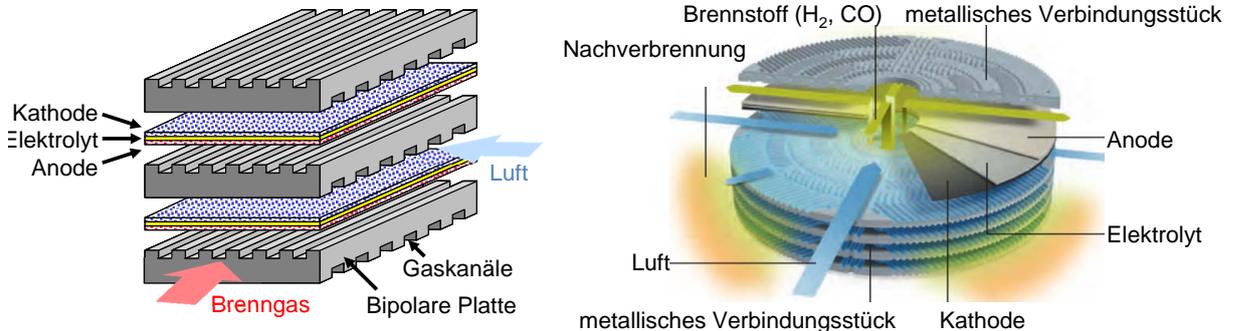


Bild 3.59: Planares Konzept, links: elektrische Verschaltung der Einzelzellen mit der bipolaren Platte, rechts: HEXIS SOFC-Stack

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 3.59 rechts zeigt einen HEXIS-Stack im Aufriss. Kernstück der zylinderförmigen sind runde Einzelzellen (Durchmesser 120 mm), die über metallische Interkonnektoren verbunden sind. Durch eine Aussparung in der Mitte gelangt das Brenngas in den Stack und strömt radial an den Einzelzellen vorbei. Nichtverbraucht 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.

3.6.5 Systemtechnik

Das wesentliche Argument für den Einsatz von Brennstoffzellen in der Energieerzeugung ist ihr höherer elektrischer Wirkungsgrad. In Bild 3.60 sind die elektrischen Netto-Wirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungssysteme über der Anlagengröße aufgetragen. Durch den Betrieb von Brennstoffzellen sinkt der spezifische Schadstoff- und CO₂-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.

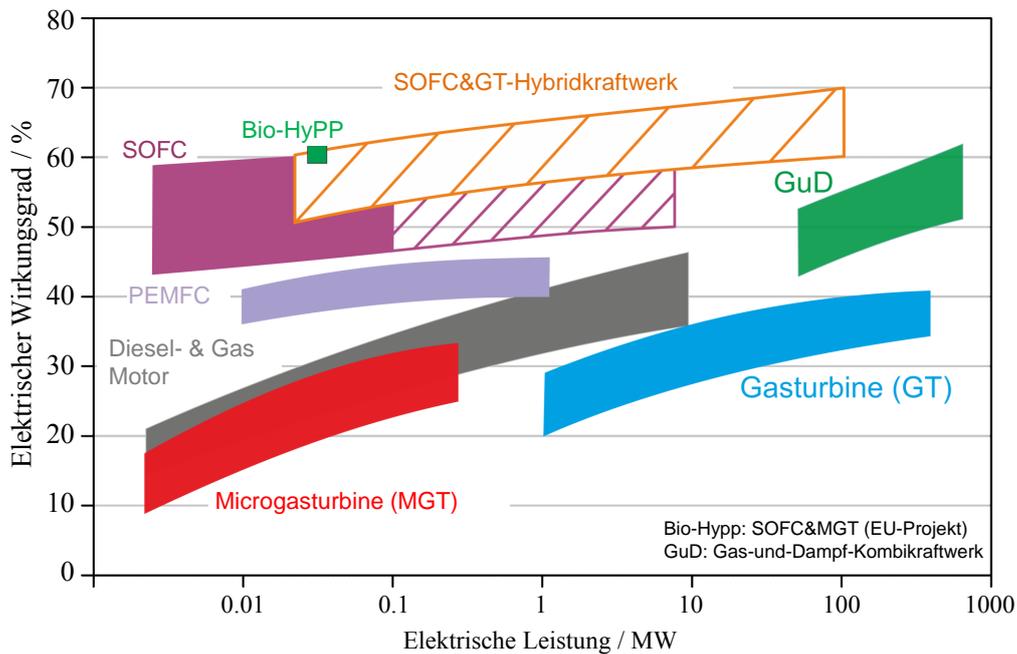


Bild 3.60: Elektrische Netto-Wirkungsgrade verschiedener Stromerzeugungsanlagen, Quelle: DLR

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 Verbrauchernähe 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 Schad-

stoffemissionen und, da kaum bewegte Maschinenkomponenten vorhanden sind, auch weniger Schallemissionen auf.

Bild 3.61 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 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 3.62 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 3.84 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 Abwär-

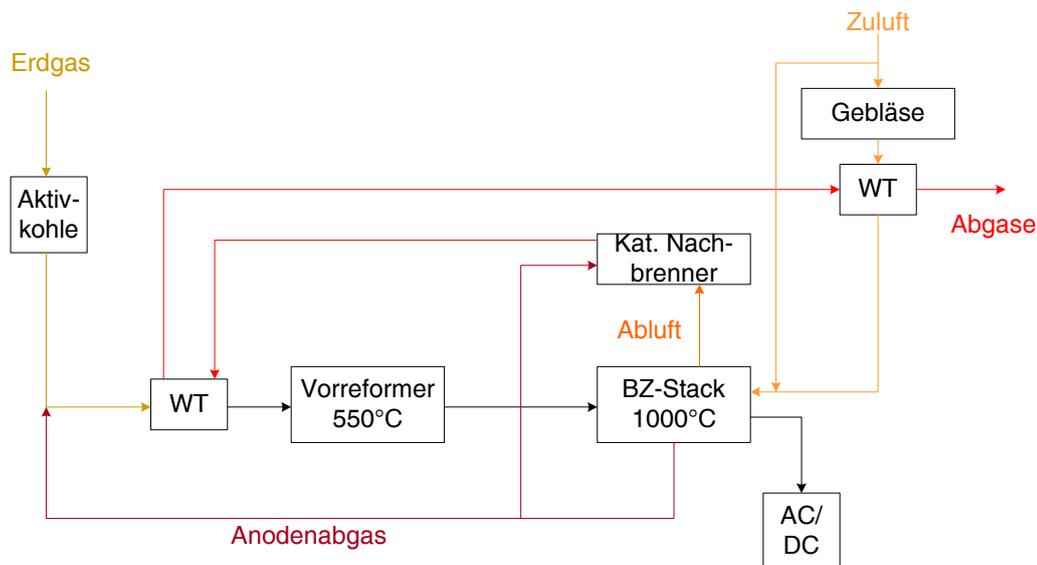


Bild 3.61: Grundfließbild der 100-kW-SOFC-BHKW-Anlage, Quelle: [45]

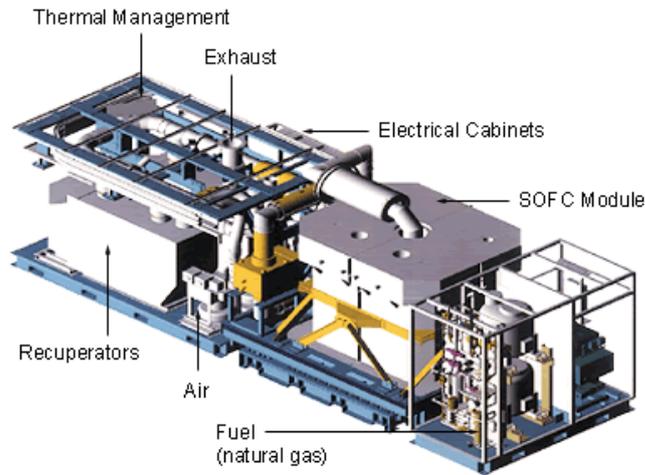


Bild 3.62: 3D-Darstellung des 100-kW-BHKWs von Siemens Westinghouse

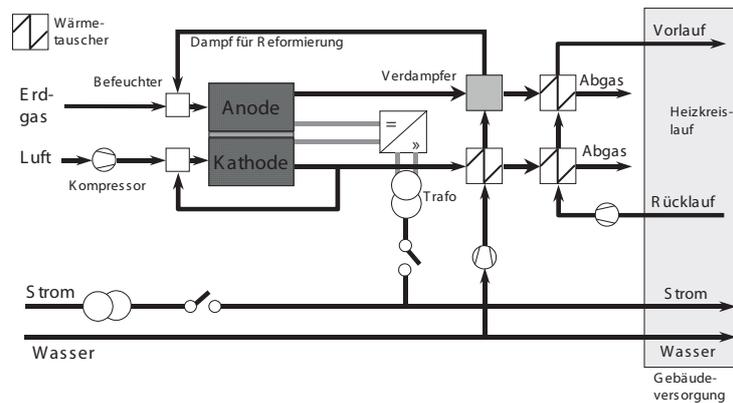


Bild 3.63: Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC zur Strom- und Wärmeversorgung eines Verwaltungsgebäudes, Quelle: Siemens

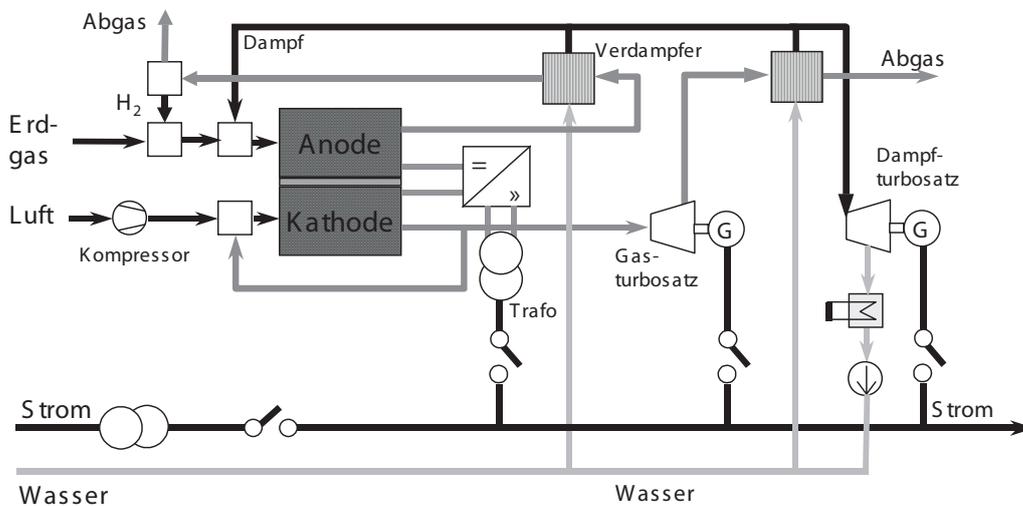


Bild 3.64: Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Kraftwerk für den industriellen Einsatz (maximale Stromerzeugung), Quelle: Siemens

me 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 3.85 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 kleine-

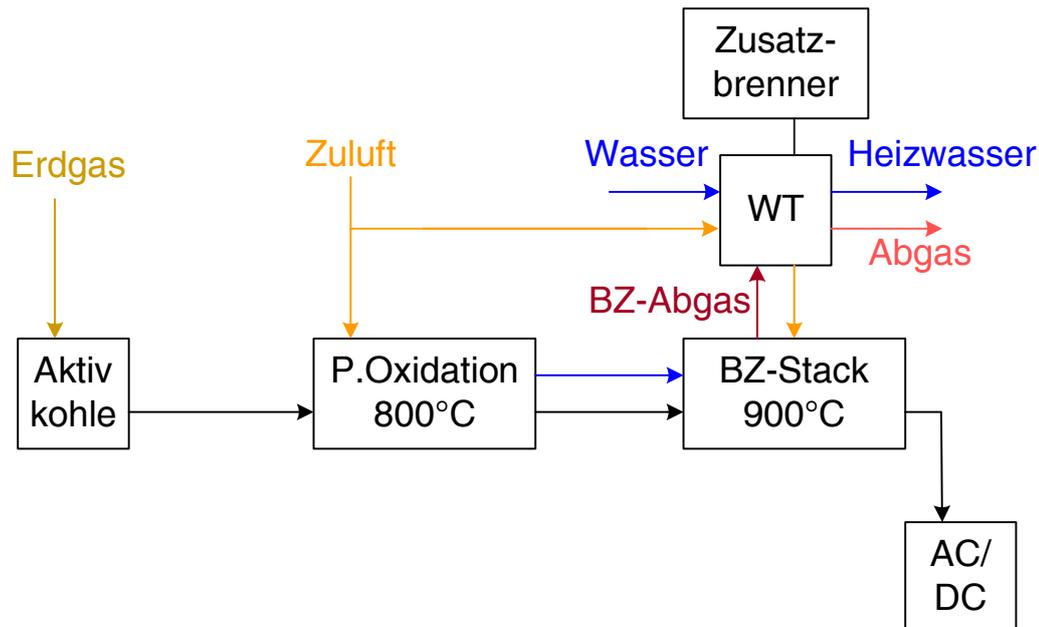


Bild 3.65: Fließbild der 1-kW-Hausenergieversorgungsanlage von Hexis, Quelle: [45]

rer 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 3.65). Man 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.

3.7 Messverfahren zur Charakterisierung von SOFC

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. 3.6.1 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 Umgebungsatmosphäre (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. 3.6.4) 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.

3.7.1 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

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 ($500 \text{ °C} - 1000 \text{ °C}$) 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.

3.7.2 Aufbau eines SOFC-Messplatzes

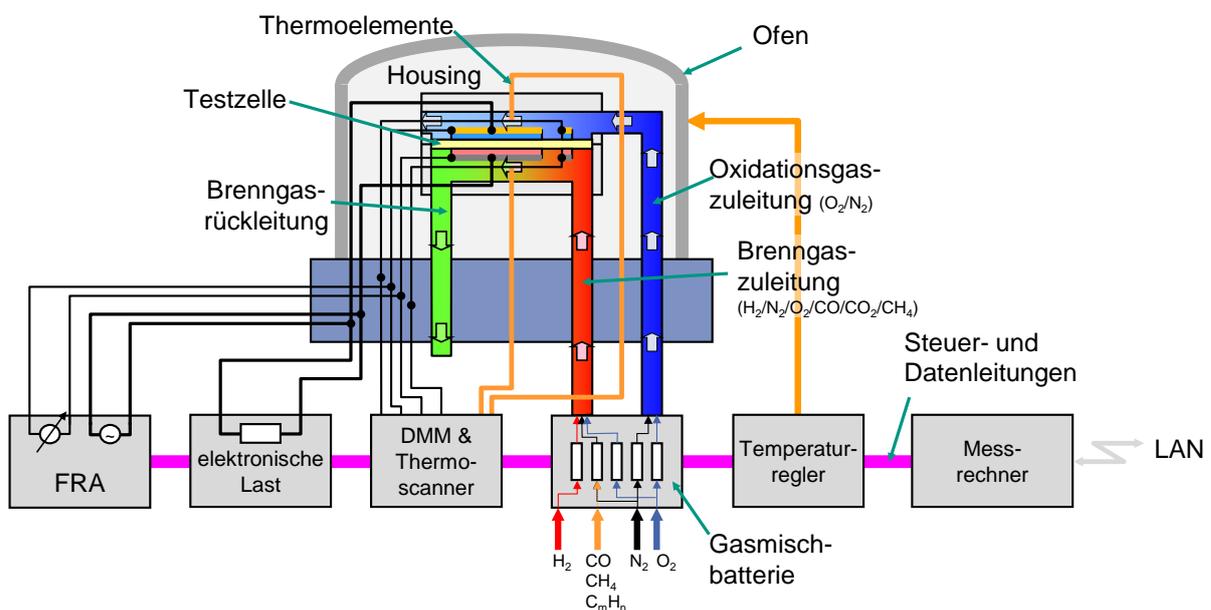


Bild 3.66: SOFC-Messplatz zur elektrischen Charakterisierung einer Einzelzelle

Bild 3.66 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 3.67) 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 3.67) des Elektrolytsubstrats und dem Testgehäuse liegen. Bei einer Temperatur von ca. 1000 °C wird das Gold weich (Schmelzpunkt ca. 1050 °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-

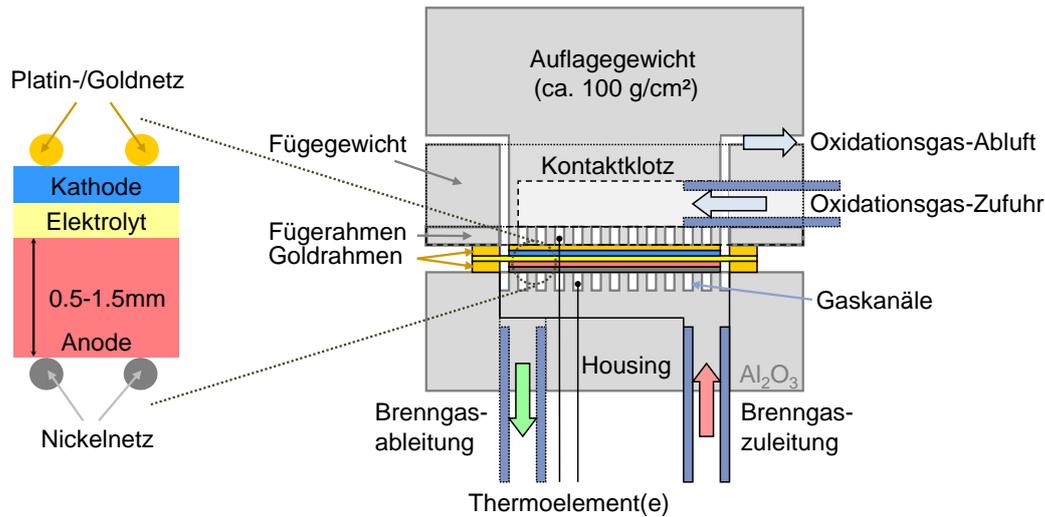


Bild 3.67: SOFC-Messplatz zur elektrischen Charakterisierung einer Einzelzelle, Housing

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 3.76) 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 ($T > 600^\circ C$), 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 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 ($1000^\circ C$) 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 besteht, reduziert, d.h. das Nickeloxid in metallisches Nickel umgewandelt. Dieser Vorgang muss langsam und kontrolliert ablaufen. Eine schnelle Reduktion durch plötzliches Beaufschla-

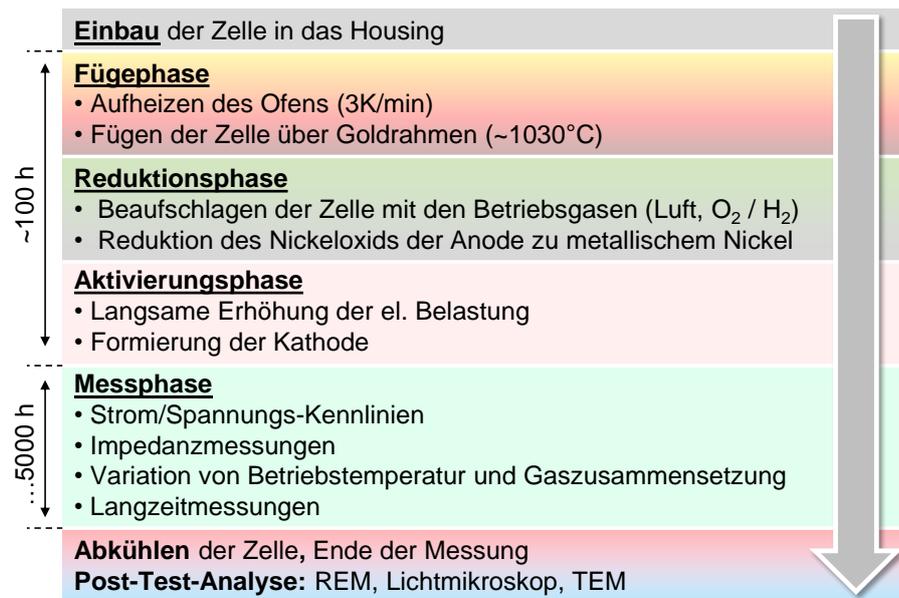


Bild 3.68: Ablaufplan einer Einzelzellmessung

gen 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.

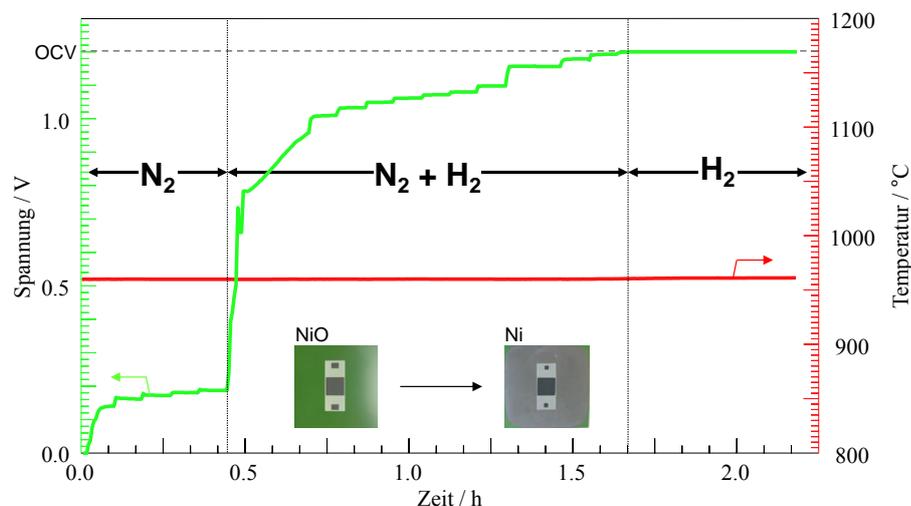


Bild 3.69: Reduktionsphase, Anstieg der Zellspannung bei schrittweiser Veränderung des Gasdurchflusses und der Gaszusammensetzung

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 1.7.2 zu:

$$U_{th} = U_0(T) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{H_2O(g)An}}{p_{H_2(g)An} \sqrt{p_{O_2(g)Kat}}} \quad (3.39)$$

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 3.10).

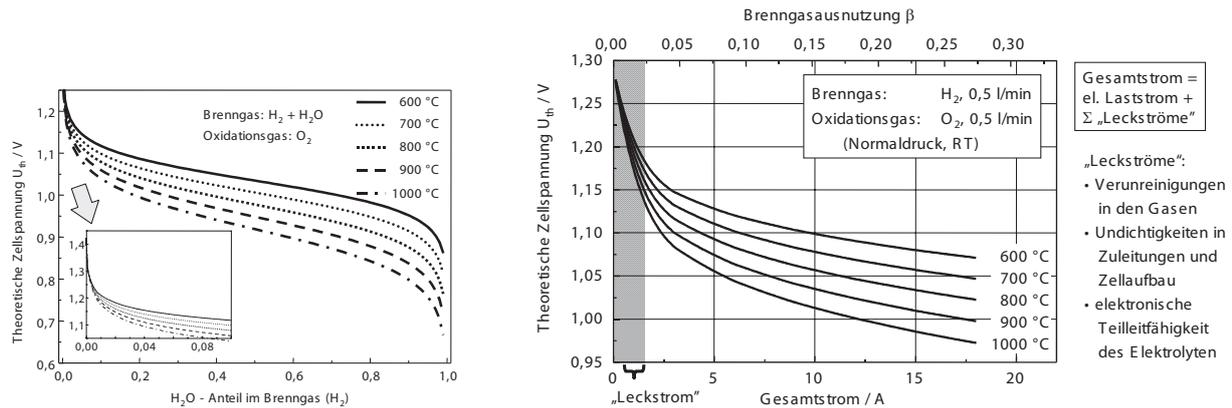


Bild 3.70: Theoretische Zellspannung als Funktion des H_2O -Anteils im Brenngas (links) und des Gesamtstromes (elektrischer Laststrom + Leckstrom)

Bild 3.70 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.

$$\beta = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O} + p_{H_2}} \quad (3.40)$$

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 O_2 -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 3.70 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 parallelschalteten 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 3.71).

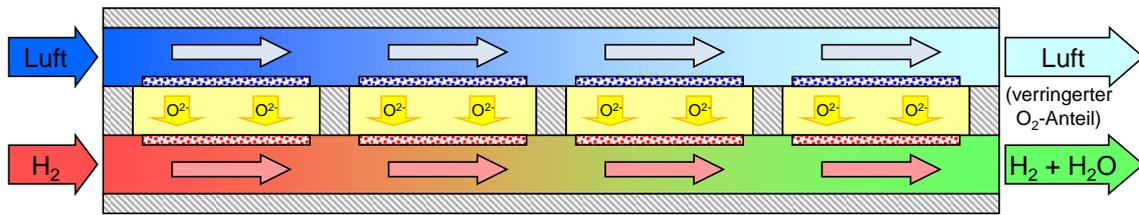


Bild 3.71: Gastransport und Verbrauch im SOFC-Stack. Die Zellen am Gaseinlass werden mit Brenngas und Luft betrieben, zum Gasauslass hin steigt der Wasserdampfanteil an, während der Sauerstoffanteil im Oxidationsgas abnimmt. Da der Stack mit der Luft gekühlt wird, ist die Ausnutzung des Oxidationsgases nur gering, die Brenngasaus-nutzung muss hingegen größer 80% sein.

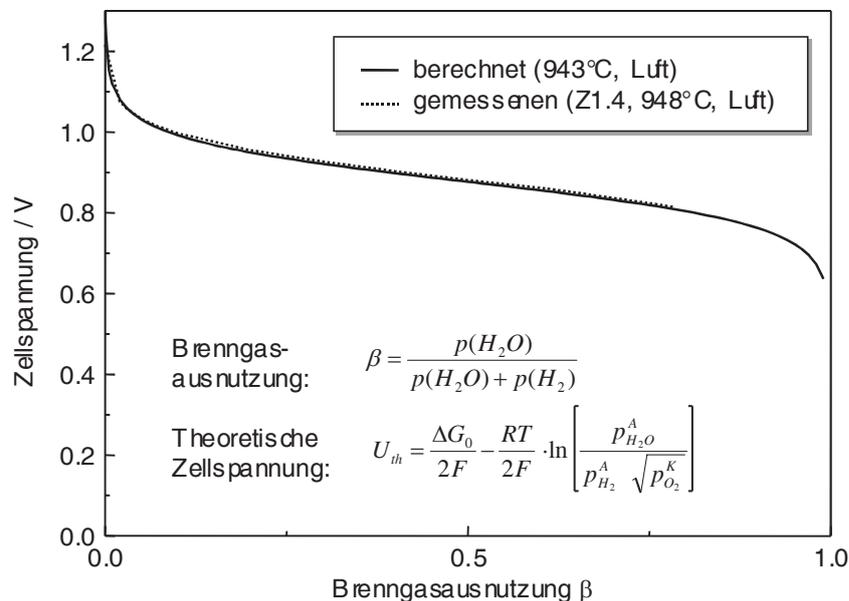


Bild 3.72: Vergleich zwischen gemessener und berechneter Zellspannung in Abhängigkeit von der Brenngasausnutzung, d.h. dem Wasserdampfpartialdruck im Brenngas

Bild 3.72 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.

3.7.3 Referenz-Elektroden

Die Messung von kathoden- und anodenseitigen Spannungsverlusten, wie sie in Bild 3.73 dargestellt ist, wird durch die Verwendung von Referenzelektroden ermöglicht. Bild 3.74 gibt die elektrische Verschaltung der Einzelzelle im Messplatz wieder.

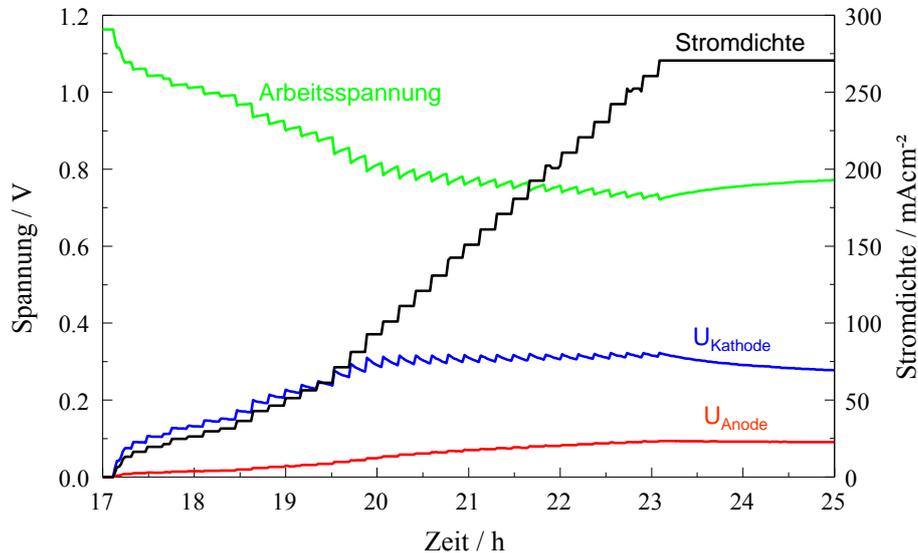


Bild 3.73: Bei der stufenförmigen Erhöhung des Laststromes in der Aktivierungsphase sinkt die Zellspannung entsprechend der Verluste ab. Bei konstantem Strom steigt die Zellspannung wieder an. Dies ist auf eine Verringerung des kathodenseitigen Polarisationswiderstandes zurückzuführen, wie man am Verlauf des kathodenseitigen Spannungsverlustes $U_{Kathode}$ sieht.

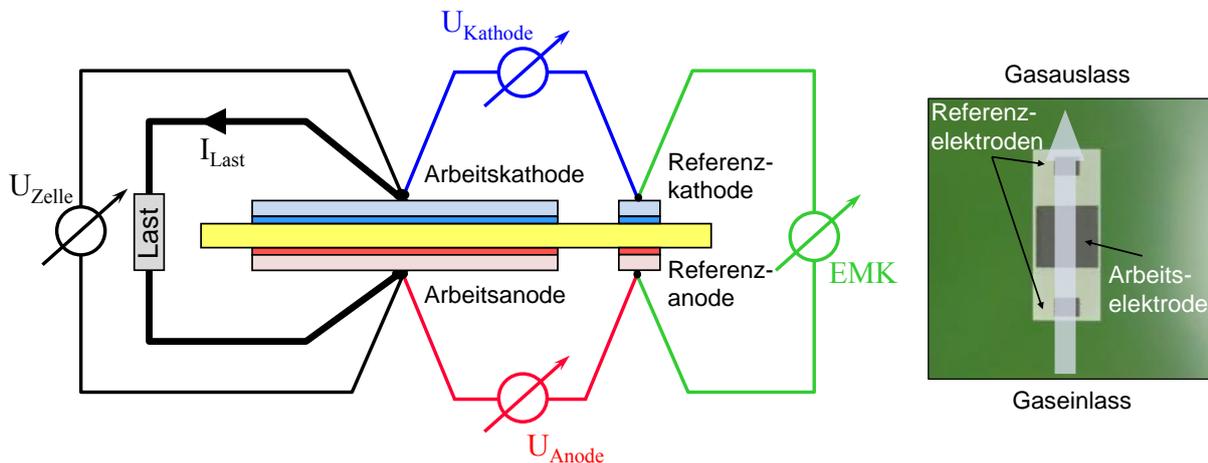


Bild 3.74: Elektrische Verschaltung der Einzelzellen im SOFC-Messplatz

Die Zelle besitzt neben großflächigen Arbeitselektroden (10 cm² aktive Elektrodenfläche), die über eine elektronische Last, einen einstellbaren Widerstand, belastet werden, kleine Referenzelektroden (0,25 cm²), 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 3.75) deutlich.

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

$$U_{Kathode} = I(R_{Kathode} + \frac{1}{2}R_{Elektrolyt}) \quad (3.41)$$

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.

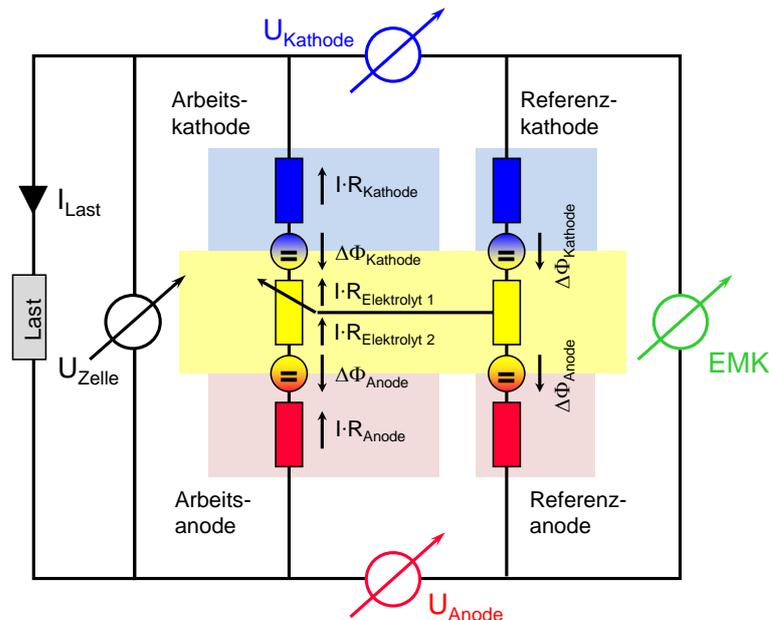


Bild 3.75: Idealisiertes Ersatzschaltbild für eine Einzelzelle mit Referenzelektroden

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 Kontaktwiderstand 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 3.76 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-

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.

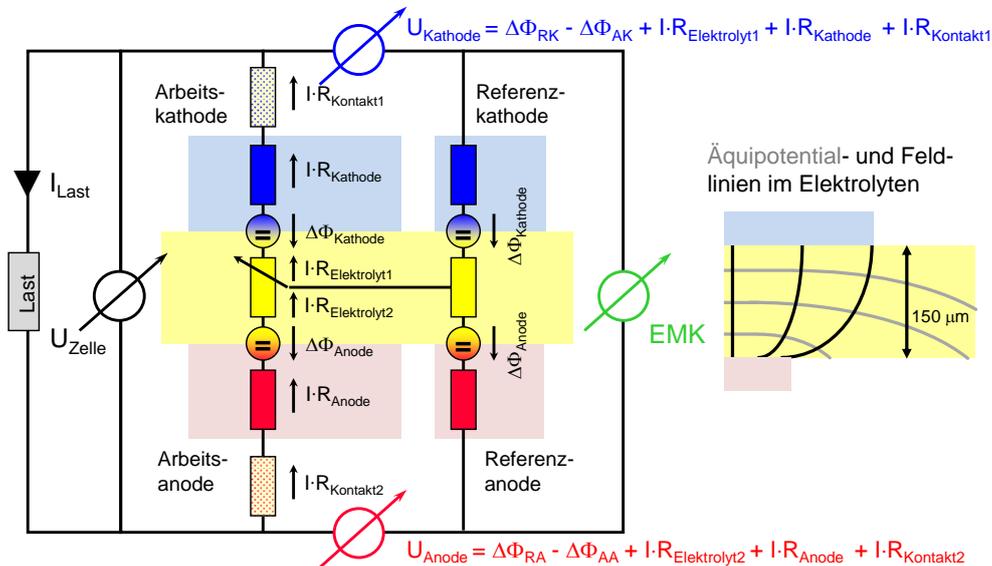


Bild 3.76: Ersatzschaltbild für eine Einzelzelle mit Referenzelektroden

Zur Ermittlung der Leistungsfähigkeit einer Zelle werden Strom/Spannungs-Kennlinien (Bild 3.77) unter unterschiedlichen Betriebsbedingungen (Temperatur, Gaszusammensetzungen) aufgenommen.

Diese geben die Zellspannung sowie Referenz- und Verlustspannungen als Funktion der Stromdichte 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/cm². 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 verwenden.

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/Spannungs-Kennlinie lässt sich der nichtlineare Innenwiderstand der Zelle bzw.

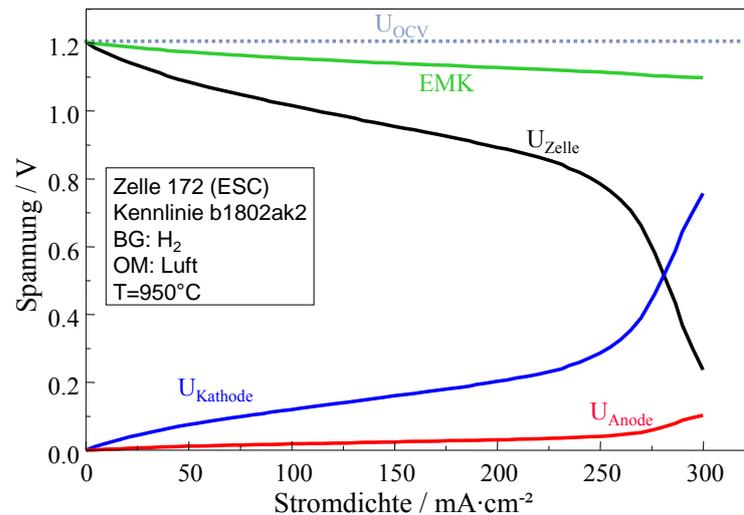


Bild 3.77: Strom/Spannungs-Kennlinie einer Einzelzelle. Ab einer Stromdichte von 250 mA/cm² reicht die Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr an der Kathode nicht mehr aus. Dies führt zu einem Absinken der Zellspannung, der Spannungsverlust an der Kathode steigt entsprechend an.

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.

3.7.4 Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

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 ($i_0 = 10 \dots 60$ 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 max. 1 MHz bestimmt.

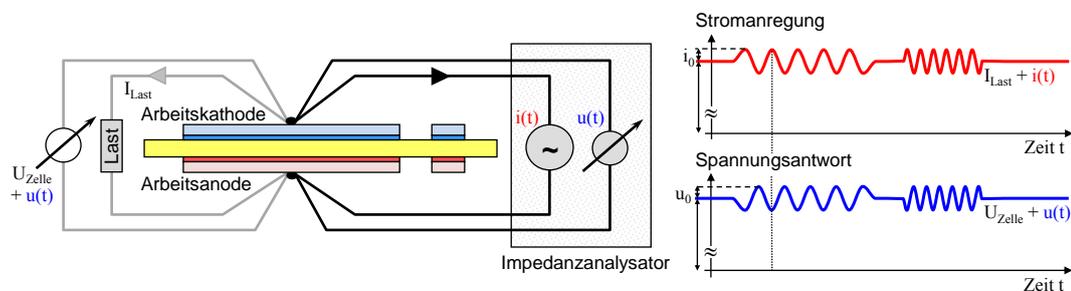


Bild 3.78: Verschaltung der Zelle und zeitlicher Verlauf von Strom und Spannung bei einer Impedanzmessung. Der Lastwiderstand wird als Galvanostat betrieben, d.h. der Laststrom I_{Last} wird konstant gehalten, damit der aufgeprägte Wechselstrom vollständig durch die Zelle fließt.

Abbildung 3.79 zeigt ein typisches Impedanzspektrum einer anodengestützten SOFC. 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. Des Weiteren lassen die die Zellverluste anhand des Schnittpunkts der Impedanzkurve mit der x -Achse in einen ohmschen und einen Polarisationsanteil aufteilen.

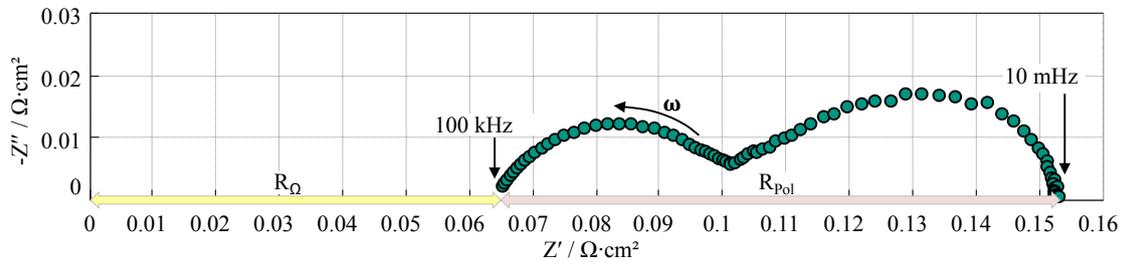


Bild 3.79: Impedanzspektrum einer anodengestützten SOFC bei OCV, $T = 800^{\circ}\text{C}$, H_2 mit $60\%\text{H}_2\text{O}$ als Brenngas und Luft als Oxidationsmittel.

3.8 Elektrochemische Modellierung von SOFC

3.8.1 Kramers-Kronig Validitätstest

Wie in Kapitel 2.2.1 erläutert, kann mit Hilfe des Kramers-Kronig-Validitätstests überprüft werden, ob die gemessenen Impedanzen die notwendigen Kriterien Linearität, Zeitinvarianz und Kausalität erfüllen und somit sinnvoll ausgewertet werden dürfen. Zu detaillierten Charakterisierung von elektrochemischen Systemen wie der SOFC ist es notwendig, Experimente bei unterschiedlichen Betriebspunkte durchzuführen (Temperatur, Gaszusammensetzung, el. Belastung, etc). Nach jedem Anfahren eines neuen Betriebspunkts benötigt das elektrochemische System eine gewisse Zeit um sich wieder in einen stationären Zustand einzuschwingen. Dieses Erreichen des stationären Zustands ist erforderlich um sinnvolle Impedanzmessungen zu gewährleisten und kann anhand der KK-Residuen überprüft werden.

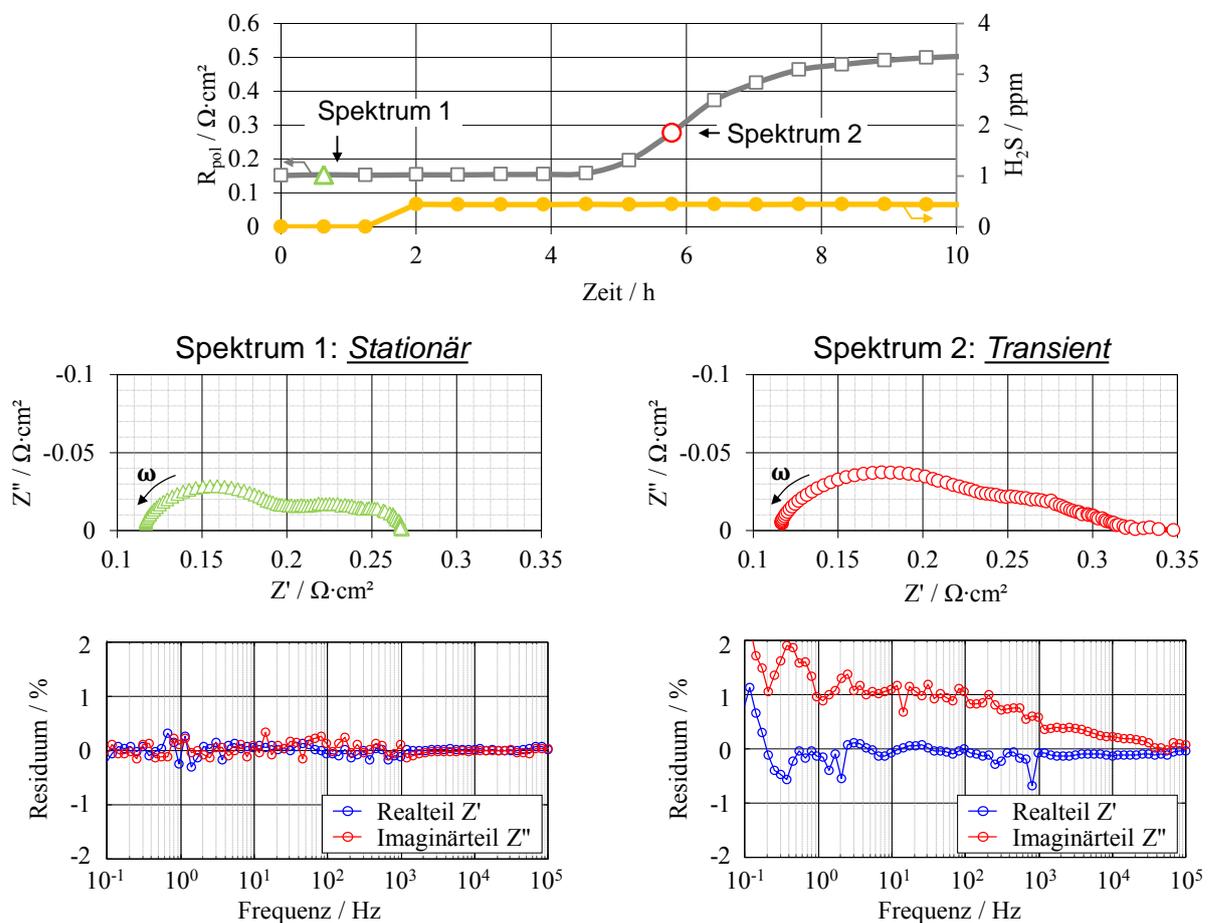


Bild 3.80: KK-Residuen von Impedanzspektren vor und während der Schwefelvergiftung.

Neben Änderungen der Betriebsbedingungen können auch beschleunigte Alterungsvorgänge eine Verzerrung des Impedanzspektrums verursachen. Beispielsweise führen bereits geringe Schwefelmengen (ppm -Bereich), wie sie in konventionellen kohlewasserstoffhaltigen Brenngasen enthalten sind, zu einer Vergiftung des Katalysators in der Anode und erhöhen somit den Zellwiderstand. Um den Einfluss des Schwefels auf die Zellimpedanz gezielt zu untersuchen, wurden in Abbildung 3.80 Impedanzen vor und während der Zugabe von $0.5ppm$ Schwefelwasserstoff aufgenommen. Während die Impedanz der unvergifteten Zelle sowohl im Real- als auch im Imaginärteil nur geringe um null oszillierende KK-Residuen aufweist, verursacht die

schnelle Degradation der Zelle einen systematischen ansteigenden Fehler im niederfrequenten Abschnitt des Impedanzspektrums.

3.8.2 Vereinfachtes elektrochemisches Ersatzschaltbild

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 Kondensator den Widerstand kurzschließt. Laufen weitere Prozesse wie Diffusion, Adsorption oder Oberflächentransport in der Elektrode ab, können zu deren Beschreibung wesentlich komplexere Ersatzschaltbilder (auf die in den folgenden Abschnitten weiter eingegangen wird) notwendig werden. Sind diese Prozesse jedoch im Vergleich zur Elektrodenchemie vernachlässigbar klein, lässt sich das elektrochemische Verhalten der Zelle idealisiert mit dem in Abbildung 3.81 dargestellten vereinfachten Ersatzschaltbild beschreiben.

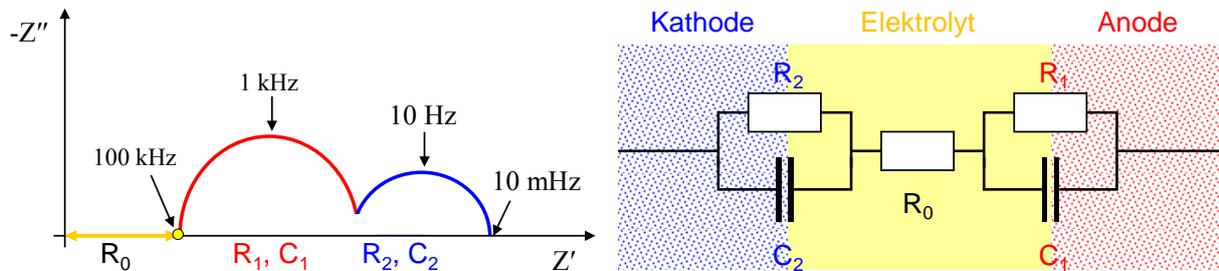


Bild 3.81: Stark vereinfachtes Ersatzschaltbild einer Einzelzelle. Die Elektrodenprozesse werden durch einen Durchtrittswiderstand $R_{1,2}$ und eine parallelgeschaltete Doppelschichtkapazität $C_{1,2}$, der Elektrolyt durch einen ohmschen Widerstand R_0 beschrieben.

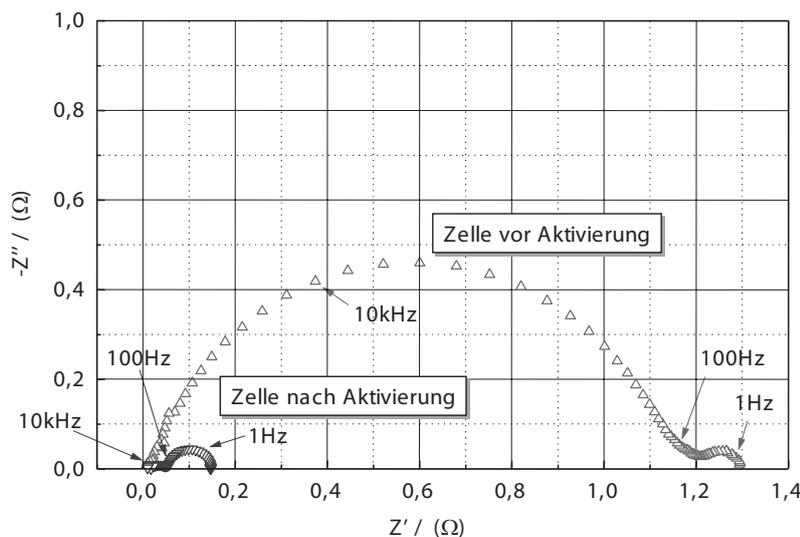


Bild 3.82: Impedanzspektrale Darstellung einer Zelle vor und nach der Aktivierung. Der Widerstand der Kathode sinkt während der Aktivierung ab, der Durchmesser des entsprechenden Halbkreises wird kleiner.

In Abbildung 3.82 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 (Abbildung 3.73) zeigt, dass bei dieser elektrodengestützten Zelle der hochfrequente Prozess der Kathode zugeordnet werden kann, da der kathodenseitige Spannungsverlust während der Konstantstromphase der Aktivierung ebenfalls absinkt.

Abbildung 3.83 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 die Zelle mit dem in Abbildung 3.83 dargestellten, stark vereinfachten Ersatzschaltbild beschreiben. Zur exakten Beschreibung aller physikalischen und elektrochemischen Vorgänge sind jedoch meist komplexere Ersatzschaltbilder notwendig, welche in den folgenden Abschnitten eingeführt werden.

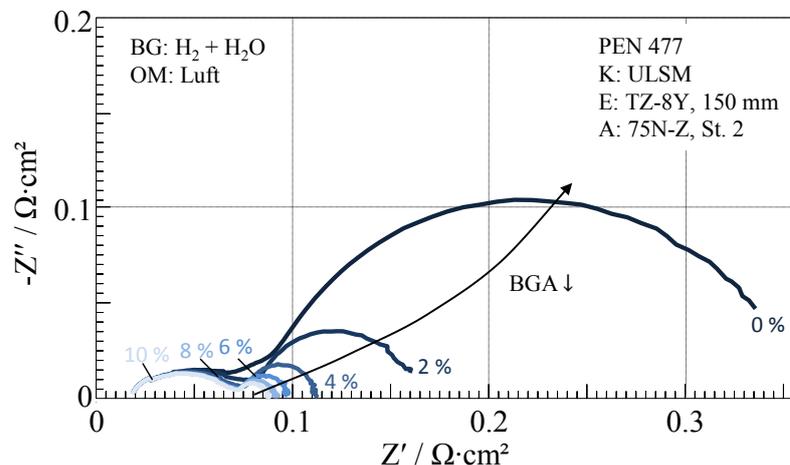


Bild 3.83: Impedanzspektren einer Einzelzelle bei unterschiedlicher Brenngasausnutzung (BGA)

3.8.3 Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT)

Wie im vorherigen Abschnitt angedeutet, benötigt man zur Beschreibung der vollständigen Elektrochemie und Transportprozesse einer SOFC weitaus komplexere Ersatzschaltbilder als bisher eingeführt. Eine eindeutige Zuordnung und Identifikation der Prozesse anhand des Nyquist-Plots erweist sich jedoch als schwierig, da in dieser Darstellung die Frequenzbereiche, in denen die physikalischen und elektrochemischen Prozesse ablaufen, überlappen. Um eine bessere Auftrennbarkeit des Spektrums zu ermöglichen, wurde in Kapitel 2.2.2 die Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) eingeführt. Abbildung 3.84 zeigt die DRT einer anodengestützten SOFC. Diese Darstellung ermöglicht nun die Identifikation der einzelnen Verlustprozesse P_n anhand der Peaks sowie die Zuordnung der charakteristischen Frequenzen dieser Prozesse f_n . Die Fläche unter jedem Peak $A(P_n)$ definiert dabei den Verlustwiderstand R_n dieses Prozesses. Summiert man die Verlustwiderstände aller dieser Einzelprozesse auf, so erhält man den in der Impedanzmessung bestimmten Polarisationswiderstand R_{Pol} . In dem in Abbildung 3.84 dargestellten Beispiel können so vier verschiedene Verlustprozesse identifiziert werden.

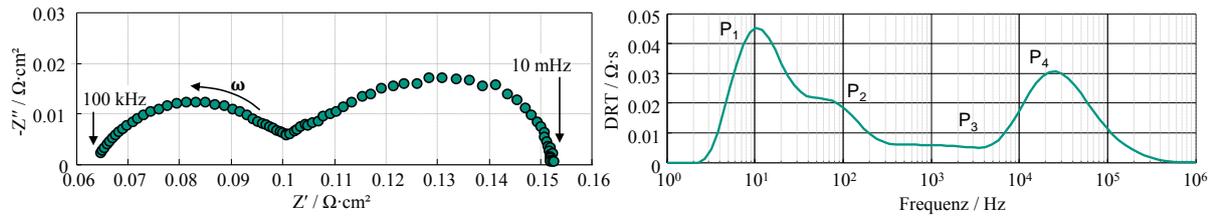


Bild 3.84: Impedanzspektrum und DRT einer anodengestützten SOFC bei OCV, $T = 800^{\circ}\text{C}$, H_2 mit 60% H_2O als Brenngas und Luft als Oxidationsmittel.

3.8.4 Prozesszuordnung mittels systematischer Parametervariationen

Um eine fundierte Prozesszuordnung zu realisieren und die Zusammenhänge zwischen den Ersatzschaltbildgrößen und den Betriebsparametern der Zelle zu identifizieren, ist es notwendig eine große Anzahl von Impedanzmessungen in Kombination mit der DRT auszuwerten, bei denen systematisch alle Betriebsparameter (Temperatur, Gaszusammensetzung, elektrische Belastung, Flussraten, uvm) variiert werden. Eine Übersicht möglicher Verlustprozesse in einer anodengestützten SOFC ist in Abbildung 3.85 gegeben. Aufgrund der relativ hohen elektrischen Leitfähigkeit der Elektroden und der deutlich niedrigeren ionischen Leitfähigkeit im Elektrolyten, kann der ohmsche Widerstand R_0 dem Ionentransport im Elektrolyten zugeordnet werden. Des Weiteren treten in beiden Elektroden Ladungstransferreaktionen an den Zwei- bzw Dreiphasenpunkten sowie Gasdiffusion im Porenraum auf, welche anhand ihrer Parameterabhängigkeiten den durch die Impedanzmessung erfassten Verlustprozessen zugeordnet werden müssen.

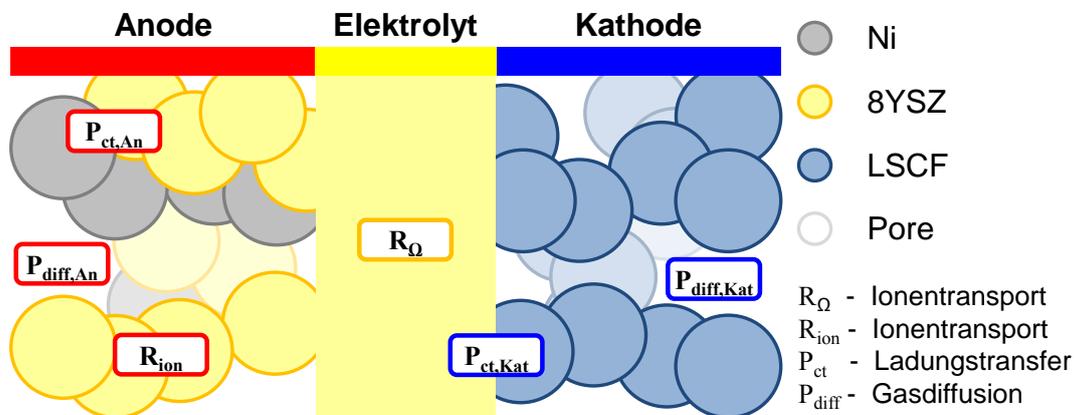


Bild 3.85: Schema einer SOFC und der möglichen Verlustprozesse.

Variation der Betriebstemperatur

Der Vergleich von Impedanzmessungen und der dazugehörigen DRT bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen, wie in Abbildung 3.86, ermöglicht die Zuordnung thermisch aktivierter Prozesse (Ladungstransfer, Ionentransport) sowie temperaturunabhängiger Prozesse (Gasdiffusion). In der DRT von Abbildung 3.86 zeigen 3 Prozesse eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit, wohingegen lediglich der niederfrequenteste Peak über den gesamten Temperaturbereich als konstant angenommen werden kann. Somit kann dieser Prozess der temperaturunabhängigen Gasdiffusion in einer der Elektroden zugeordnet.

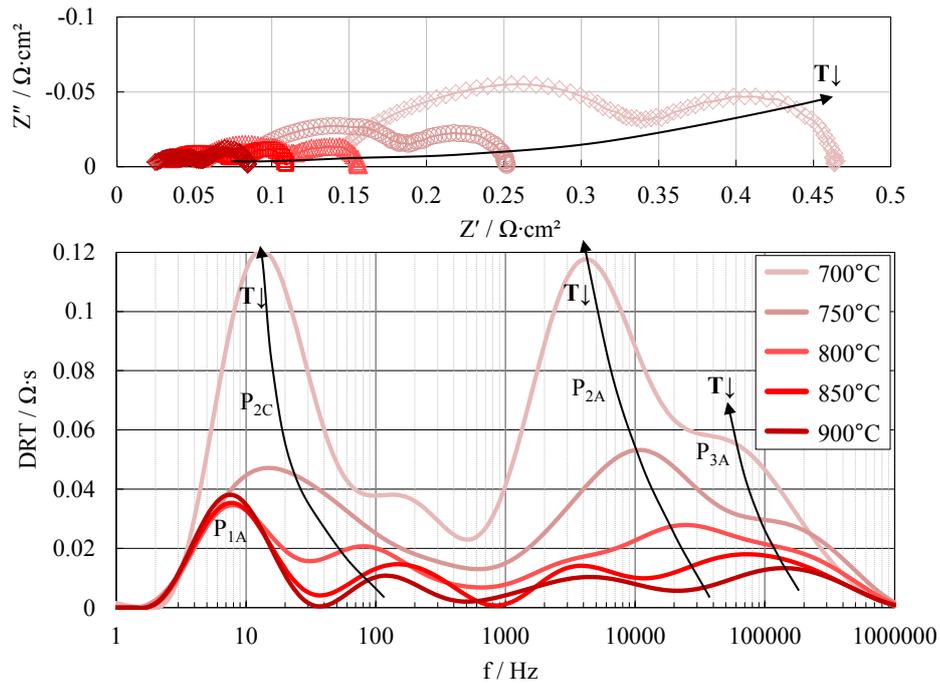


Bild 3.86: Gemessene Impedanzen und dazugehörige DRTs für eine Temperaturvariation.

Variation der Sauerstoffkonzentration an der Kathode

Durch gezielte Veränderung der Gasatmosphäre an nur einer der Elektroden, können die Prozesse jeweils der Kathode oder der Anode zugeordnet werden. In Abbildung 3.88 ist dies beispielhaft für die Variation der Sauerstoffkonzentration an der Kathode gezeigt.

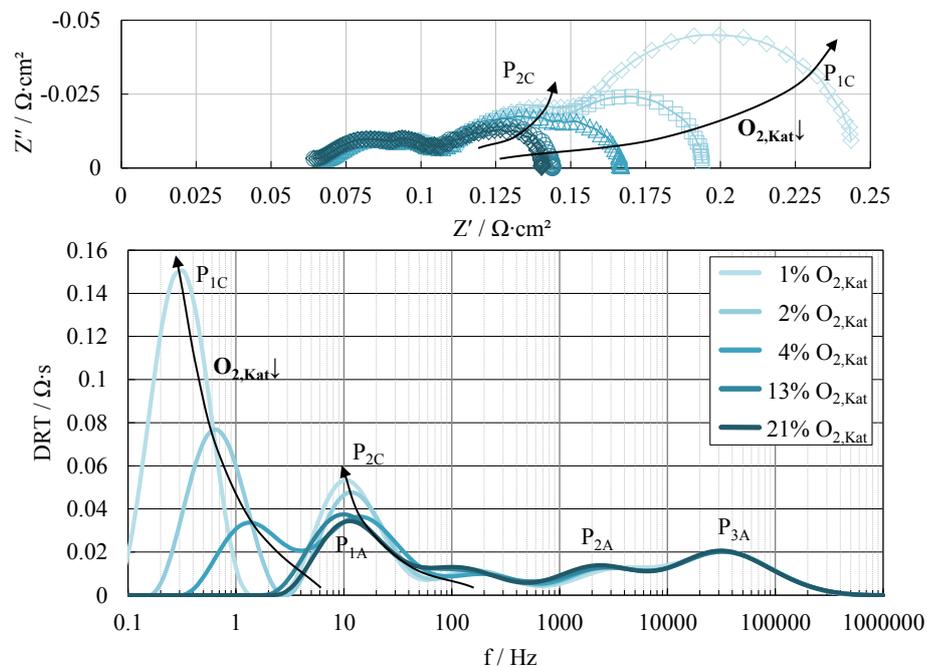


Bild 3.87: Gemessene Impedanzen und dazugehörige DRTs für eine variierende Sauerstoffkonzentrationen auf der Kathode.

Geringere Sauerstoffkonzentrationen verschlechtern die Ladungstransferreaktion an der Kathode, wodurch es zu einer Erhöhung der Verluste und somit zu einer Vergrößerung des korrespondierenden Peaks kommt. Zusätzlich verringert sich die Peakfrequenz (Wandern des Peaks zu niedrigeren Prozessen), da die Ladungstransferreaktion für geringe Sauerstoffkonzentration gehemmt wird und verlangsamt abläuft. Außerdem wächst für niedrige Frequenzen ein neuer Peak, der ebenfalls der Kathode zugeordnet werden kann.

3.8.5 Vollständiges elektrochemisches Ersatzschaltbild

Basierend auf einer systematischen Variation einer Vielzahl Betriebsparameter, können analog zum vorherigen Abschnitt sämtliche, in der Impedanzmessung erfassten Verlustprozesse gemäß ihrer Abhängigkeiten eindeutig den jeweiligen physikalischen und elektrochemischen Prozessen zugeordnet werden. In Kapitel 2.3 wurden die wichtigsten Ersatz-Schaltelemente für die elektrochemische Modellierung eines elektrochemischen Systems vorgestellt. In Abbildung 3.88 sind jedem in der SOFC ablaufenden Verlustprozess die entsprechenden Ersatz-Schaltelemente zugeordnet.

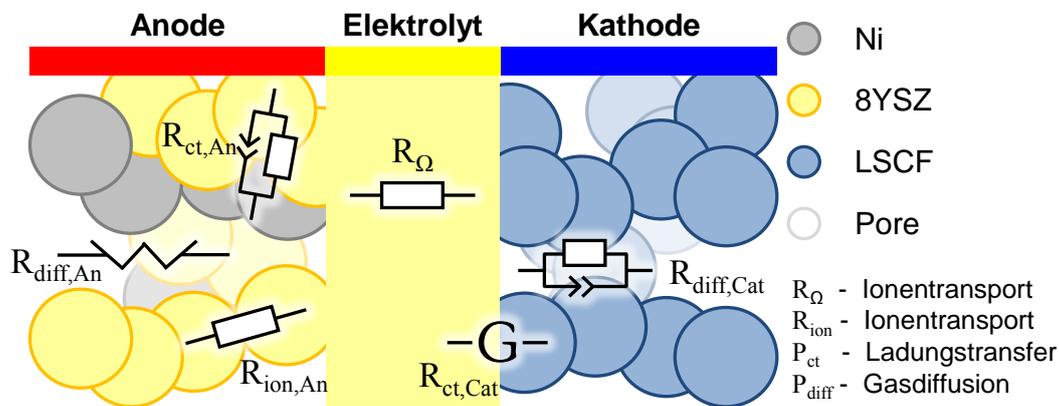


Bild 3.88: Schema einer anodengestützten SOFC und der dazugehörigen Ersatzschaltbilddemente.

Das komplette elektrochemische Ersatzschaltbild, das mit den hier vorgestellten Methoden entwickelt werden konnte, ist in Abbildung 3.89 dargestellt. Es setzt sich zusammen aus (i) einem ohmschen Widerstand, (ii) zwei in Serie geschalteten RQ-Elementen, (iii) einem Gerischer Element, (iv) einem Warburg Element und (v) einem weiteren RQ-Element. Der ohmsche Widerstand beschreibt dabei die Verluste durch den Ionen-Transport im Elektrolyten. In porösen Cermet-Anoden koppelt die Ladungstransferreaktion an der Dreiphasengrenze den verlustbehafteten Ionen-Transport in der keramischen Phase (Elektrolytmaterial) und den Gasttransport in der Gasphase (Porenraum) zur Reaktionszone. Diese gekoppelte Ladungstransferreaktion kann durch zwei seriell geschaltete RQ-Elemente beschrieben werden. Die Ladungstransferreaktion einer mischleitenden Kathode (LSCF) wird mit einem sogenannten Gerischer Element beschrieben, auf das im Rahmen dieser Vorlesung nicht weiter eingegangen wird. Die Gasdiffusion im Anodensubstrat wird mit Hilfe des Warburg Elements modelliert. Die nur bei geringen Sauerstoffpartialdrücken ($< 0.21 \text{ atm}$) auftretende Gasdiffusion in der Kathode wird bei Verwendung eines Gerischer Elements für die Ladungstransferreaktion mit einem RQ-Element anstatt, wie an der Anode, mit einem Warburg Element modelliert.

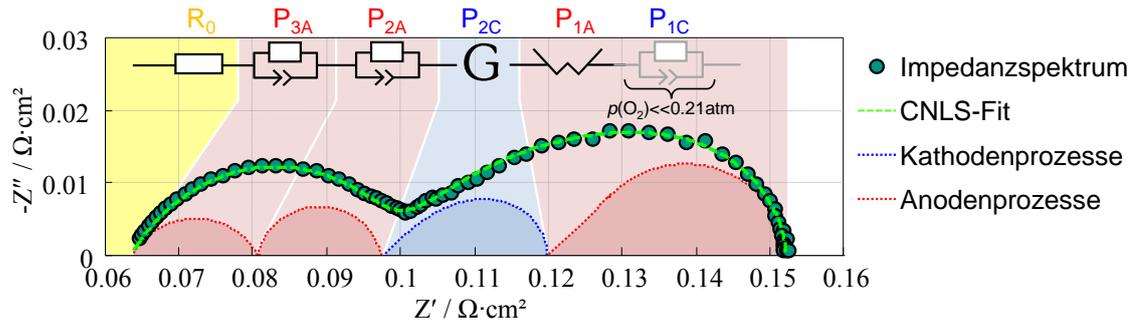


Bild 3.89: Impedanzkurve einer SOFC mit dazugehörigem vollständigen Ersatzschaltbild.

Durch Auswertung von Impedanzspektren mit einem solchen physikalisch motiviertem Ersatzschaltbild ermöglicht die gezielte Optimierung der Zelle hinsichtlich der auftretenden Verlustprozesse. Sind die Zusammenhänge zwischen den Verlustprozessen und der Mikrostruktur der Zelle einmal bekannt, d.h. man kennt beispielsweise den Zusammenhang zwischen der Dichte der Dreiphasenpunkte an den Grenzfläche Elektrode/Elektrolyt und dem Durchtrittswiderstand der Elektrode oder den Zusammenhang zwischen der Porosität und der Gasdiffusion in den Elektroden, können Impedanzmessungen auch bei der Qualitätssicherung von Standardzellen für SOFC-Stacks eingesetzt werden.

4 Batterien

4.1 Geschichte und Entwicklung von Batterien

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

Durchschnittliche CO₂-Emissionen der neu zugelassenen Pkw in Deutschland von 1998 bis 2015 (in Gramm CO₂ je Kilometer)

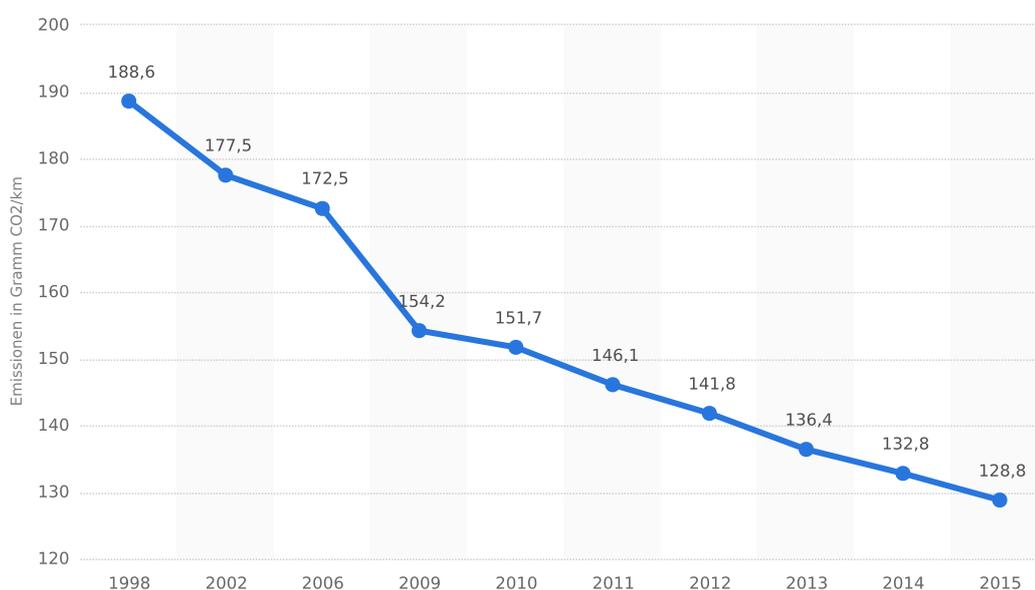


Bild 4.1: *durchschnittlicher CO₂-Ausstoß bei Neuwagen von 1998 - 2015 [10]*

Seit 1998 konnte der durchschnittliche CO₂-Ausstoß der Neuwagen-Flotte durch eine kontinuierliche Weiterentwicklung von Verbrennungsmotoren deutlich verringert werden (siehe Abb. 4.1). 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 wurde bis zum Jahr 2015 schrittweise für einen immer größer werdenden Teil aller PKW gelten, bis 2015 müssen alle Neuwagen den Grenzwert einhalten [11]. 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, denn Elektroautos sind nur so sauber wie der Strom mit dem sie fahren. Legt man den deutschen Energiemix 2015 zugrunde, dann fallen

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 4.2: Europäische Abgasgrenzwerte für neue PKWs [12]

schon jetzt die Treibhausgasemissionen eines batterieelektrischen Fahrzeugs (~90 gCO₂/km) geringer aus als bei vergleichbaren Fahrzeugen mit Verbrennungsmotoren (~120 gCO₂/km) [19]. Auch für die restlichen Emissionen gelten für Neuwagen von Jahr zu Jahr strengere Richtlinien, die eine Senkung des Verbrauchs und eine aufwändigere Abgasreinigung nötig machen (siehe Abbildung 4.2).

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 1979 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 Sektor Elektromobilität ein wichtiger Wirtschaftsfaktor und Wachstumstreiber gesehen [13], 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 [14]. Im Zuge dieses internationalen Wettbewerbs ist auch die Forderung der deutschen Bundesregie-

rung nach 1 Million Elektrofahrzeuge in Deutschland bis zum Jahr 2020 zu sehen [15]. Durch sie soll, zusätzlich zur Stärkung von Entwicklung und Produktion von Elektrofahrzeugen durch Forschungsförderung, auch ein entsprechender Markt für die entwickelten Produkte geschaffen werden.

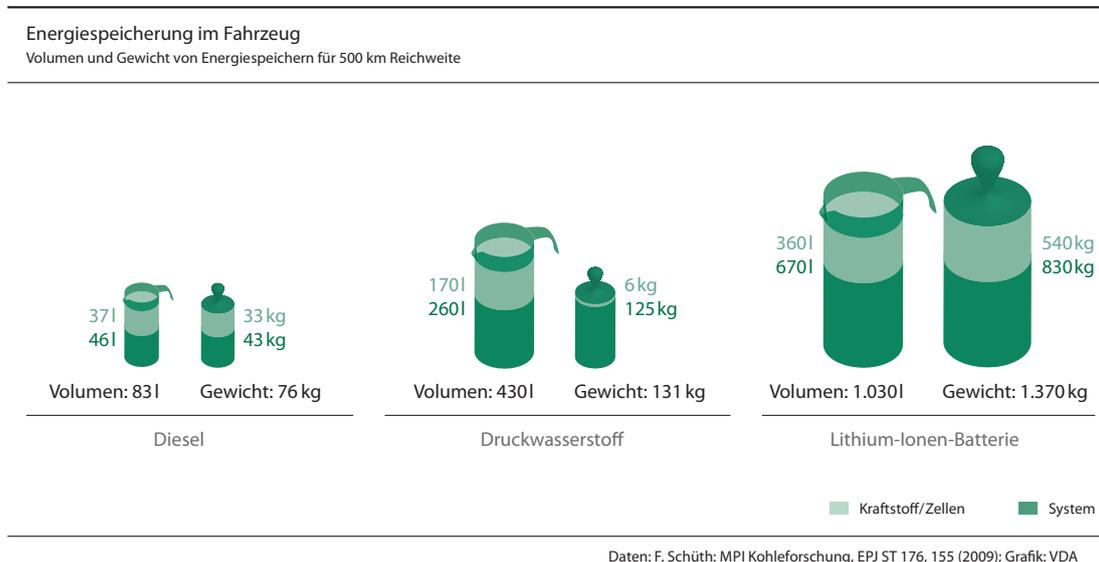


Bild 4.3: Entwicklung der Energiedichte verschiedener Energieträger [61]

Abbildung 4.3 zeigt den Vergleich der Energiedichten 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 4.4).

Zur Beurteilung der Eignung einer Batterietechnologie als Energiespeicher in Elektrofahrzeugen sind außerdem viele andere Faktoren wie die kalendarische und zyklische Lebensdauer, Selbstentladung oder Herstellungskosten entscheidend. In Abbildung 4.5 werden die heute verfügbaren Batterietechnologien unter diesen Gesichtspunkten verglichen. Als Anhaltspunkt für die Verbreitung dieser Systeme im heutigen Markt ist außerdem eine Schätzung des aktuellen Marktvolumens gegeben.

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.

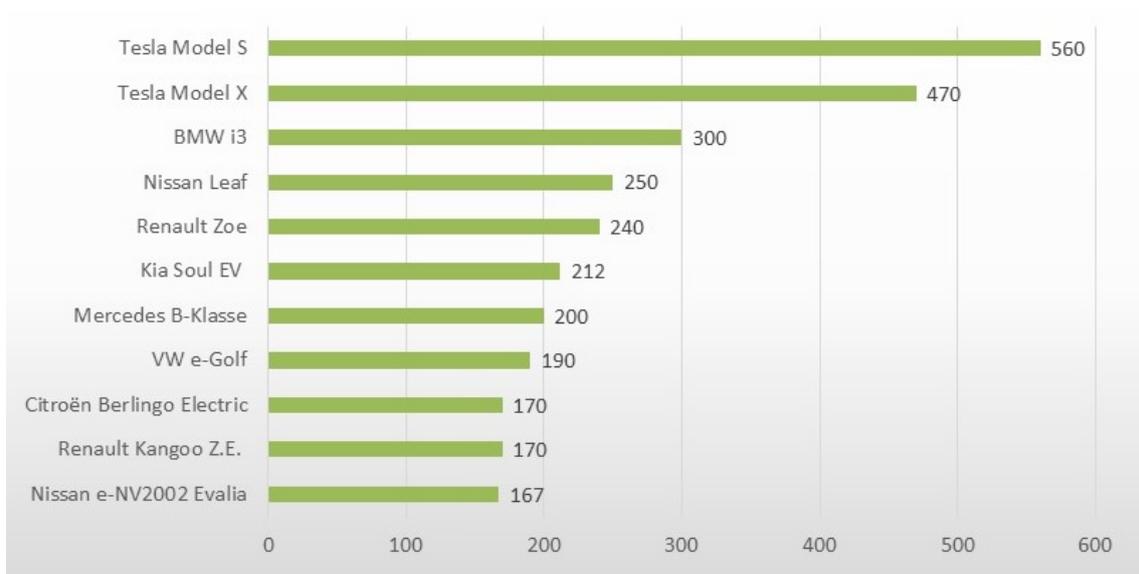


Bild 4.4: Maximale Reichweiten (Herstellerangaben) verschiedener aktuell erhältlicher Elektrofahrzeuge (Stand 2016) [18]

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
Selbstentladung	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 4.5: Technische und ökonomische Parameter von elektrochemischen Energiespeichern [56]

4.2 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.

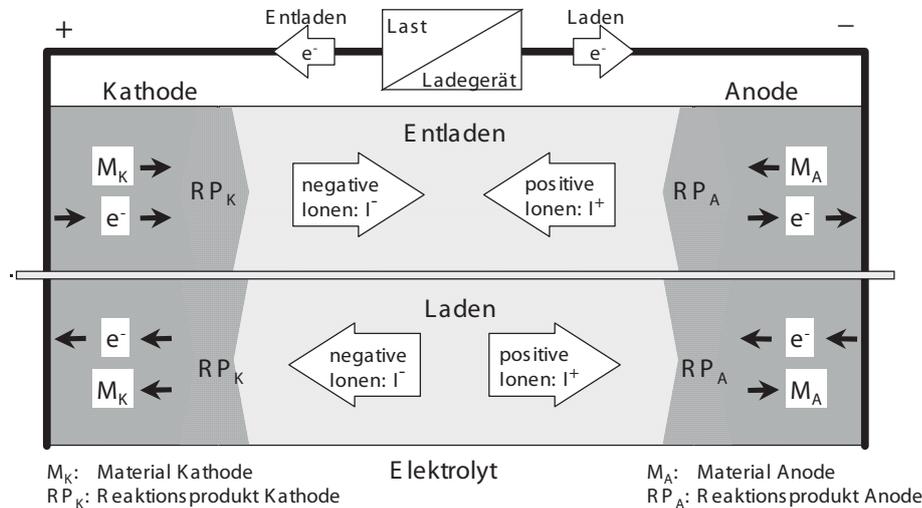


Bild 4.6: Aufbau und Funktionsprinzip einer Batterie

Der prinzipielle Aufbau und das Funktionsprinzip einer Batterie sind in Bild 4.6 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 4.2 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 4.1: 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>	Beta-Al ₂ 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. $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$
<i>Anodenmaterial</i>	Amorpher Kohlenstoff, Graphit (C ₆), LiTi ₅ O ₁₂ , Lithiummetall, Lithiumlegierungen
<i>Reaktion Kathode (E)</i>	z.B. $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$
<i>Kathodenmaterial</i>	LiCoO ₂ , LiFePO ₄ , LiMn ₂ O 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. $\text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2$

4.3 Grundlagen und wichtige Kenngrößen

4.3.1 Zell- und Arbeitsspannung

theoretische Zellspannung

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 theoretische 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.

praktische Arbeitsspannung

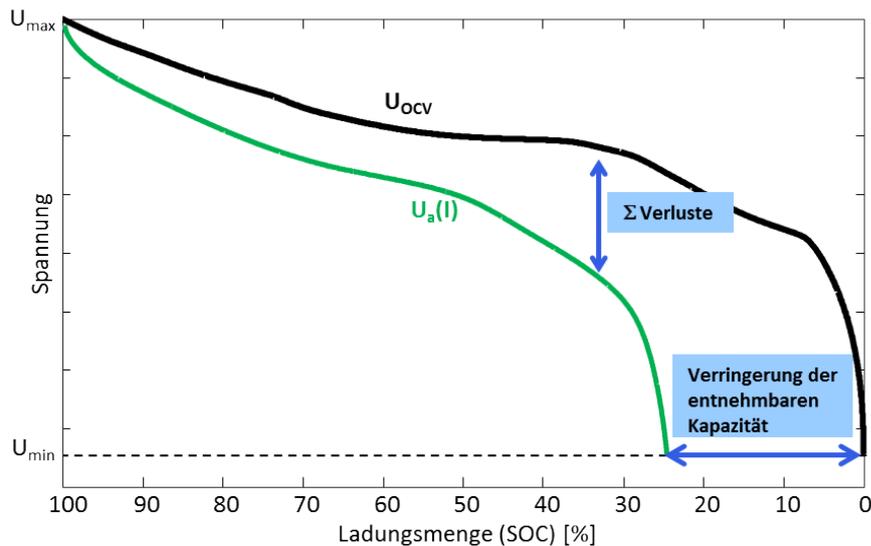
Die Arbeitsspannung U_A einer Batterie ergibt sich im Allgemeinen aus der Leerlaufspannung U_L , verringert um die bei Belastung auftretende Verlustspannung (Überspannung) U_Ω .

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

Die Verluste R_i setzen sich aus den Ohmschen-, Polarisations- und Diffusionsverlusten zusammen. Diese können dabei wie folgt als Innenwiderstand der Batterie zusammengefasst werden:

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

Der Innenwiderstand ist im Allgemeinen nichtlinear.

Bild 4.7: Leerlaufkennlinie (OCV) vs. Entladekennlinie (U_a)

In Abbildung 4.7 sind eine typische OCV- und eine Entladekennlinie einer Lithium-Ionen Zelle dargestellt. Mit abnehmenden Ladezustand (entnommene Kapazität) sinkt die Leerlaufspannung (U_{OCV}) und damit auch die Betriebsspannung (U_a). Bei Belastung führen die Überspannungen bedingt durch die Verluste zusätzlich zu einer Verringerung der Zellspannung. Bei höheren Entladeströmen werden die Verluste größer und führen somit zu einer stärkeren Verringerung der Zellspannung. Hierbei sinkt auch die entnehmbare Kapazität.

4.3.2 Wärmeentwicklung

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

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

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.

4.3.3 Kapazität

Die Nennkapazität ist die Ladungsmenge, die einer voll geladenen Batterie unter Nennbedingungen (Nennstrom I_N , Nenntemperatur T_N und Nennladeprotokoll) mindestens entnommen werden kann. Die tatsächlich entnehmbare Kapazität kann von der Nennkapazität beträchtlich abweichen, abhängig von der Vorgeschichte, der Temperatur, dem Entladestrom und dem Batteriealter.

4.3.4 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 obere und 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.

4.3.5 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 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.

4.3.6 Energie- / Leistungsdichte

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

$$w_{th,M} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{M_{mol}} \quad w_{th,V} = \frac{n \cdot F \cdot U_{th}}{V_{mol}} \quad (4.1)$$

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:

$$w_{pr,M} = \frac{\text{entnehmbare elektr. Energie}}{\text{Gewicht der Batterie}} \quad w_{pr,V} = \frac{\text{entnehmbare elektr. Energie}}{\text{Volumen der Batterie}} \quad (4.2)$$

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 4.3 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 eine Vergleichbarkeit der Spezifikationen zu erhalten. Außerdem wird in Gleichung 4.3 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.

$$p_m = \frac{1}{m_{Batt}\tau} \int_0^\tau U(t) \cdot I_{DC} dt = \frac{1}{m_{Batt}} \bar{U} \cdot I_{DC} \quad (4.3)$$

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.

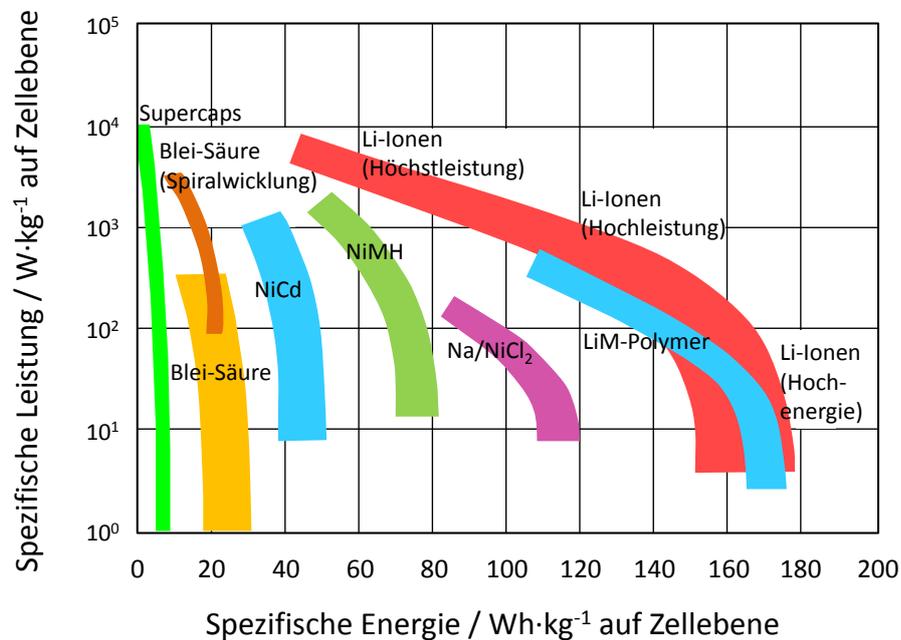


Bild 4.8: Vergleich der Energie-/Leistungsdichten der verschiedenen Batterie-Technologien. Die Leistungswerte beziehen sich auf die Zellebene [56].

4.4 Batterietypen

4.4.1 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 4.8 (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 4.2: Blei-Batterie

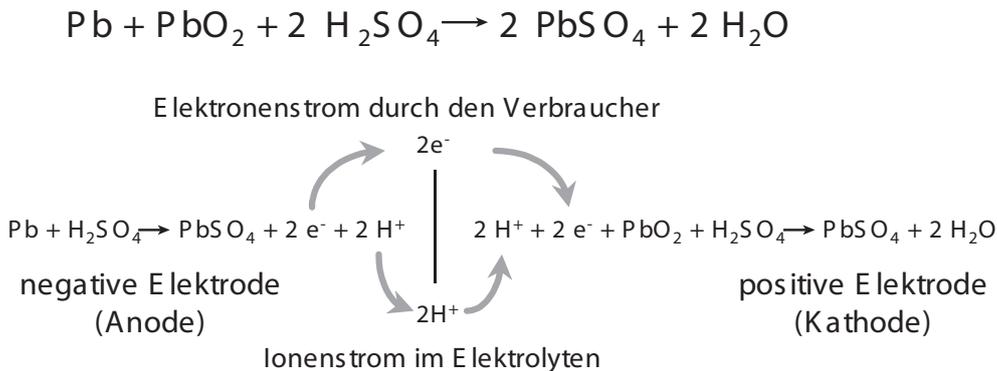


Bild 4.9: Entladereaktion der Blei-Batterie [47]

Die in der Blei-Batterie auftretende Zellreaktion, die sich aus Kathoden- und Anodenreaktion zusammensetzt, und die Materialien für Elektroden und Elektrolyt sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt. Bei der Entladung laufen folgende Reaktionen ab (Abbildung 4.9): der anodische Oxidationsvorgang $\text{Pb} \rightarrow \text{PbSO}_4$ und der kathodische Reduktionsvorgang $\text{PbO}_2 \rightarrow \text{PbSO}_4$. Bei

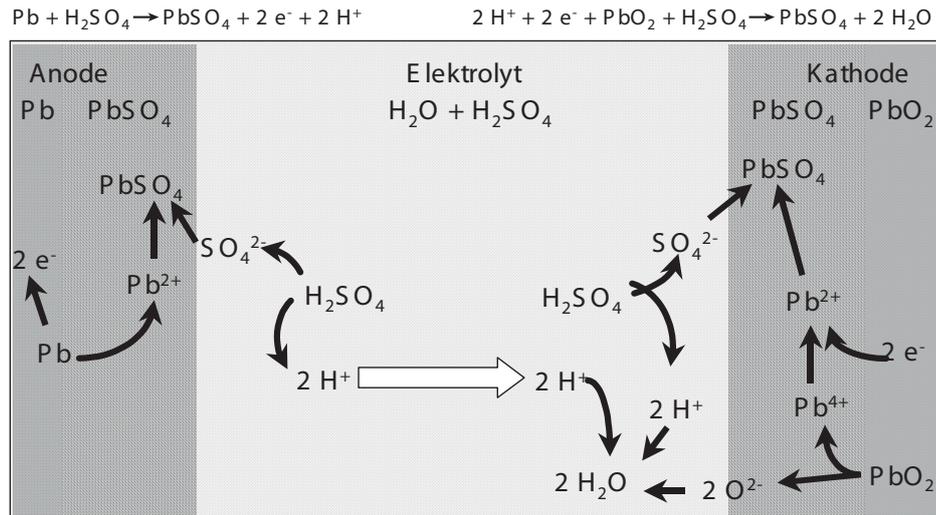


Bild 4.10: Ablauf der Entladereaktion bei der Blei-Batterie

der Entladung wird Schwefelsäure H_2SO_4 verbraucht, ihre Konzentration nimmt ab, und an 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 4.10 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 4.11)

In Tabelle 4.3 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 4.3 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 Entla-

Reaktionsgleichung: $\text{Pb} + \text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Thermodynamische Daten (bei 25 °C) 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: $E_0 = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{372 \text{ kJ}}{2 \cdot 96500 \text{ As}} = 1,928 \text{ V}$
pro Gewichtseinheit speicherbare Energiemenge Gewicht der Ausgangsstoffe pro Formelumsatz: $(207,2 + 239,2 + 2 \cdot 97,00 + 2 \cdot 1,008) \text{ g/mol} = 642,4 \text{ g/mol}$ umgesetzte Elektrizitätsmenge: $2 \cdot 96500 \text{ As} = 2 \cdot 26,8 \text{ Ah} = 53,6 \text{ Ah}$ speicherbare Energiemenge: $w_{th,M} = \frac{53,61 \text{ Ah} \cdot 1,928 \text{ V}}{0,6424 \text{ kg}} = 160,9 \text{ Wh/kg}$
reversibler Wärmeeffekt $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ $T\Delta S = 11,6 \text{ kJ/mol}$ ($T = 293 \text{ K}$) $\frac{T\Delta S}{\Delta G} = -3,11 \%$ beim Entladen wird Wärme aufgenommen beim Laden wird Wärme abgegeben

Tabelle 4.3: Zellreaktion und Gleichgewichtsdaten für die Blei-Batterie [47]

dung die ausreichend schnelle Nachlieferung der Ionen. Die Diffusionsgeschwindigkeit von 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 4.12 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.

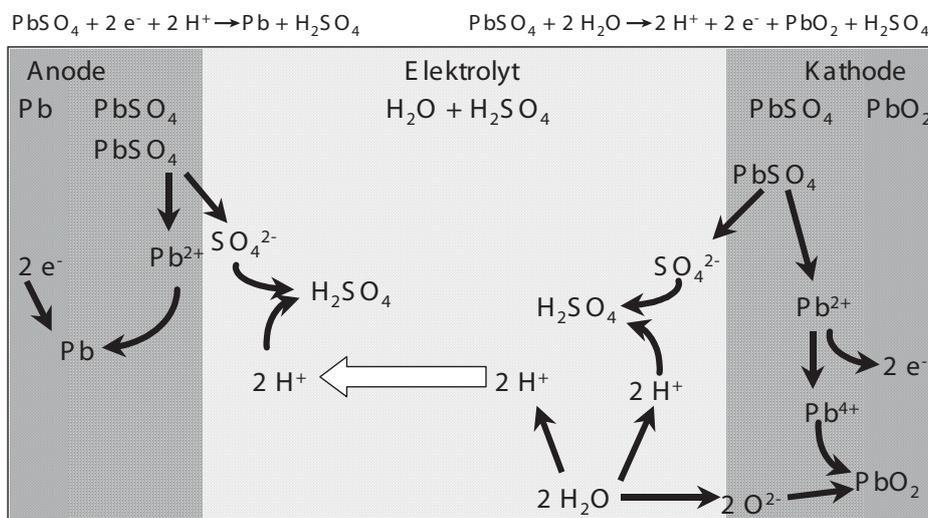


Bild 4.11: Ablauf der Ladereaktion bei der Blei-Batterie

Die Wärmeentwicklung der Batterie setzt sich zusammen aus Joulescher Wärme und reversibler 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 4.13), 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 4.14 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 passi-

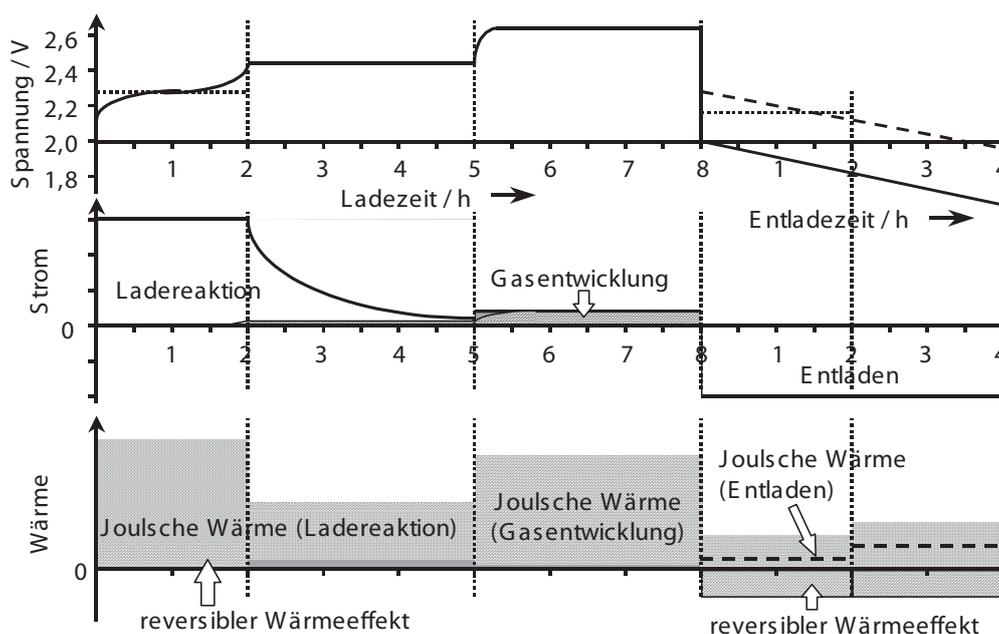


Bild 4.12: Lade/Entlade-Zyklus einer Blei-Batterie [47]

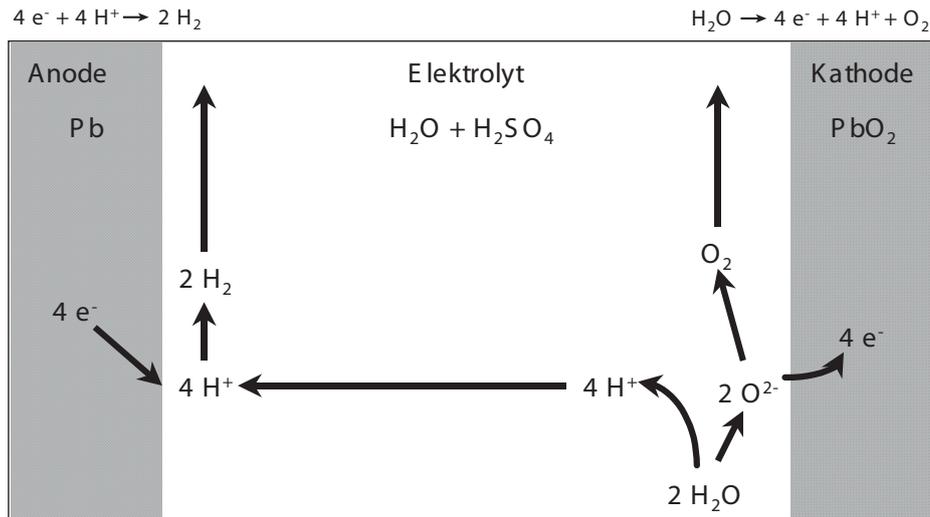


Bild 4.13: Gasentwicklung in der Blei-Batterie

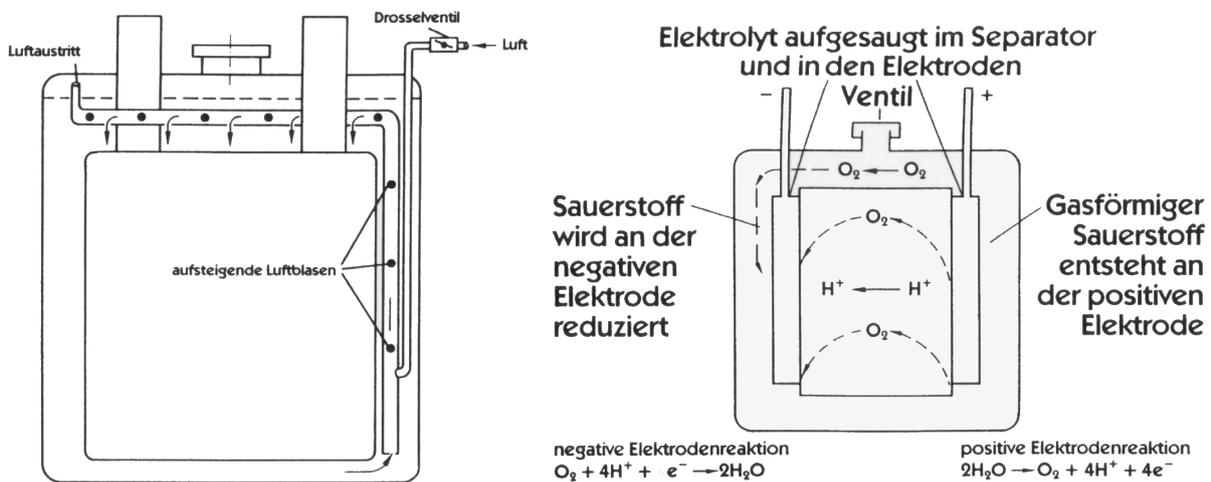
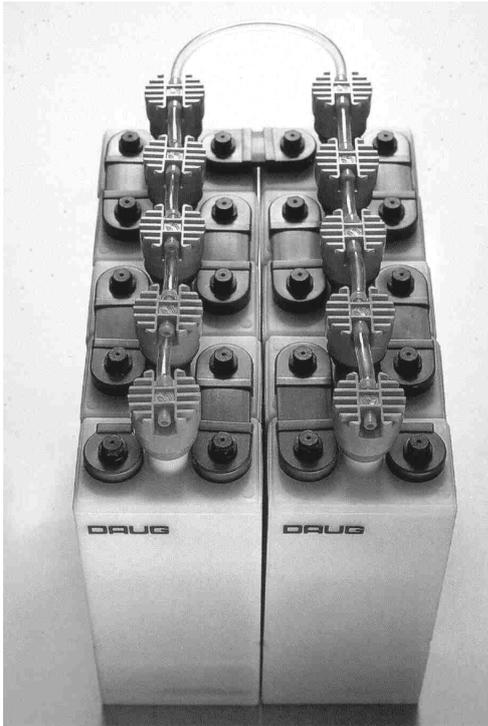


Bild 4.14: Maßnahmen gegen Säureschichtung, links: Säure-Umwälzpumpe, rechts: Festlegung des Elektrolyten [47]

ve Komponenten und nach dem zuverlässigsten Batteriemangement-System noch nicht abgeschlossen. Die Gewichtsreduktion, Erhöhung der Leistungsfähigkeit und Erhöhung der Zyklenfestigkeit stehen dabei im Hinblick auf die steigenden Anforderungen im Vordergrund.

4.4.2 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 4.15 gegeben. Die theoretische Energiedichte beträgt 213 Wh/kg bei einer theoretisch erreichbaren Zellspannung von 1,3 V [54]. Die Nickel-Cadmium-Batterie hat heute nur noch eine geringe technische Bedeutung. Eine um-



Reaktionsgleichung:

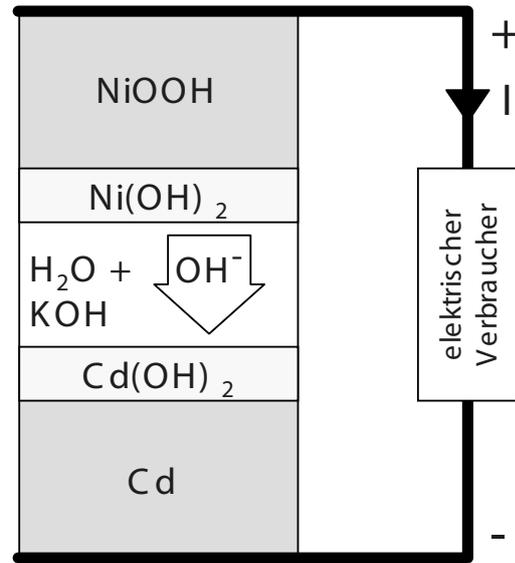
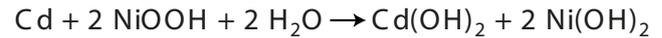
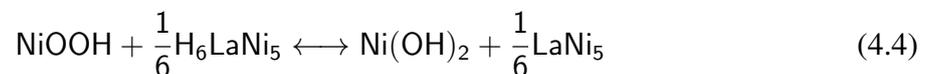


Bild 4.15: Nickel-Cadmium-Batterie, Quelle: Daimler Benz

weltfreundliche Weiterentwicklung dieses Batterietyps ist die Nickel-Metall-Hydrid-Batterie.

4.4.3 Nickel-Metall Hydrid (NiMH)

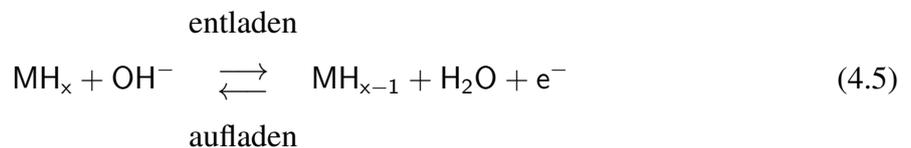


Dieses bei Raumtemperatur arbeitende, gasdichte System besitzt eine theoretische Energiedichte von 215-230 Wh/kg und eine Zellspannung von etwa 1,32 V [54].

Durch die Einführung einer wasserstoffspeichernden Legierung – z.B. der LaNi_5 -Typ – kann das toxische Cadmium ersetzt werden, gleichzeitig wird die massenspezifische 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 H₂-Absorptionskapazität
- hohe H₂-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.

4.4.4 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 Wh/kg = 388,98 kJ/mol, mittlere Betriebstemperatur 340 °C).

Ein Festelektrolyt aus β - bzw. β'' -Al₂O₃, 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 Na₂S₃. 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 _x S _y
• Elektronenleitend (Kathode und Anode)	+	-	-
• Na ⁺ -ionenleitend (Reaktionsprodukte)		+	+

Tabelle 4.4: 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 4.5), die hohe Betriebstemperatur ermöglicht eine ausreichende Ionenleitfähigkeit im Festelektrolyt und vermindert Polarisationsverluste an den Grenzflächen

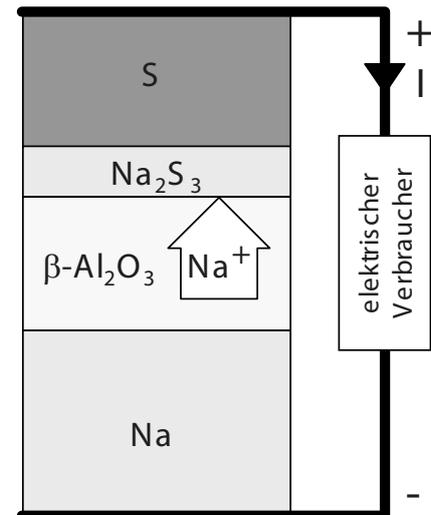
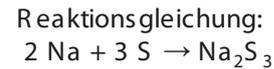


Bild 4.16: Natrium/Schwefel-Batterie, Quelle: Daimler

der Reaktionspartner. Die Anforderungen an Elektrolyt und Elektroden bzw. deren elektrische Eigenschaften sind in Tabelle 4.4 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 4.17 ist die Zellspannung als Funktion des Ladezustandes der Na/S-Batterie 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 4.18). 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 4.18 ersichtlich, ist eine Verbindung

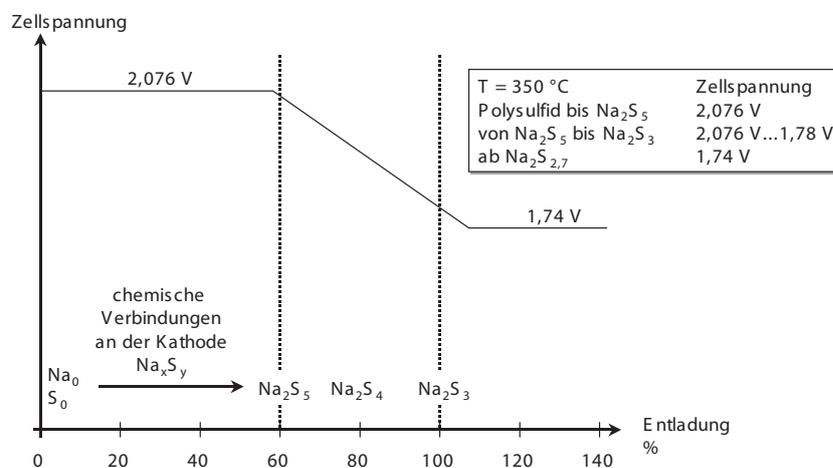


Bild 4.17: Zellspannung als Funktion des Ladezustandes [49]

	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	2,07	rhomboedrisch	112,8	444,6
		1,96	monoklin	119,0	
		1,92	amorph	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 4.5: Na/S-Batterie, Materialdaten Elektroden

„Na₂S₃“ nicht existent; dieser Punkt ist als 100-prozentige Entladung der Batterie anzusehen. Bei weiterer Entladung geht der Schwefelgehalt bis auf das minimale Verhältnis Na₂S_{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 Na₂S₂, diese Kristallisation kann den Zellaufbau beschädigen (siehe Kapitel Technische Umsetzung). In der Praxis wird die Zelle daher nur bis 1,87 V entladen (Tiefentladungsreserve).

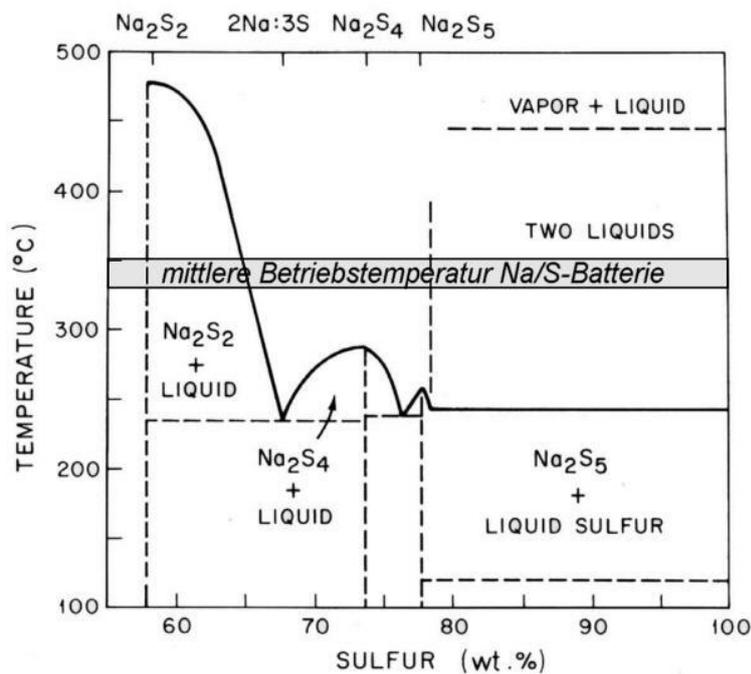


Bild 4.18: Phasendiagramm Natrium-Schwefel [50]

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 4.19 ist die Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte über der reziproken Temperatur aufgetragen. Die Leitfähigkeit von β - Al_2O_3 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).

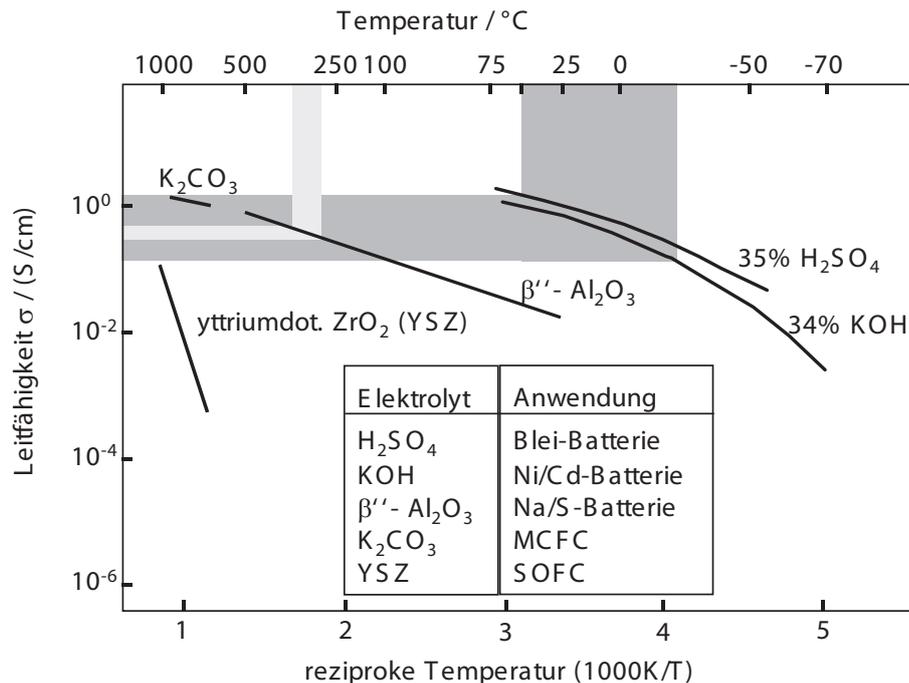


Bild 4.19: Leitfähigkeit verschiedener Elektrolyte [47]

In der thermodynamisch stabilen Phase α - Al_2O_3 (elektrisch isolierend) bilden die O^{2-} -Ionen ein hexagonal dichtgepacktes Teilgitter, die kleineren Al^{3+} -Kationen besetzen zwei Drittel der oktaedrischen Lücken (Abbildung 4.20).

Das β - bzw. β'' - Al_2O_3 ist kein reines Al_2O_3 , sondern enthält bestimmte Mengen an Alkalioxi- den (z.B. Na_2O , Li_2O , K_2O). Abbildung 4.21 zeigt die Struktur des β'' - Al_2O_3 , etwa der Formel $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ entsprechend. Die Stapelfolge im α - Al_2O_3 wird periodisch unterbrochen durch Zwischenebenen, in die Na_2O eingelagert ist. Die Fehlordnung der Metallionen in diesen Schichten ist die Ursache für die Ionenleitfähigkeit von β - bzw. β'' - Al_2O_3 . Der Unterschied zwischen β - und β'' - Al_2O_3 besteht in der geometrischen Anordnung der einzelnen β - Al_2O_3 -Ebenen zueinander und soll hier nicht näher erläutert werden.

Das Produkt von gemessener elektrischer Leitfähigkeit und Temperatur ist in Abbildung 4.20 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.

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

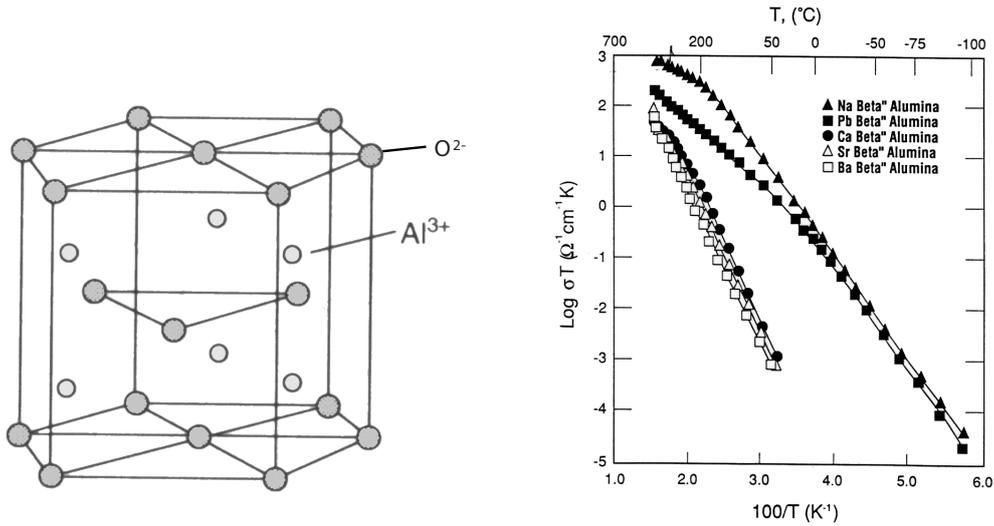
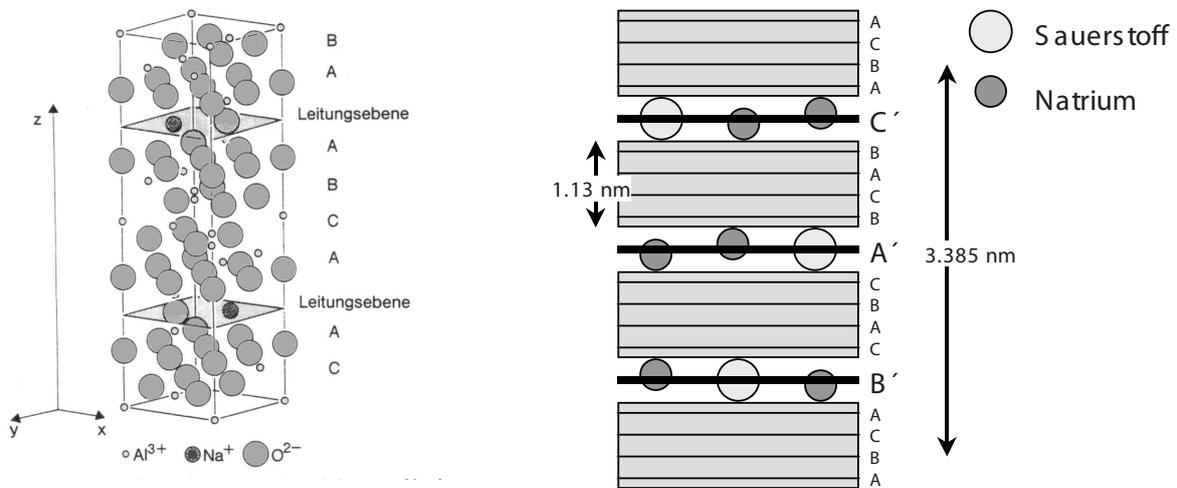


Bild 4.20: links: Struktur von α -Aluminiumoxid [51]. rechts: Ionenleitfähigkeit verschiedener β'' -Aluminiumoxide [52]

Maximalwerte werden in Einkristallen erreicht, wenn die Außenelektroden senkrecht zu den Leitungsebenen orientiert sind. Im polykristallinen Festelektrolyt aus β - bzw. β'' -Al₂O₃ ist die Größe der einkristallinen Bereiche und die Orientierung dieser Bereiche (Körner) zueinander von großer Bedeutung für die technisch realisierbare Ionenleitfähigkeit.



Na β'' - Al₂O₃ \cong Na₂O · Al₂O₃
 Allgemeine Formel: A₂O · n M₂O₃
 A: einwertige Kationen, z.B. Li⁺, Na⁺, K⁺
 M: dreiwertige Kationen, z.B. Al³⁺, Fe³⁺, Ga³⁺

A, B, C : dicht gepackte Sauerstoffebenen (α -Al₂O₃)
 A', B', C' : Leitungsebenen z.B. für Na⁺- Kationen

Bild 4.21: Idealierte Struktur von β'' -Al₂O₃ [49]

Technische Umsetzung und Betriebsverhalten

Eine Einzelzelle der Natrium/Schwefel-Batterie ist zylindrisch aufgebaut (Abbildung 4.22). Sie besteht aus den folgenden Elementen:

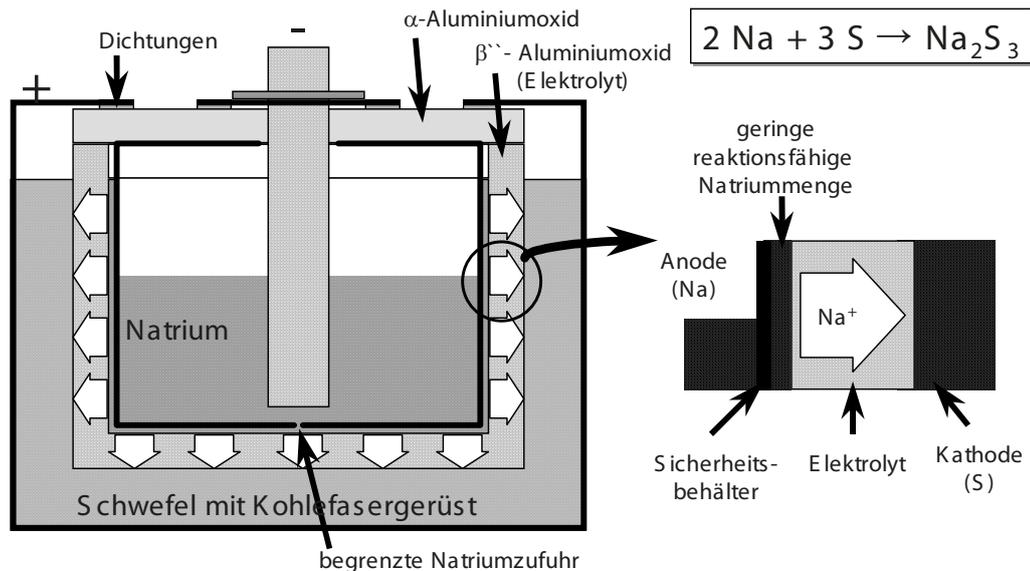


Bild 4.22: Funktion und Schema der Na/S-Batterie

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 Kohlefasergewebe*, das den Schwefel aufsaugt. So ist sichergestellt, dass keine zusammenhängenden, nichtleitenden Schwefelgebilde entstehen, die nicht an der Zellreaktion teilnehmen. Kühlt man die Zelle ab, dann bildet das Schwefel/Kohlefasergewebe einen extrem zähen Verbund, der sich bei $251,8^\circ\text{C}$ (Schmelzpunkt Na_2S_5) 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.

Die pro Zelle als Funktion der Entladezeit entnehmbare Energie in Wh zeigt Abbildung 4.23. 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.

Der Wirkungsgrad der Na/S-Batterie ist mit rund 90% sehr hoch. Dies liegt vor allem daran, dass der „Ladungsmengeneffizienzgrad“ knapp 1 erreicht und der Innenwiderstand relativ gering ist. Die anfallende Verlustwärme muss jedoch in Rechnung gezogen werden. Wegen der ex-

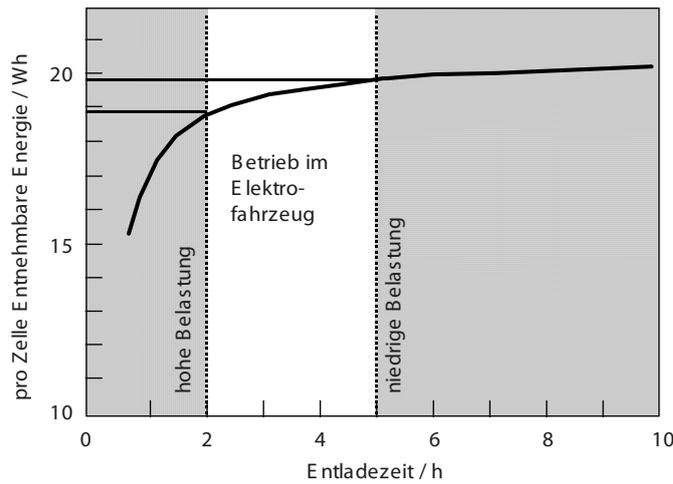


Bild 4.23: Entnehmbare Energie bei Konstantstromentladung [48]

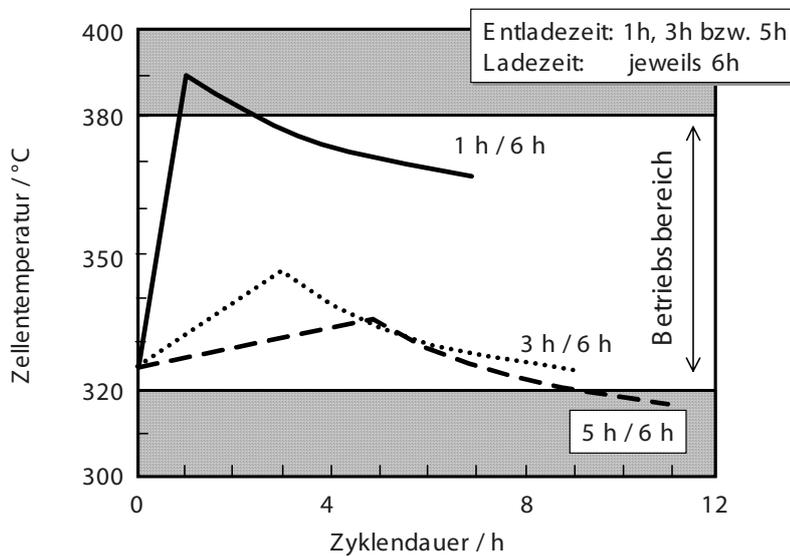


Bild 4.24: Temperaturverläufe ohne Heizung und Kühlung bei der Na/S-Batterie [47]

trem guten Wärmedämmung (Vakuumkapselung) beträgt die Abstrahlung maximal 10 W/kWh Speicherkapazität, so dass die Innentemperatur rasch zu hoch werden kann. Abbildung 4.24 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 (fünfstündig) 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 4.25). Dadurch sinkt der Gesamtwirkungsgrad des Systems ab.

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.

Problemereiche 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

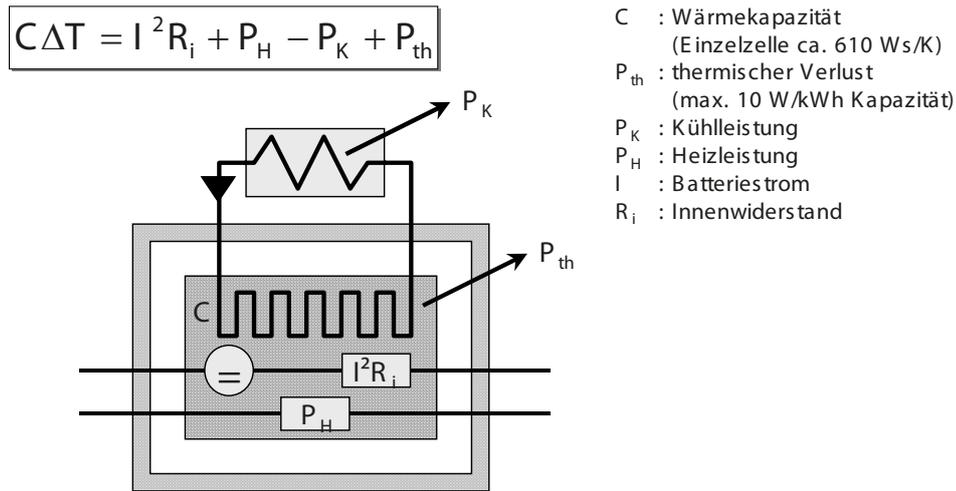


Bild 4.25: Na/S-Batterie, Wärmehaushalt [47]

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 4.6: Wiederverwertung verbrauchter Na/S-Batterien [47]

Vor- und Nachteile der Na/S-Batterie sind wie folgt zusammenzufassen [56]:

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.

4.4.5 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 4.26). Die zwei wesentlichen Nachteile der Na/S-Batterie – Empfindlichkeit gegen Überladung und Tiefentladung sowie die Zerstörung des Elektrolyten bei Abkühlung – sind bei dieser Werkstoffpaarung nicht mehr existent.



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

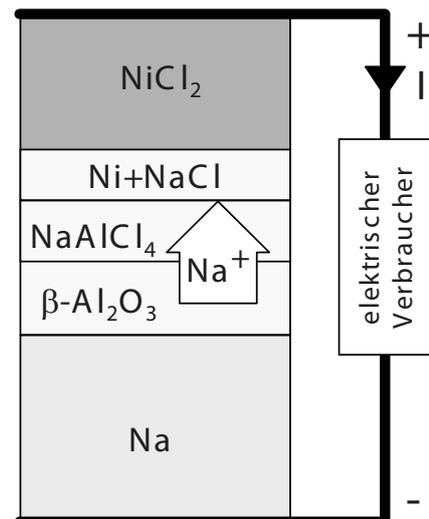


Bild 4.26: Funktionsprinzip der Natrium/Nickelchlorid-Batterie (rechts) und Blick in das Batteriegehäuse (links). Die becherförmigen Einzelzellen werden mit Laschen elektrisch verschaltet. Quelle: MES-Dea

Funktionsprinzip

Abbildung 4.27 zeigt das Funktionsprinzip und den mechanischen Aufbau einer Na/ NiCl_2 -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 NiCl_2 und Na sind in einem stabilen Stahlgehäuse eingeschlossen und durch den keramischen Festelektrolyten getrennt. Die positive aktive Masse ist NiCl_2 , das bei Betriebstemperatur zwischen 270 und 350 °C fest ist. Das NiCl_2 -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 NaAlCl_4 füllt den verbleibenden Raum zwischen dem NiCl_2 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 NiCl_2 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 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ verwendet. Der Festelektrolyt ist becherförmig mit einer Wandstärke von 1,2 mm ausgeführt.

Die NiCl_2 -Elektrode wird wie folgt hergestellt: Aus NaCl und Ni wird ein Granulat aus porösen 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 thermodyna-

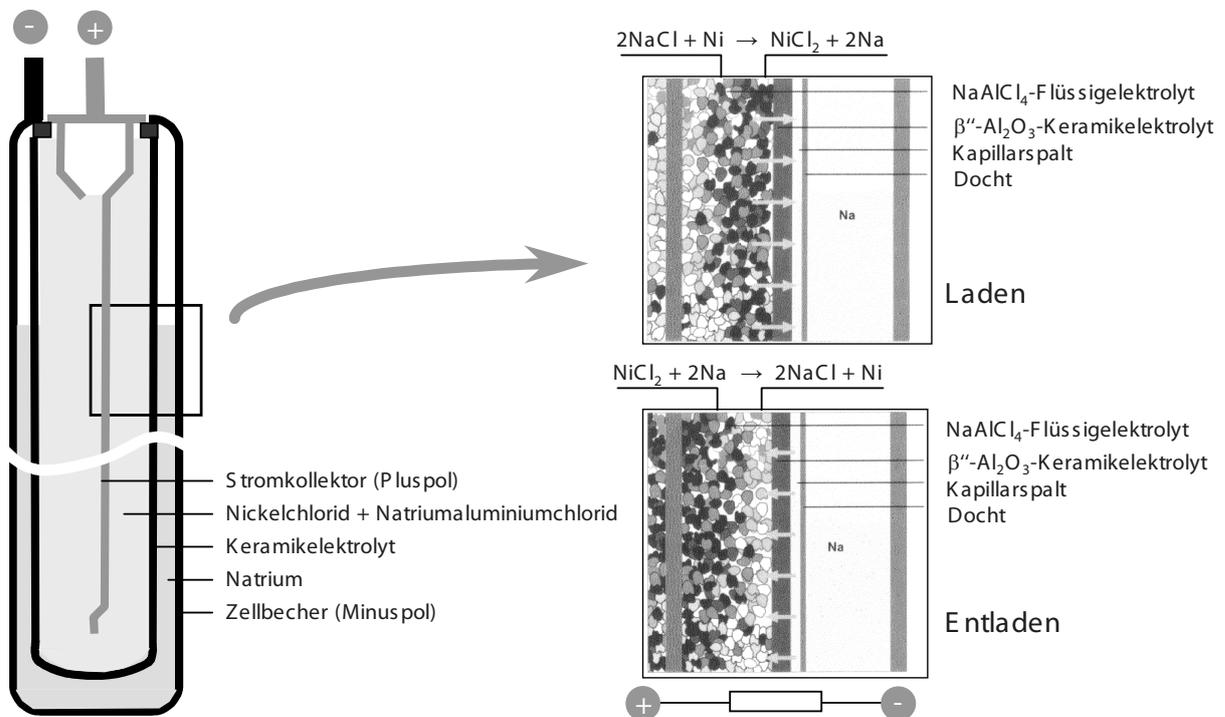


Bild 4.27: Funktionsprinzip und mechanischer Aufbau der Natrium/Nickelchlorid-Batterie, Quelle: MES-Dea

	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 4.7: Materialdaten der Na/NiCl₂-Batterie

mischen 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/NiCl₂-Batterie eingesetzt werden, sind in Tabelle 4.7 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.

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 4.25). Im Gegensatz zur Na/S-Batterie kann die Na/NiCl₂-Batterie bei einer längeren Betriebspause völlig abgeschaltet und auf Umgebungstemperatur abgekühlt werden.

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 Innenwiderstands ergibt sich im Wesentlichen aus der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 4.20) des Festelektrolyten. Der Innenwiderstand nimmt mit steigender Temperatur um etwa 0,5 % / K ab.

Abbildung 4.28 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 Recht-

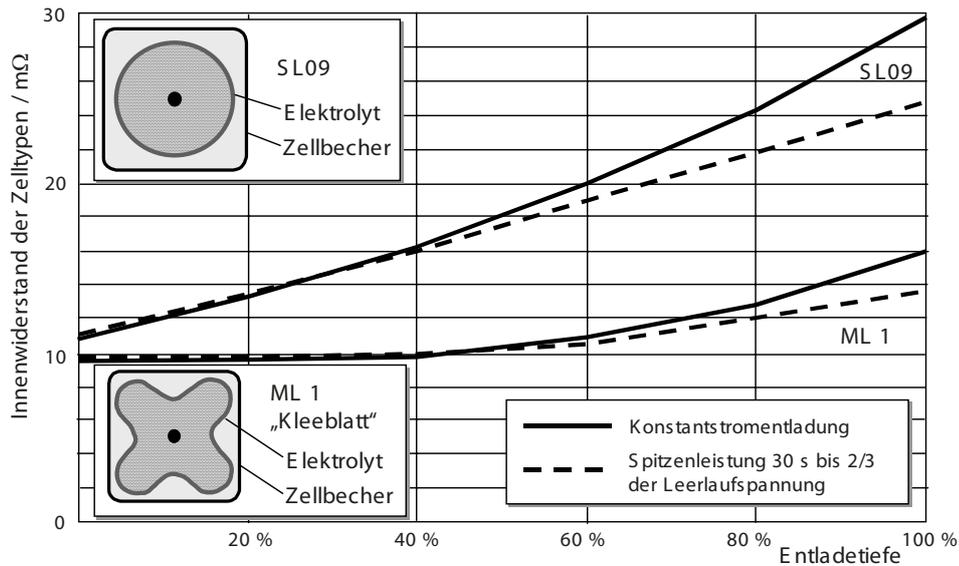


Bild 4.28: Typische Innenwiderstandskennlinien für Zebra-Zellen bei einer Entladung von 0 % auf 100 % und einem Temperaturanstieg von 295 °C auf 350 °C, Absenkung des Innenwiderstands durch veränderte Form des Elektrolyten (Schnittbilder), Quelle: MES-Dea



Bild 4.29: Fertigung der Zebra-Batterie: (von links) Kleeblatt-Elektrolyte, Aufbringen der Kapillarbleche, Zellbecher vor der Befüllung mit NaCl/Ni-Granulat, Quelle: MES-Dea

eckstromimpulses). 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 4.28 in den Schnittbildern (Aufsicht) dargestellt ist. Die Stromdichte durch den Elektrolyten sinkt bei gleichem Zellstrom

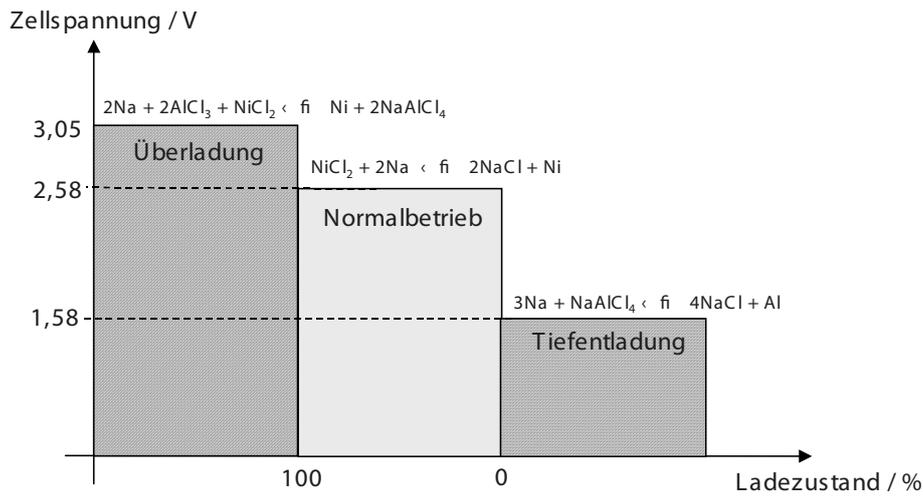


Bild 4.30: Zellspannung über dem Ladezustand, Quelle: MES-Dea

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 4.30 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 NiCl_2 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 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.

4.4.6 Lithium-Ionen Batterie

Die erste wiederaufladbare 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 4.31). Die Reaktionsgleichungen des an der Grenzfläche stattfindenden Einbaus lauten:

Kathodenreaktion



Anodenreaktion



Zellreaktion

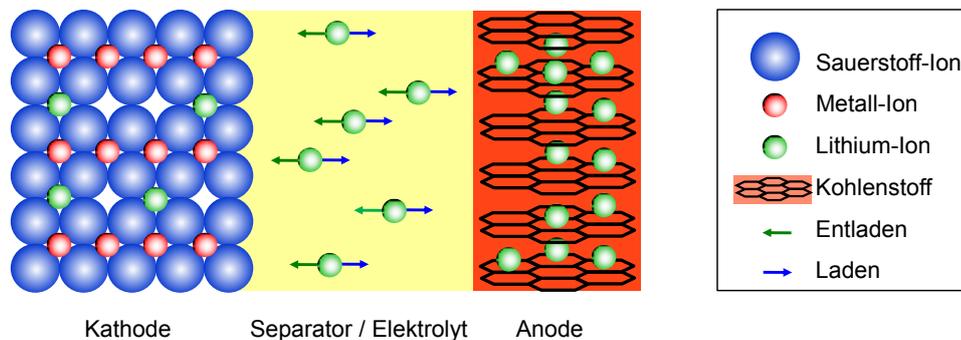
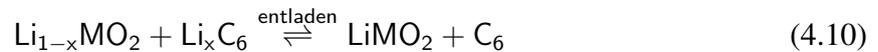


Bild 4.31: Funktionsprinzip einer Lithium-Ionen-Zelle, bestehend aus LiCoO_2 (Kathode) und Graphit (Anode).

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 Lithiumatoms aus der Anode: das neutrale Lithiumatom 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 4.32). 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 Solvathülle 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 Lithiumkation ebenfalls im Wirtsgitter verteilt werden, was wiederum durch einen Diffusionsprozess (Festkörperdiffusion, 1-, 2- oder 3-dimensionale Diffusionspfade) geschieht.

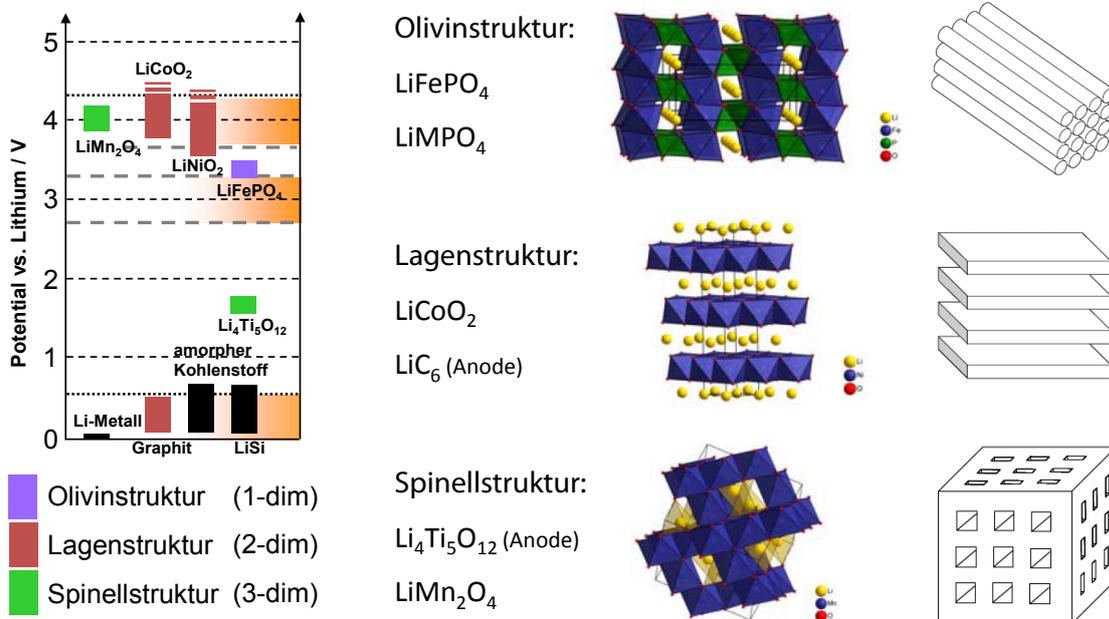


Bild 4.32: Spannungslagen verschiedener Anoden- und Kathodenmaterialien (links). Je nach Kristallstruktur können die Lithiumatome in eindimensionalen Kanälen, in Zwischengitterebenen oder dreidimensional durch das Material diffundieren.

Für den Aufbau von Lithium-Ionen Zellen gibt es eine Vielzahl von Aktivmaterialien für Anode und Kathode, die sich hinsichtlich der Einlagerung von Lithium ins Wirtsgitter unterscheiden (siehe Abbildung 4.32). Die verschiedenen Aktivmaterialien haben zudem ein unterschiedliches Potential, bei dem sie Lithium einlagern. Da die Leerlaufspannung einer Zelle wiederum von der Kombination der verwendeten Elektrodenmaterialien abhängt,

$$U_{\text{Zelle}} = \varphi_{\text{Kathode}} - \varphi_{\text{Anode}} \quad (4.11)$$

ist die Wahl der Elektrodenmaterialien ausschlaggebend für die Zellspannung.

Die Elektrodenmaterialien sollten folgende Kriterien erfüllen:

- De- und Interkalation von Lithium bei geringer Struktur- und Volumenänderung
- hohe elektronische und ionische Leitfähigkeit
- hohe spezifische Kapazität (hohe Speicherfähigkeit von Lithium)
- Betriebssicherheit bzw. Stabilität der einzelnen Komponenten untereinander
- hohe Zyklenzahl (Lebensdauer)

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% [54].

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.

Graphit (C_6 ; 2D Li-Transport):

Im Gegensatz zu amorphem Kohlenstoff kann kristalliner Kohlenstoff (Graphit) 1 Lithiumatom je C_6 einlagern und besitzt mit 372 mAh/g somit eine deutlich höhere theoretische Kapazität. Das Elektrodenpotential ändert sich abhängig von der Lithiumkonzentration zwischen 0,5 V und 0,05 V gegenüber Lithium.

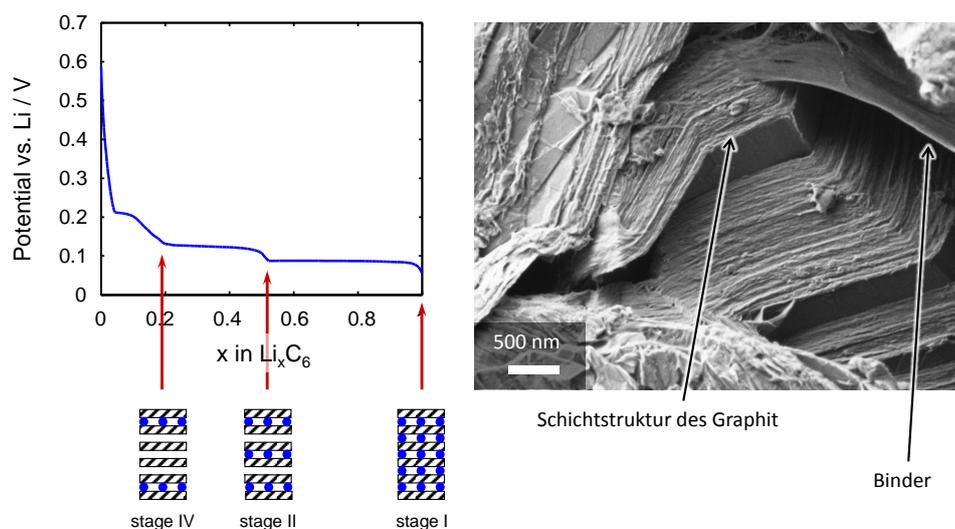


Bild 4.33: Potentialverlauf einer Graphit-Anode in Abhängigkeit von der Lithiumkonzentration. Während der Interkalation wird das Gitter nicht gleichmäßig gefüllt, was zu den beobachtbaren Plateaus führt (staging)

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 [54]. Graphit ist derzeit das Standardanodenmaterial.

Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$; 3D Li-Transport):

Beim Einsatz von Lithiumtitanat ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) bildet sich aufgrund der hohen Potentiallage keine SEI (Solid Elektrolyte Interphase) an der Oberfläche der Anode aus. Dadurch erhöht sich die Lebensdauer 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 gegenüber Lithium, was zu einer verringerten Zellspannung führt.

Lithium-Metall:

Wie bei den ersten Lithium-Ionen-Zellen wird auch heute wieder an der Verwendung von metallischem 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 [54]. 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. 4.4.6) durchstechen und somit Kurzschlüsse verursachen können. Die heutige Forschung konzentriert sich daher auf die Lösung dieser Sicherheitsprobleme durch die Verwendung anderer Elektrolyte.



Bild 4.34: 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 Phasenumwandlung. 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 4.35). 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 *miscibility gap* über fast den gesamten Konzentrationsbereich erstreckt.

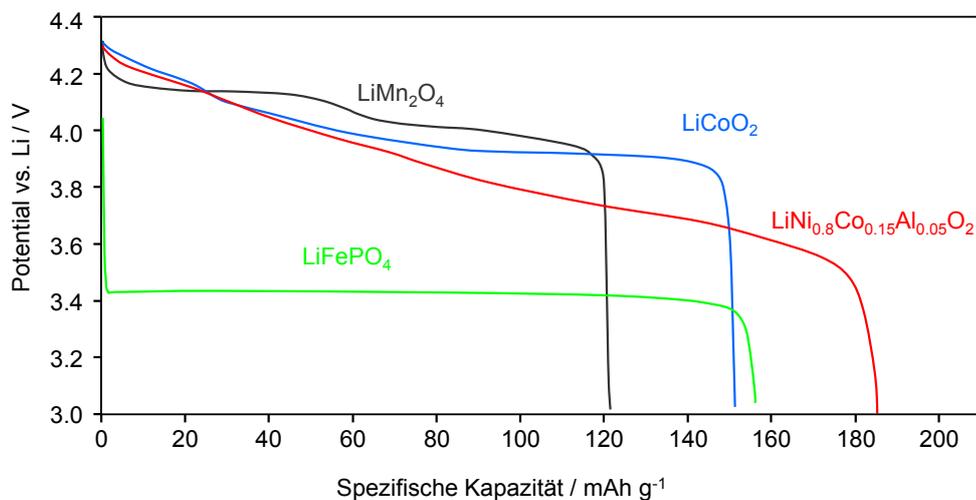


Bild 4.35: Potentialverlauf verschiedener Kathodenmaterialien in Abhängigkeit von der Lithium-Konzentration.

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 pulverförmige Aktivmaterial mit wenigen Gewichtsprozent Leitruß sowie einem Polymerbinder (z.B. PVDF) vermischt und als poröse Schicht auf einen Stromableiter aufgebracht.

In Abbildung 4.36 sind beispielhaft zwei Kathoden aus unterschiedlichen Aktivmaterialien zu

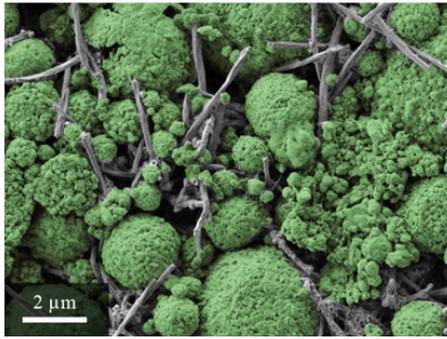
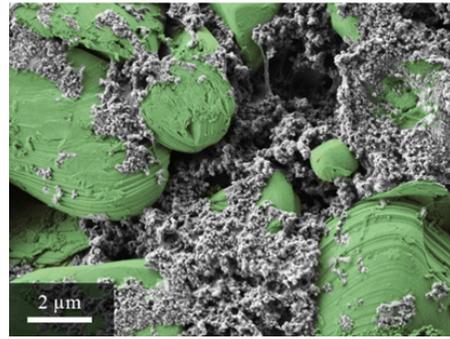
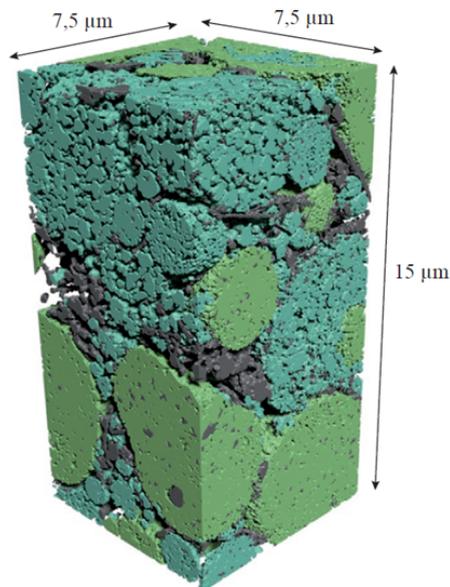
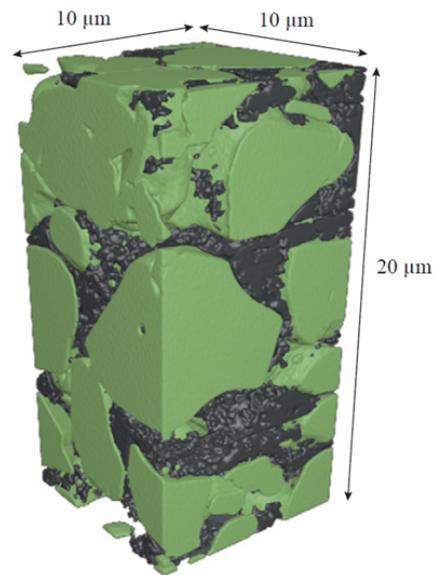
a) LiFePO_4 – Kathodeb) LiCoO_2 – Kathodec) LiFePO_4 – Kathoded) LiCoO_2 – Kathode

Bild 4.36: Vergleich der Mikrostruktur einer a) LFP-Kathode (LiFePO_4) und b) LCO-Kathode (LiCoO_2), sowie ihre jeweilige Mikrostrukturrekonstruktion c) und d). Dabei ist das Aktivmaterial jeweils in grün dargestellt, der Kohlenstoffzusatz in dunkelgrau.

sehen. Dass die beiden Kathoden gänzlich unterschiedliche Strukturen aufweisen, ist bereits aus den Oberflächenaufnahmen ersichtlich (Abbildung 4.36 a) und b)) und wird durch die dreidimensionale Darstellung der Rekonstruktionen noch deutlicher. Dabei setzt sich der Aufbau der LiFePO_4 -Kathode aus kleinen Primärpartikeln in porösen Sekundärpartikeln zusammen. Dieser Aufbau kommt in der 3D-Rekonstruktion (Abbildung 4.36 b)) noch besser zum Vorschein. Betrachtet man nun die Struktur der LiFePO_4 -Kathode, so fällt auf, dass die für den Elektrolyten zugängliche Oberfläche des Aktivmaterials im Vergleich zu der LiCoO_2 -Kathode eine für den Elektrolyten vergrößerte zugängliche Oberfläche aufweist, was den Übergang der Ionen vom Elektrolyt in das Aktivmaterial und umgekehrt erleichtert. Diese vergrößerte Oberfläche ist eine Folge der kleinen Primärpartikel, die im Inneren der Sekundärpartikel eine zusätzliche Möglichkeit zum Lithiumeinbau anbieten.

Die Kathoden weisen zusätzlich zum Binder mit dem Kohlenstoffzusatz noch einen weiteren, elektrochemisch nicht aktiven Bestandteil auf. Wie in den Oberflächenaufnahmen zu sehen ist, liegt der Leitruß in der LiCoO_2 -Kathode in Form feinkörniger Agglomerate zwischen den Partikeln vor. Dadurch wird ein Teil der Oberfläche der LiCoO_2 -Partikel für den Elektrolyten blockiert. Dies führt bei dieser Kathode zu einem zusätzlichen Oberflächenverlust. Bei der

LiFePO₄-Kathode besteht hingegen der Kohlenstoffzusatz zum einen aus einem Leitruß, der in den porösen Agglomeraten vorliegt, und zum anderen aus Kohlenstofffasern. Diese verknüpfen die Sekundärpartikel untereinander und bilden so eine leitfähige Kohlenstoffmatrix. Mit dieser Struktur kommt diese Kathode mit einem geringeren Volumenanteil des Kohlenstoffs aus als beispielsweise die hier gezeigte LiCoO₂-Kathode. Die Mischung aus zwei Sorten von Agglomeraten in der LiFePO₄-Kathode lässt darauf schließen, dass ein Typ eher für die Kapazität der Kathode verantwortlich ist, während der andere Typ das dynamische Verhalten verbessert. Da die dichten Agglomerate in dieser Kathode ungefähr dreiviertel des Aktivmaterials beinhalten ist davon auszugehen, dass diese auf eine hohe Kapazität optimiert sind. Die losen Agglomerate hingegen scheinen auf eine hohe Leistung optimiert zu sein.

Trotz des unterschiedlichen Materials werden bei den beiden Kathoden die unterschiedlichen Optimierungskriterien in der Mikrostruktur sichtbar. Während die LiFePO₄-Kathode auf guten Transport in den Poren sowie eine große Oberfläche optimiert ist, scheint bei der LiCoO₂-Kathode der Volumenanteil des Aktivmaterials an erster Stelle zu stehen.

Lithiumcobaltdioxid (LiCoO₂; 2D Li-Transport):

Lithium-Kobaltdioxid (LiCoO₂) 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 (LiMn₂O₄; 3D Li-Transport):

Lithiummanganspinell hat ein recht hohes mittleres Elektrodenpotential von 4,0 V, wobei die Entladekurve eine doppelte s-Form aufweist (siehe Abbildung 4.35). Die praktische Kapazität liegt bei ungefähr 120 mAh/g, wenn eine durch den Elektrolyten vorgegebene obere Spannungsgrenze von 4,2 V verwendet wird. Das LiMn₂O₄ ist auch bei höheren Potentialen noch stabil. Weitere Vorteile gegenüber LiCoO₂ sind der geringere Preis, ausreichende Vorkommen und Ungiftigkeit. Allerdings führen die Auslösung von Mangan aus dem Kristallgitter und Gitterumwandlungen bei tiefen Ladezuständen bei LiMn₂O₄ zu einer niedrigen Langzeitstabilität. Die negativen Eigenschaften werden deutlich abgeschwächt, wenn LiMn₂O₄ in einer Blendelektrode (Mischung mehrerer Aktivmaterialien) eingesetzt wird oder durch Substitution eines Teils des Mangans durch andere Elemente stabilisiert wird (siehe Abschnitt über LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂).

NMC (LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂; 2D Li-Transport):

Bei LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O₂, 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:

- LiCoO₂: hohe Kapazität
- LiNiO₂: gute Hochstromfähigkeit
- LiMn₂O₄: 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 (LiFePO₄; 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 4.32). LiFePO₄ 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 Entladecharakteristik, das Elektrodenpotential bleibt über einen weiten Li-Konzentrationsbereich konstant (siehe Abbildung 4.35). Grund hierfür ist die Koexistenz einer Li-reichen und einer Li-armen Phase (2-Phasen-Reaktion). Das große Plus von LiFePO₄ 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.

Blend-Kathoden:

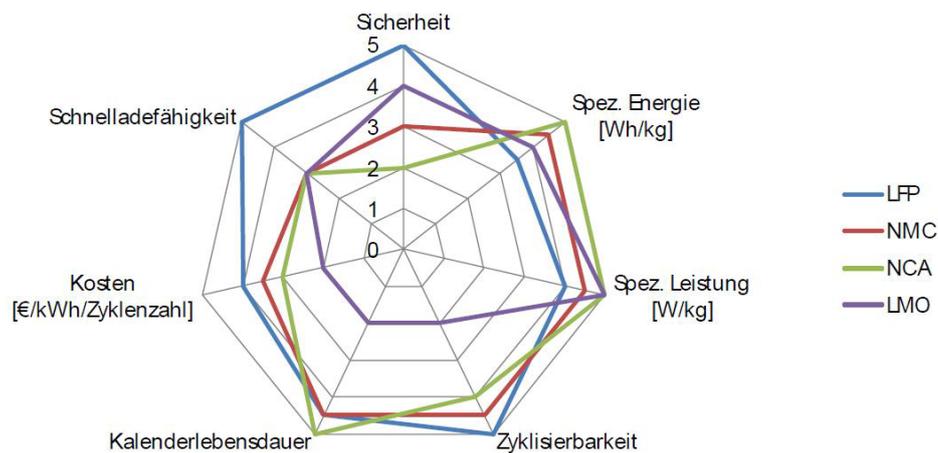


Bild 4.37: *Eigenschaften einzelner Kathodenmaterialien dargestellt in einem Netzdiagramm [66]*

Da die Ansprüche an die Lithium-Ionen Batterie stetig zunehmen, werden heutzutage oft verschiedene Kathodenmaterialien miteinander kombiniert. Bei den sogenannten Blendelektroden setzt sich die Elektrode aus mehreren Aktivmaterialien zusammen. Es wird dabei versucht die Vorteile der einzelnen Materialien zu kombinieren und die Nachteile zu minimieren. In Abbildung 4.37 sind die Eigenschaften einiger Kathodenmaterialien im Netzdiagramm gezeigt. NCA weist beispielsweise eine sehr hohe Energie- und Leistungsdichte auf, bei der Sicherheit jedoch einige Mängel. Aus diesem Grund wird es häufig mit einem weiteren Material kombiniert, welches im Punkt Sicherheit überzeugen kann (z.B. LFP, LMO, NMC usw.).

- NCA-LFP ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ und LiFeO_4)
- NCA-NMC ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ und $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$)

In Abbildung 4.38 ist eine REM Aufnahme einer NCA-LCO Blendkathode zu sehen. Das Anteilsverhältnis der unterschiedlichen Materialien in Blendkathoden kann sich zudem je nach

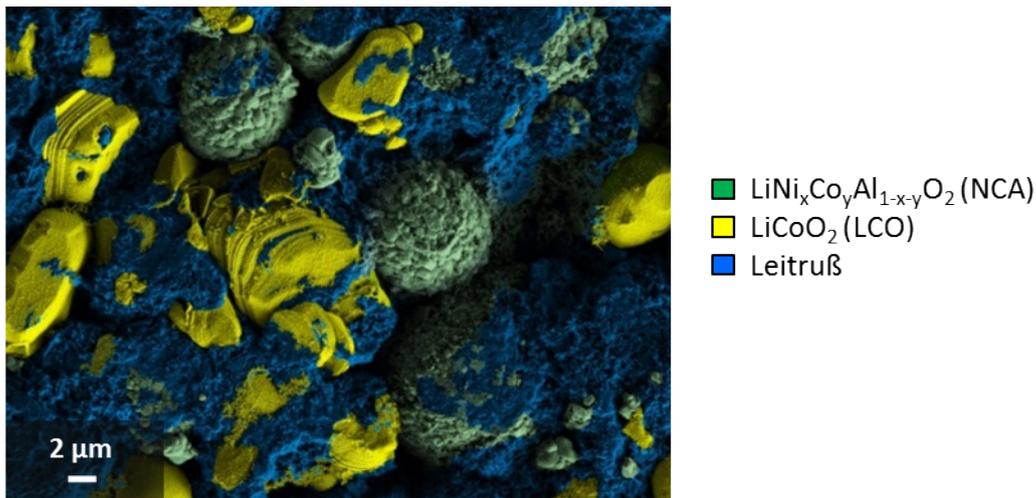


Bild 4.38: REM Aufnahme einer NCA-LCO Blendkathode

Anforderung an die spätere Zelle unterscheiden. Es sind durchaus auch Kombinationen aus mehr als zwei Materialien möglich.

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 Explodieren 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 4.39 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.

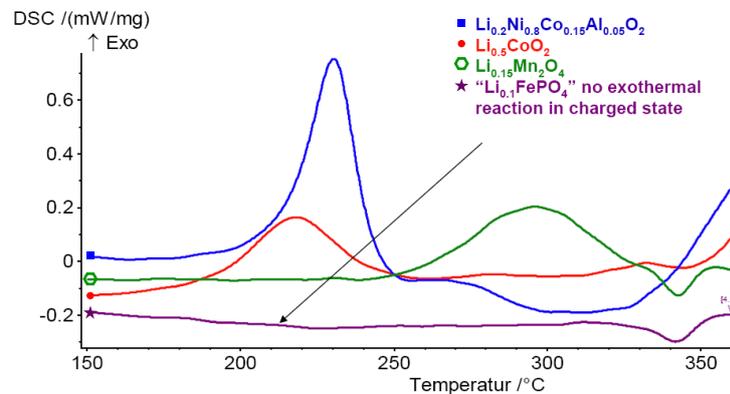


Bild 4.39: DSC-Kurven (Differential Scanning Calorimetry) verschiedener Kathodenmaterialien

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 4.40), in organischen Lösungsmitteln.

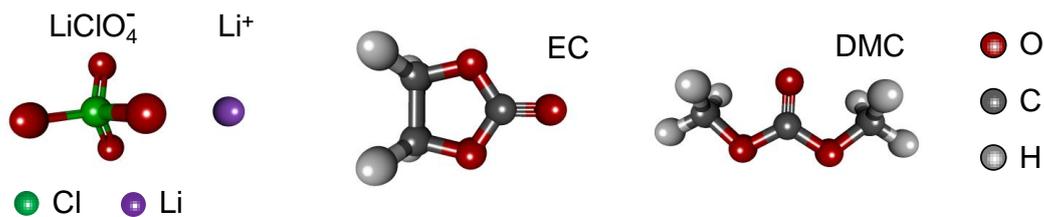


Bild 4.40: Bestandteile eines organischen Elektrolyten: LiClO_4 als Leitsalz (links), Ethylencarbonat (EC) als stark polares Lösungsmittel (mitte) und Dimethylcarbonat (DMC) (rechts) zur Einstellung der Viskosität.

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):

$$\sigma_{el} = A \exp\left(\frac{-B}{R(T - T_0)}\right) \quad (4.12)$$

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 Flusssäure (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 μm).

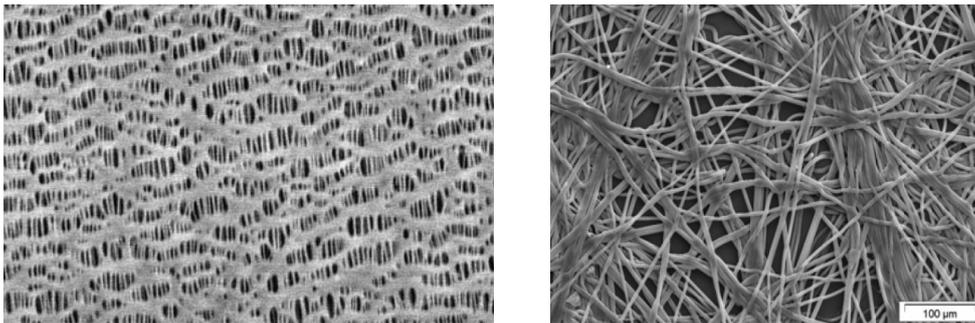


Bild 4.41: Oberflächen von Batterieseparatoren aus gestreckter PP-Folie (links) bzw. einem Separator-Vlies (rechts).

Meist werden Materialien wie Polypropylen oder Polyethylen eingesetzt. Diese werden durch mechanische Dehnung von dichten Folien mit einer Porosität versehen (siehe Abbildung 4.41 links) oder durch Verspinnen von Polymerfäden zu einem Vlies (siehe Abbildung 4.41 rechts) hergestellt.

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 (Abbildung 4.35). 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 Kathoden- und Anodenpotential. Abbildung 4.42 zeigt den Verlauf der

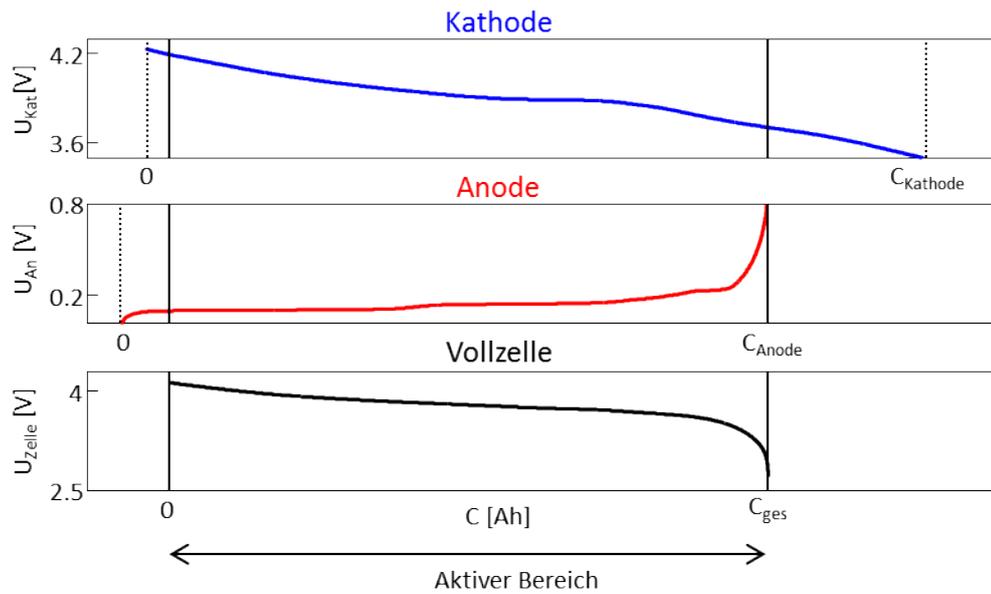


Bild 4.42: Verlauf des Kathodenpotentials (oben), des Anodenpotentials (Mitte) und der Vollzellenspannung (unten) während einer vollständigen Entladung. Durch die vertikalen Begrenzungen ist der aktive Bereich der einzelnen Elektroden in der Vollzelle eingezeichnet.

Kathoden- und der Anodenspannung in einer Zelle während einer kompletten Entladung. Dabei wird deutlich, dass nur ein gewisser Teil der Elektrodenkapazität ausgenutzt wird. 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. 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 zwischen 110 Wh/kg und 250 Wh/kg. Die Preisspanne solcher Zellen liegt dabei zwischen 170 Euro/kWh und 210 Euro/kWh (Stand 2015).

Bauformen

Für Lithium-Ionen-Zellen gibt es unterschiedliche Bauformen, die im Folgenden kurz vorgestellt werden:



Bild 4.43: verschiedene Gehäuse und Verpackungstypen für Lithium-Ionen-Batterien [68]

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. Die Zelle besteht aus aufgerollten, jeweils doppelseitig mit dem jeweiligen 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 [57]. Ausgasungen bis hin zu Zellbränden können durch interne Kurzschlüsse, Über- oder Tiefentladen verursacht werden. Abbildung 4.44 zeigt mittels Röntgentomographie aufgenommene Bilder einer 18650-Rundzelle im Längs- bzw. Querschnitt und dazu schematisch den Aufbau des zylindrischen Wickels.

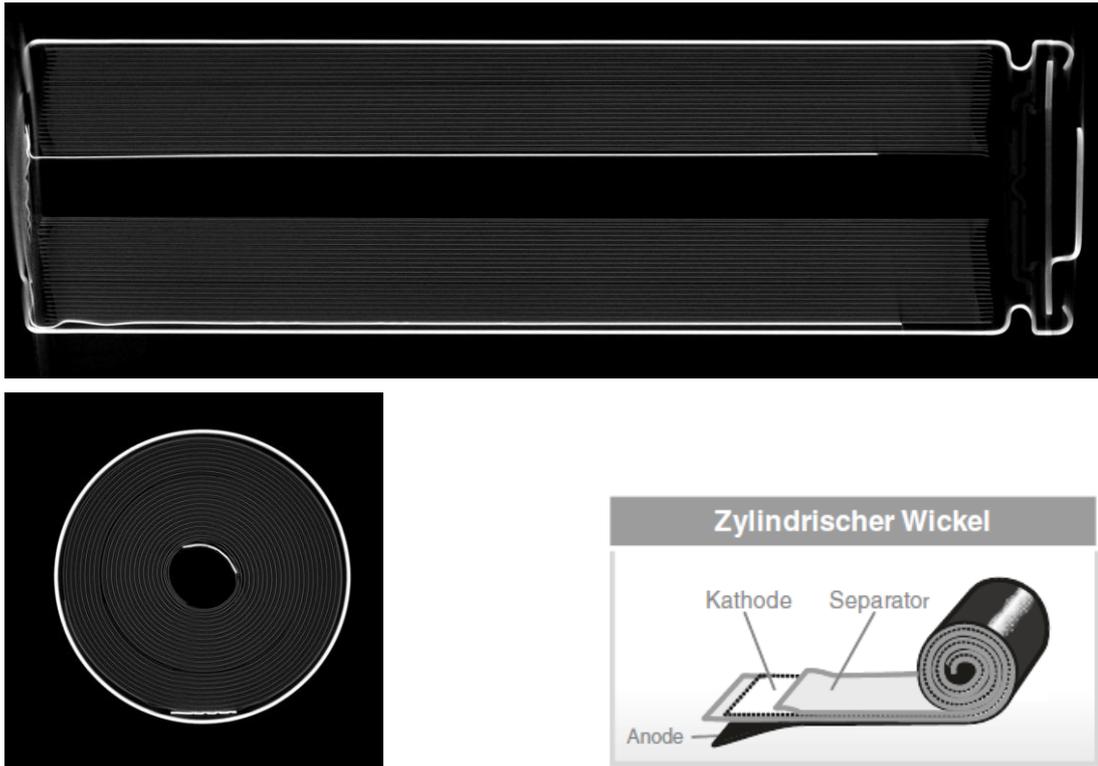


Bild 4.44: CT-Scan (Computertomographie) und schematischer Aufbau [68] einer 18650 Rundzelle

Prismatische Zellen

Bei prismatischen Lithium-Ionen Zellen wird der Elektrodenstapel (Abbildung 4.46) bzw. ein flach gefertigter Elektrodenwickel (Abbildung 4.45) in ein quaderförmiges Metallgehäuse eingesetzt. Abgesehen von der Gehäuseform ist diese Bauweise der von Rundzellen sehr ähnlich. Prismatische Einzelzellen für Kleingeräte wie Handys, Kompaktkameras und Musikplayer verfügen über eine eigene Schutzschaltung inklusive Temperaturüberwachung. Prismatische Zellen werden zudem auch für Batterieeinheiten in BEV (battery electric vehicle) und PHEV (plug-in hybrid electric vehicle) verbaut, da diese eine gute mechanische Stabilität bieten.

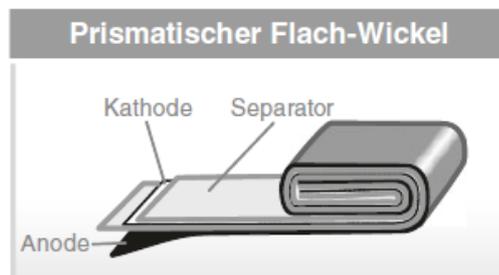


Bild 4.45: flacher Wickel in prismatischen Zellen (schematisch) [68]

Pouchzellen

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. Ein großer Nachteil der Pouchzelle liegt in ihrer mechanischen Instabilität.

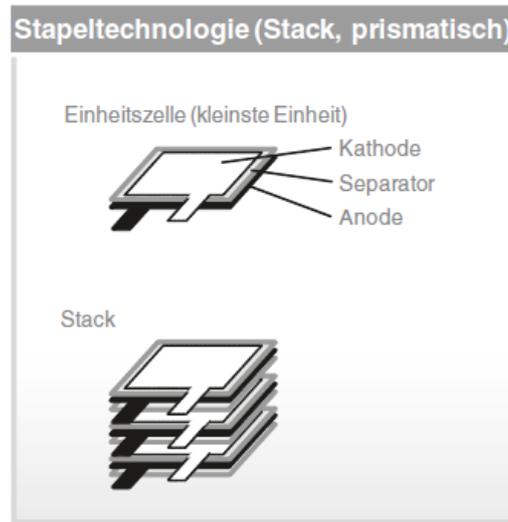


Bild 4.46: Stapelaufbau in pouch, oder prismatischen Zellen (schematisch) [68]

Sicherheit

Speziell bei Lithium-Ionen Batterien spielt die Sicherheit eine sehr wichtige Rolle. Das liegt vor allem 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 Metalloxyd 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 [54]. 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 4.4.6). 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 [54].

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. Zur Optimierung einer Zelle auf bestimmte Eigenschaften stehen verschiedene Designparameter zur Auswahl.

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 massespezifischen 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.

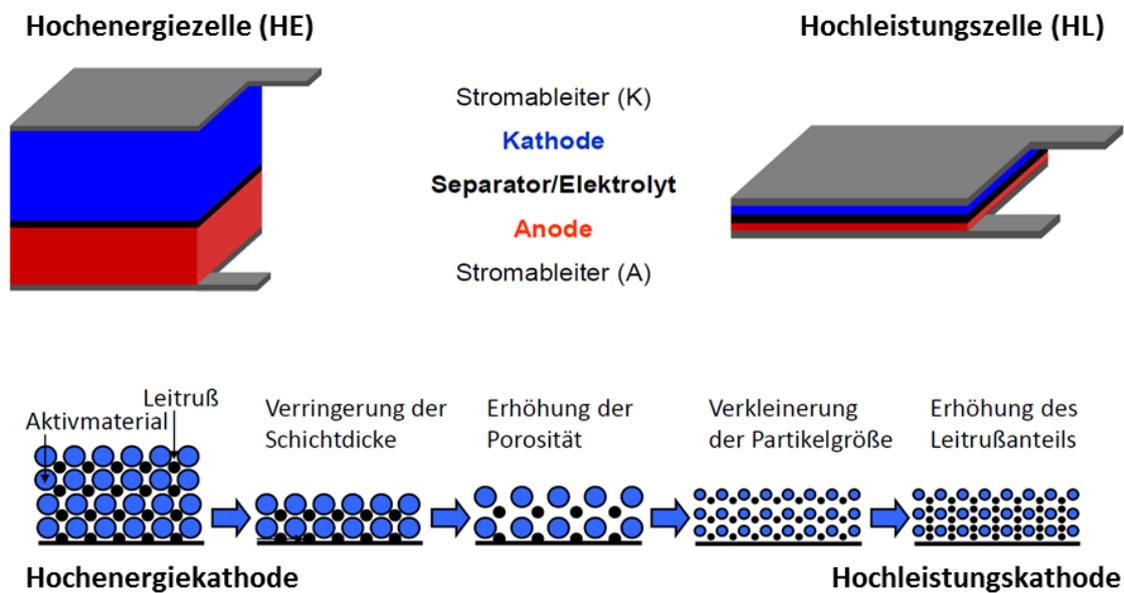


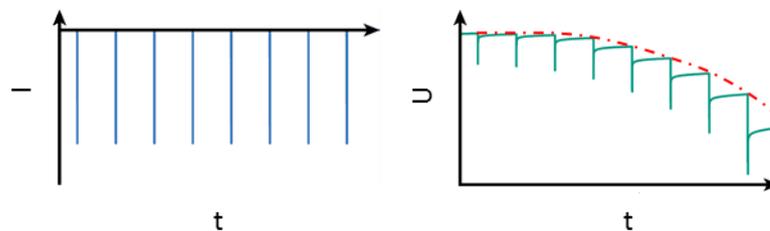
Bild 4.47: Konzept von Energie- und Leistungszellen auf Zellebene sowie Design von Energie- und Leistungselektroden

4.5 Mess- und Analyseverfahren für Lithium-Ionen Batterien

4.5.1 OCV-Kennlinien

Wie bereits in Kapitel 4.4.6 beschrieben, hängt das Elektrodenpotential 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 bzw. OCV-Kennlinien bezeichnet. Um eine solche Kennlinie aufnehmen zu können, müssen die Verluste während der Messung vernachlässigbar klein sein. Im Folgenden werden zwei Methoden vorgestellt, welche in der Praxis zur Aufnahme einer OCV-Kennlinie zum Einsatz kommen.

a) stationäre Messung



b) quasistationäre Messung

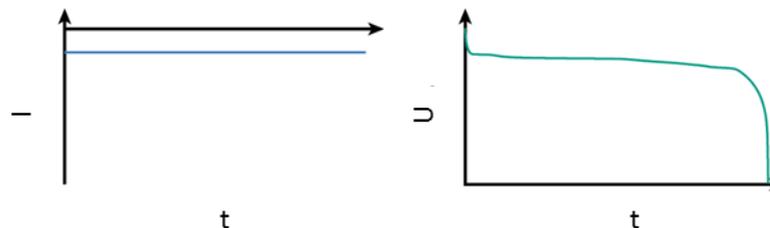


Bild 4.48: Aufnahme der OCV-Kennlinie a) Prinzip der stationären und b) Prinzip der quasistationären Messung

Stationäre Messung

Bei der stationären Messung lässt man die Zellspannung relaxieren, bis alle Überspannungen abgeklungen sind und die Zellspannung konstant bleibt. Anschließend wird für eine definierte Zeit ein bekannter Strom auf die Zelle gegeben. Die Größe des Stroms und die Dauer des Strompulses definieren dabei die beinhaltende Ladungsmenge und damit auch, wie viele solcher Pulse für die Gesamtkapazität der Elektrode notwendig sind. Dem Puls folgt eine Relaxationsphase, in der wieder alle Überspannungen abklingen können. Je nach erforderlicher Genauigkeit der Kennlinie, der Ladungsmenge des Pulses und dem Material, sind Zeiten zwischen 20 Minuten und mehreren Stunden notwendig. Danach wird der Vorgang so lange wiederholt, bis die Elektrode durch die Pulse komplett ge- oder entladen wurde (Abbildung 4.48 a)). Die Potentialkurve ergibt sich schließlich aus den gemessenen Spannungen am Ende der Relaxationsphasen. 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. Außer-

dem muss die Zelle selbst ausreichend stabil sein, so dass Alterung und Selbstentladung über den Messzeitraum vernachlässigbar sind.

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 die Verluste (Ohmsche, Polarisations- und Diffusionsverluste) vernachlässigbar sind. Dies entspricht C-Raten von $C/40$ bis $C/100$, wobei sich die Messdauer auf wenige Tage verkürzt.

4.5.2 Entladekennlinien

Im Gegensatz zur OCV-Kennlinie sind bei den Entladekennlinien die unter Belastung auftretenden Verlustanteile enthalten. Durch einen Vergleich der OCV-Kennlinie ($C/40$) 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 die bei einer bestimmten Entladerate nutzbare Kapazität (siehe Abbildung 4.49). Die Aufnahme von Entladekennlinien wird vor allem für die Charakterisierung von Zellen und Elektroden verwendet. Im Folgenden soll das Zustandekommen der charakteristischen Form kurz beschrieben werden.

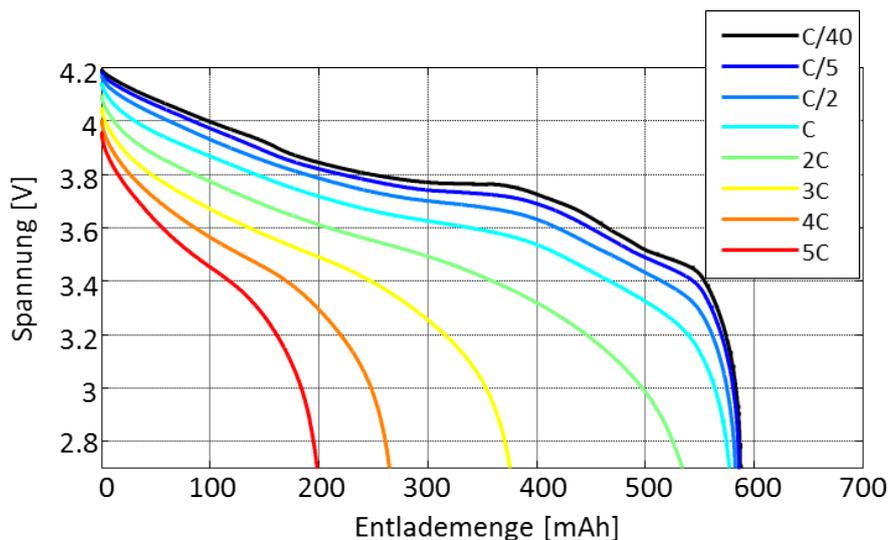


Bild 4.49: Entladekennlinien für unterschiedliche C-Raten einer kommerziellen Lithium-Ionen Pouchzelle (NCA-LCO/Graphit) mit einer Nennkapazität $C=560$ mAh

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- / Elektrolyt-grenzflächen 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 Ladungsdurchtrittswiderstandes 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. In diesem Fall wird der Ladungstransfer elektrolytseitig limitiert. Eine analoge Diskussion gilt natürlich auch für den Ladevorgang der Zelle.

4.5.3 CCCV-Ladeverfahren

Das gängigste Ladeverfahren ist die Konstantstrom-Konstantspannungsladung (CCCV, für constant current constant voltage) (siehe Abbildung 4.50). 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). In der Literatur sind noch weitere Ladeverfahren zu finden, die in der Praxis jedoch eine geringe Bedeutung haben [54].

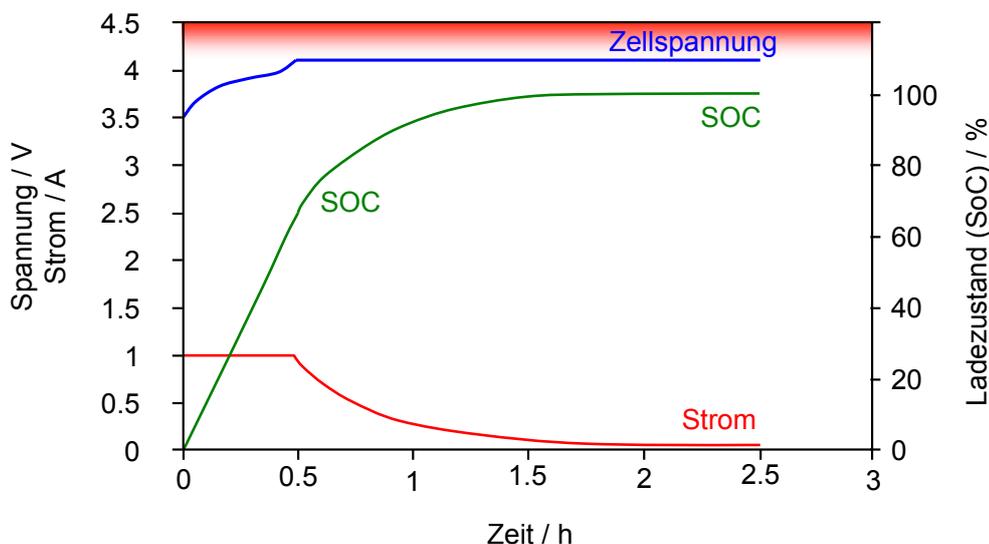


Bild 4.50: Beispielhafte Darstellung einer Konstantstrom-Konstantspannungsladung (CCCV) mit 1 A und einer oberen Spannungsgrenze von 4,2 V

4.5.4 Pulswiderstand (Gleichstromwiderstand)

Bei der Pulswiderstandsmessung oder auch Gleichstromwiderstandsmessung wird die zu untersuchende Zelle mit einem definierten Strompuls (I_{puls}) über eine gewisse Zeit angeregt. Dabei kann der Strompuls sowohl negativ (Entladepuls, siehe Abbildung 4.51) als auch positiv (Ladepuls) sein. Aus der Höhe des Strompulses und der daraus resultierenden Spannungsdifferenz ΔU_t kann schließlich der Pulswiderstand berechnet werden.

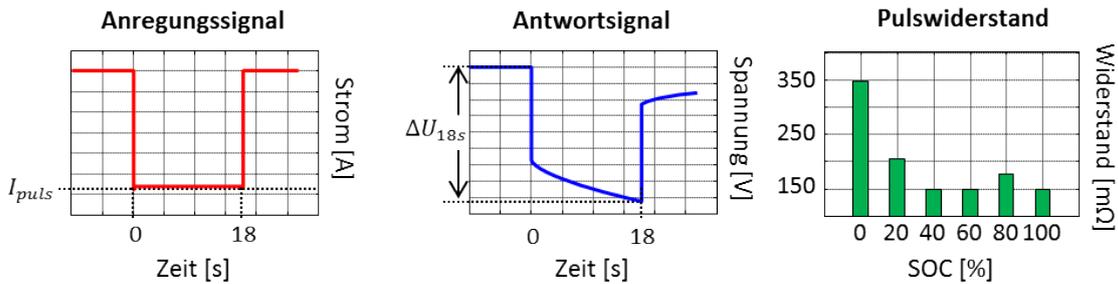


Bild 4.51: *Prinzip einer Pulswiderstandsmessung nach VDA-Norm und die daraus berechneten Pulswiderstände einer kommerziellen Lithium-Ionen Hochenergie-Pouchzelle ($C_{Nenn} = 560 \text{ mAh}$) in Abhängigkeit vom Ladezustand (SOC) bei $T=25^\circ\text{C}$*

$$R_{puls,t} = \frac{\Delta U_t}{I_{puls}} \quad (4.13)$$

Um verschiedene Zellen miteinander vergleichen zu können, wird in der Praxis oft die Pulswiderstandsmessung nach VDA²-Norm durchgeführt. Dabei wird die Zelle mit dem maximalen Entladestrom (Herstellerangabe) für 18 Sekunden angeregt. Da die Verluste in einer Zelle stark vom Ladezustand (SOC) und der Temperatur abhängen, muss der Pulswiderstand bei einem definierten SOC und einer bekannten Zelltemperatur durchgeführt werden. Im Gegensatz zur elektrochemischen Impedanzspektroskopie lassen sich die einzelnen Verlustprozesse bei diesem Messverfahren nicht trennen. Der Pulswiderstand kann daher als reiner Leistungsindex einer Zelle in einem definierten Arbeitspunkt bei einer bestimmten Temperatur betrachtet werden.

4.5.5 Trennung der Verlustprozesse mit Hilfe der EIS

Die Grundlagen der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) wurden bereits in Kapitel 2.1.1 allgemein beschrieben. Auch bei Lithium-Ionen Batterien ist die Impedanzspektroskopie eine adäquate Methode, um auftretende Verlustprozesse zu identifizieren. Anders als bei der Brennstoffzelle wird bei der elektrochemischen Impedanzspektroskopie bei Lithium-Ionen Batterien kein zusätzlicher Laststrom aufgeprägt, da dieser zu einer kontinuierlichen Änderung des Ladezustandes während der Messung führen würde. Abbildung 4.52 zeigt ein typisches Impedanzspektrum einer Lithium-Ionen Zelle. Die Verlustprozesse in einer Lithium-Ionen Batterie finden sich im Impedanzspektrum, ähnlich zur Brennstoffzelle wieder. Der rein ohmsche Verlust (R_0) setzt sich aus der elektronischen und ionischen Leitfähigkeit zusammen und kann direkt aus dem Impedanzspektrum am Nulldurchtritt des Realteils abgelesen werden. Die Polarisationsprozesse wie Ladungstransferprozesse an Grenzflächen Elektrode/Elektrolyt (R_{pol}) und Diffusionsprozesse von Lithium im Elektrodenmaterial (Festkörperdiffusion) (R_{Diff}) treten im mittleren und nieder Frequenzbereich des Impedanzspektrums auf. Bei großen Frequenzen führen parasitäre Einflüsse (bedingt durch die Verkabelung, Kontaktierung, Design der Batterie usw.) zu einem induktiven Verhalten der komplexen Impedanz. Wie in den Grundlagen bereits angesprochen, führen diese Störeinflüsse zu einem verschobenen Durchtritt auf der realen Achse und somit zu einer Verschiebung des R_0 .

Bei der Lithium-Ionen Batterie treten zudem langsame Verlustprozesse (Festkörperdiffusion) auf, daher muss zu niedrigeren Frequenzen gemessen werden (bis μHz). Diese Erweiterung des

²Verband der Automobilindustrie

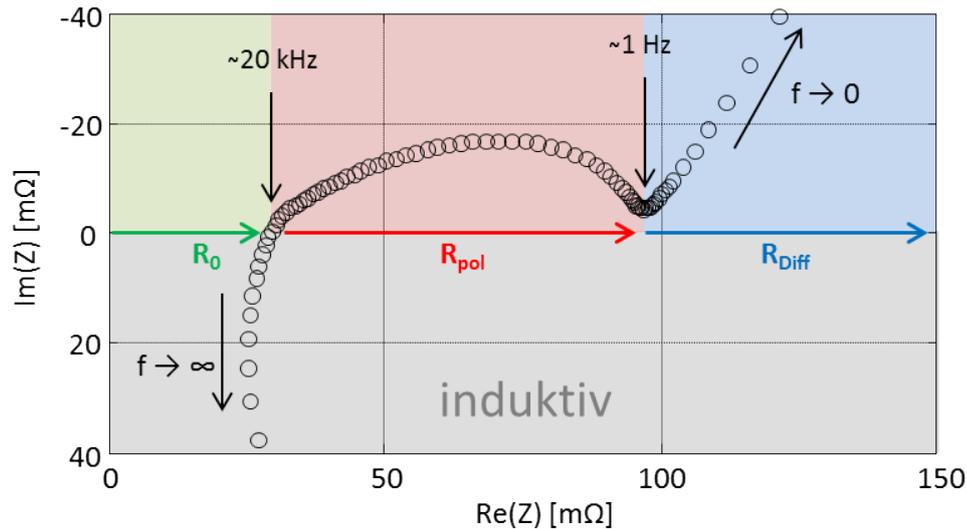


Bild 4.52: Impedanzspektrum einer kommerziellen Lithium-Ionen Hochenergie-Pouchzelle (NCA-LCO/Graphit) aufgenommen bei SOC=40% und $T=25^{\circ}\text{C}$.

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 dieser Voraussetzung. Für die Messung zu niedrigeren Frequenzen gibt es aber alternative Messverfahren, sogenannte Zeitbereichsmessungen (Berechnung der Impedanz aus Sprung- oder Impulsantworten). Im Gegensatz zur Brennstoffzelle divergiert der Imaginärteil des Batteriespektrums für niedrige Frequenzen. Ursache hierfür ist die differentielle Kapazität $C_{\Delta int}$, welche sich über die Ableitung der akkumulierten Ladung Q_{el} nach der Spannung U

$$C_{\Delta int} = \frac{dQ_{el}}{dU} \quad (4.14)$$

definiert.

4.5.6 Zeitbereichsmessung

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie lässt sich nur im mittel- und hochfrequenten Bereich ($\sim 100 \text{ kHz} < f < \sim 10 \text{ mHz}$) an Lithium-Ionen-Zellen anwenden. Im niederfrequenten Bereich ($f < \sim 10 \text{ mHz}$) würden die Bedingungen der Zeitinvarianz und Linearität aufgrund von langen Messzeiten bzw. Arbeitspunktauslenkung verletzt werden. Eine Möglichkeit, um dennoch die niederfrequenten Prozesse einer Lithium-Ionen-Zelle charakterisieren zu können, besteht in der Anwendung von sogenannten Zeitbereichsmessungen. Der generelle Vorteil von Zeitbereichsverfahren liegt in der kürzeren Messdauer. Es werden mit vertretbarer Größe des Anregungssignals theoretisch alle Frequenzen angeregt. Somit ist nur eine Messung für alle Punkte des Impedanzspektrums nötig. Je nach Wahl des Anregungssignals können bestimmte Frequenzen stärker, andere schwächer angeregt werden. Im Folgenden wird ein Verfahren vorgestellt, welches es ermöglicht aus den gemessenen Spannungs- und Stromdaten ein Impedanzspektrum zu berechnen. Hierbei wird die Zelle mit einem Strompuls der Intensität I_p und einer Dauer T_p angeregt. Die Sprungantwort, bzw. die Relaxationsphase der Spannung im Anschluss an den Strompuls, wird aufgezeichnet und ist für die Auswertung relevant (Abbildung 4.53

links). Der Grundgedanke fußt dabei auf der Möglichkeit, die Impedanz im Frequenzbereich durch die Division der Fourier-Transformierten von Spannungsantwort $U(\omega)$ und Stromanregung $I(\omega)$ darzustellen.

$$Z(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} \quad (4.15)$$

Nach Anwendung der Transformationsvorschrift ergibt sich:

$$Z(\omega) = \frac{\int_0^{\infty} u(t) \cdot e^{-j\omega t} dt}{\int_0^{\infty} i(t) \cdot e^{-j\omega t} dt} \quad (4.16)$$

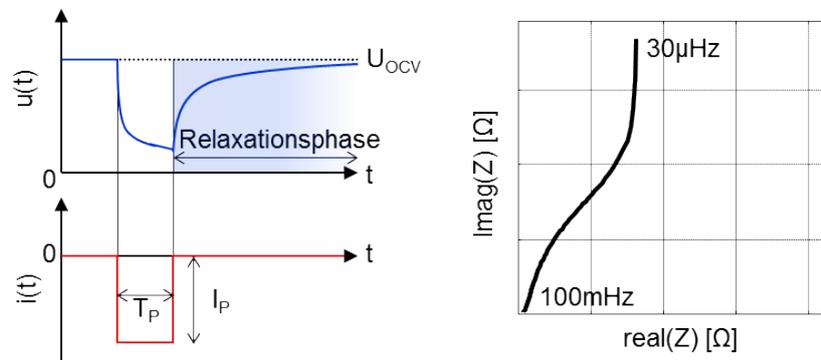


Bild 4.53: Prinzip einer Zeitbereichsmethode (links) und die dazugehörige Impedanz (rechts).

4.5.7 KK-Residuen zur Analyse der Stationarität

Das Prinzip des Kramers-Kronig Validitätstest (KK-Residuen) wurde bereits in Kapitel 2.2.1 erklärt. Da die Impedanz einer Lithium-Ionen Batterie stark von der Zelltemperatur und dem Ladezustand abhängig ist und diese dauernd variiert werden, sind die KK-Residuen eine unverzichtbare Methode um die Messdatenqualität der aufgenommenen Impedanzspektren zu prüfen. In Abbildung 4.54 sind die KK-Residuen von Impedanzspektren gezeigt, welche in regelmäßigen Abständen aufgenommen wurden nachdem die Zelle einen Temperatursprung gesehen hat. Die KK-Residuen der gemessenen Spektren geben anschließend Aufschluss über die Messdatenqualität. Daraus lässt sich ableiten, wie lange es dauert bis sich die Zelle im thermischen Gleichgewicht befindet. Analog kann dies für das Einstellen eines Ladezustandes durchgeführt werden.

Die KK-Residuen der ersten beiden Impedanzspektren ($t=0\text{h} \dots 1,3\text{h}$ und $t=1,3\text{h} \dots 2,6\text{h}$) weisen deutliche und systematische Abweichungen auf. Die Residuen der letzten beiden Impedanzspektren ($t=2,6\text{h} \dots 3,9\text{h}$ und $t=3,9\text{h} \dots 5,2\text{h}$) zeigen dagegen nur noch geringe Abweichungen und keine systematischen Änderungen. Das Rauschen kann dabei der Messungenauigkeit zugeordnet werden. In diesem Beispiel benötigt die Zelle etwa 2,6 Stunden bis sie ihr thermisches Gleichgewicht erreicht hat.

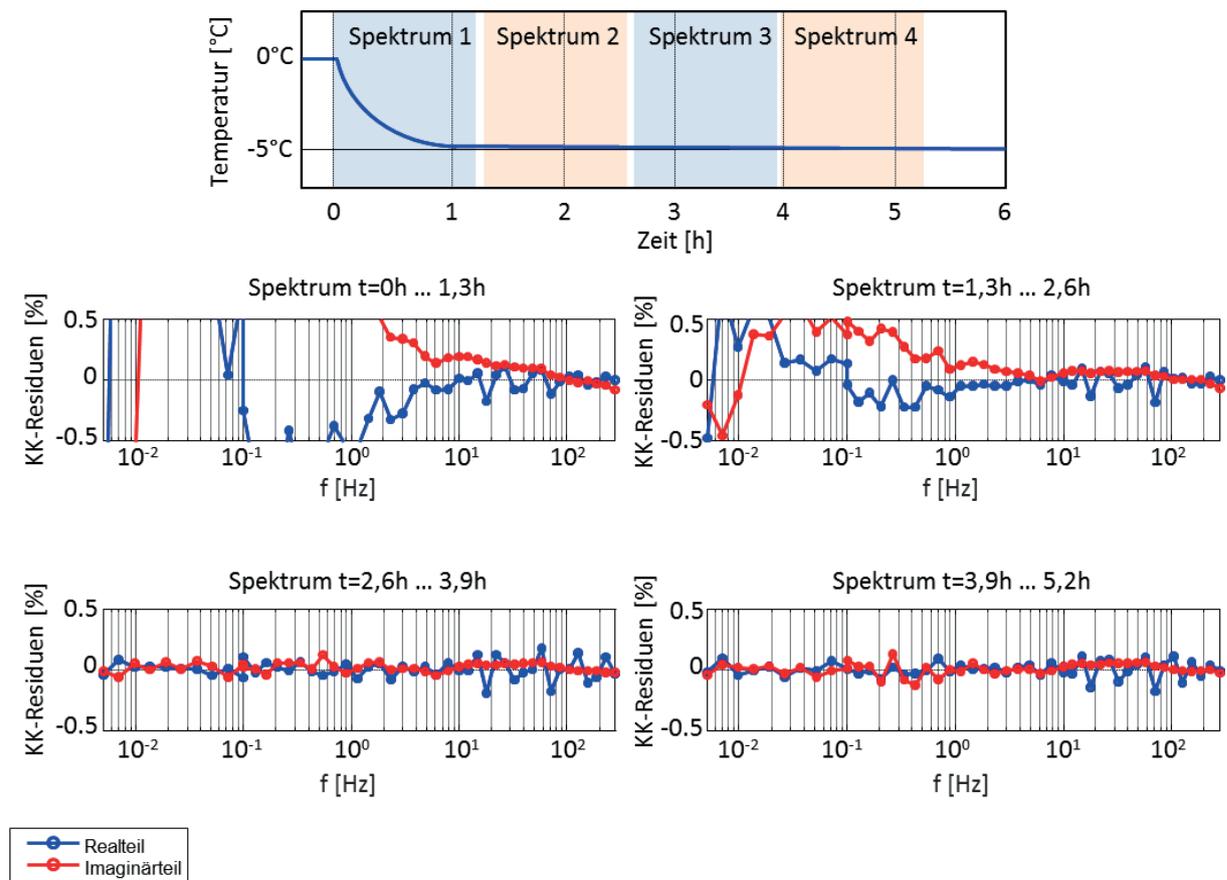


Bild 4.54: KK-Residuen von Impedanzspektren welche in regelmäßigen Abständen aufgenommen wurden, nachdem die Zelle einen Temperatursprung von 0°C auf -5°C gesehen hat.

4.5.8 Auftrennung der Polarisationsverluste mit Hilfe der DRT

Das Prinzip der Verteilungsfunktion der Relaxationszeiten (DRT) wurde bereits in Kapitel 2.2.2 erklärt. Abbildung 4.55 zeigt beispielhaft die DRT eines Impedanzspektrums einer kommerziellen Hochenergie-Pouchzelle. Der ausgegraute Bereich zeigt den mit der DRT nicht auswertbaren Teil. Der induktive Bereich kann mit der DRT nicht ausgewertet werden, da dieser nicht mit RC-Elementen beschrieben werden kann ($g(f) = 0$). Im rein kapazitiven Bereich (Festkörperdiffusion) wird in der DRT keine geschlossene Lösung gefunden, weshalb auch dieser Teil nicht korrekt ausgewertet werden kann.

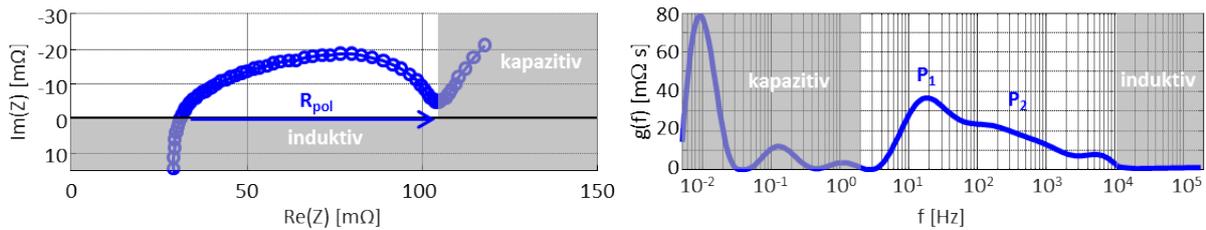


Bild 4.55: Impedanzspektrum und DRT einer kommerziellen Hochenergie-Pouchzelle bei $SOC=40\%$ und $T=25^\circ C$

Mit der DRT ist es nun möglich die einzelnen Polarisationsverluste (hier P_1 und P_2) anhand ihrer unterschiedlichen Zeitkonstanten voneinander zu trennen (Abbildung 4.55 rechts). Dabei entspricht die eingeschlossene Fläche des jeweiligen Peaks dem einzelnen Verlustwiderstand. Aus der Summe der einzelnen Widerstandswerten folgt der gesamte Polarisationswiderstand R_{pol} einer Zelle. Dieser kann ohne Weiteres auch aus dem Impedanzspektrum abgelesen werden (Abbildung 4.55 links). Um diese Prozesse letztendlich den einzelnen Elektroden zuordnen zu können werden Messungen an sogenannten Experimentalzellen durchgeführt. Anhand von diesen ist es möglich Elektroden aus kommerziellen Zelle getrennt voneinander zu vermessen.

4.5.9 Experimental Zellaufbau

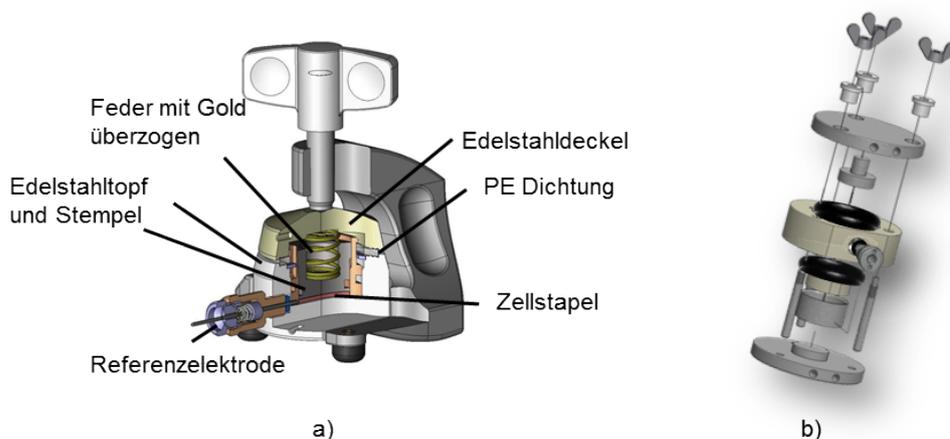


Bild 4.56: Experimentalzellengehäuse a) der Firma EL-Cell [59] und b) haus-eigen entwickeltes IWE-Cell Gehäuse.

Damit Elektroden aus kommerziellen Zellen in sogenannten Experimentalzellen verbaut und vermessen werden können, bedarf es aufwendigen Vorbereitungen wie die Zellöffnung, Präparation und das Waschen der Elektroden. Diese Vorbereitungen müssen unbedingt in einer Glovebox mit Argonatmosphäre, die einen Wasser- und Sauerstoffgehalt von wenigen ppm (parts per million) aufweist durchgeführt werden. Das ist deshalb wichtig, da davon auszugehen ist, dass sowohl die Aktivmasse, als auch Elektrolytrückstände stark mit Sauerstoff und Wasser reagieren. Dadurch kann es zu irreversiblen Schädigungen des Aktivmaterials kommen. Anschließend werden die zu untersuchenden Elektroden zu sogenannten Experimentalzellen verbaut. Als Zellgehäuse werden hier am Institut zwei verschiedene Designs verwendet. Zum einen das Experimentalzellgehäuse der Firma EL-Cell (Abbildung 4.56 a)) und zum anderen das eigens hier am Institut entwickelte IWE-Zellgehäuse (Abbildung 4.56 b). Da diese Aufbauten luftdicht verschlossen sind, können die Experimentalzellen nach dem Aufbauen ohne Bedenken aus der Glovebox ausgeschleust und vermessen werden. Abhängig vom Messverfahren kommen verschiedene Zellkonfigurationen (Setups) zum Einsatz, welche im Folgenden erklärt sind.

Vollzellaufbau

Der Vollzellaufbau (Abbildung 4.57) einer Experimentalzelle gegenüber einer kommerziellen Vollzelle hat den Vorteil, dass diese, bedingt durch die kleineren Elektrodenflächen, einen geringeren induktiven Einfluss hat. Somit können zusätzliche Verlustprozesse im Hochfrequenten ausgewertet werden. Eine Trennung in Anoden- und Kathodenverluste ist bei diesem Aufbau jedoch nicht möglich.

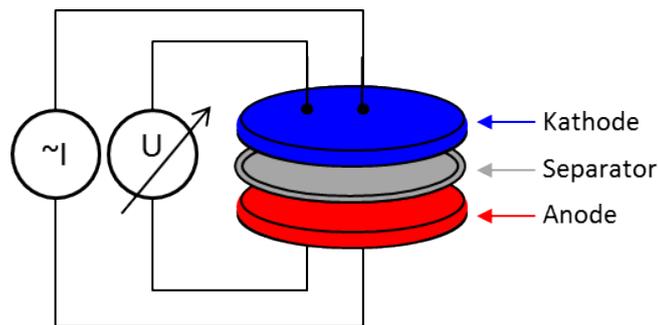


Bild 4.57: Vollzellaufbau mit Vierpunkt-kontaktierung zur Impedanzmessung

Halbzellaufbau

Halbzellen auch Zwei-Elektroden-setup genannt (Abbildung 4.58 a)) eignen sich für Kapazitätstests und zur Aufzeichnung von OCV-Kennlinien. Als Gegenelektrode dient dabei immer Lithium-Metall. Durch das überschüssige Lithium ist somit die Kapazität bei diesem Aufbau immer durch die zu untersuchende Elektrode begrenzt.

Das Metallische Lithium stellt zwar eine ausreichend große Lithiummenge bereit und es treten keine Verluste durch Diffusion auf, aber die Impedanz des Ladungstransfers an der Grenzschicht zwischen Elektrolyt und Lithium lässt sich nicht eliminieren. Der Einfluss der Lithium-Elektrode bei einer EIS-Messung wäre also stets vorhanden. Aus diesem Grund werden für Impedanzmessungen, Halbzellen mit einer zusätzlichen Referenzelektrode aufgebaut, auch Drei-Elektroden-setup genannt (Abbildung 4.58 b)). Als Referenzelektrode dient ein LTO ($Li_4Ti_5O_{12}$) beschichtetes Aluminiumnetz. LTO bietet den großen Vorteil, dass es keine SEI ausbildet und über einen weiten SOC-Bereich ein konstantes Potential von 1,55 V gegenüber Lithium aufweist, was es ermöglicht, Impedanzspektren gegen ein stabiles Bezugspotential aufzunehmen. Bei einer Impedanzmessung mit Referenznetz, wird die Zelle über die Arbeits- und über die

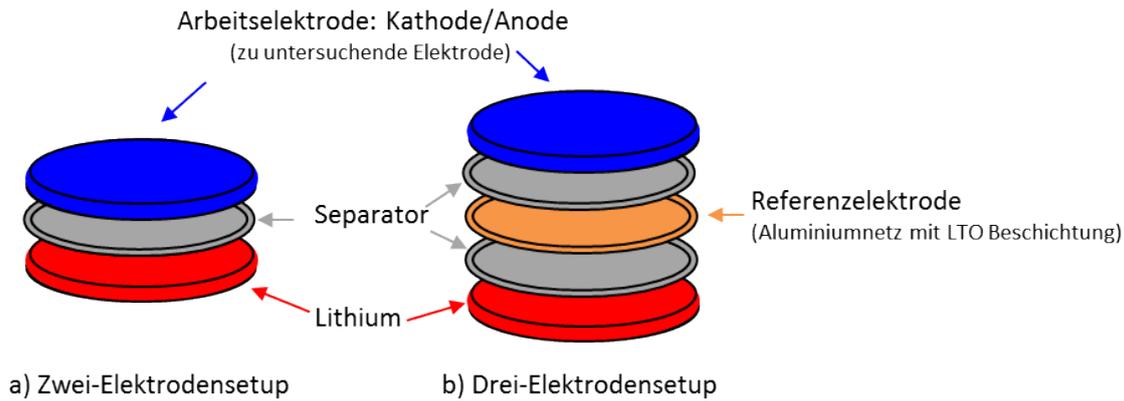


Bild 4.58: Halbzellaufbau a) ohne Referenzelektrode (Zwei-Elektrodensetup) geeignet für Kapazitätstest und OCV-Kennlinien b) mit Referenzelektrode (Drei-Elektrodensetup) geeignet für EIS-Messungen

Lithiumelektrode galvanostatisch angeregt und das Potential abgegriffen (Vierpunktkontaktierung). Zusätzlich wird das Potential über der Referenzelektrode und der zu untersuchenden Arbeitselektrode gemessen.

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.

symmetrischer Zellaufbau

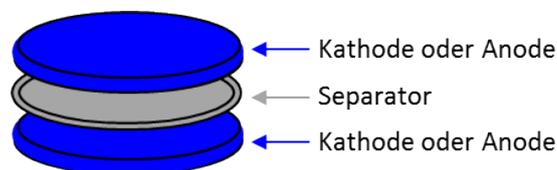


Bild 4.59: Symmetrischer Zellaufbau für Impedanzmessungen

Symmetrische Zellen sind entweder aus zwei Kathoden oder zwei Anoden aufgebaut (siehe Abbildung 4.59), und jeweils durch einen Separator getrennt und mit Elektrolyt befüllt. 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 Vorteil bei diesem Aufbau ist, dass eine mögliche Instabilität der Referenz während der Messung nicht beachtet werden muss. Allerdings können symmetrische Zellen nicht zyklisiert werden, was einen großen Nachteil darstellt. Damit ist eine SOC-Variation nicht möglich.

4.5.10 Halbzellkennlinien und Prozesszuordnung

Halbzellkennlinien

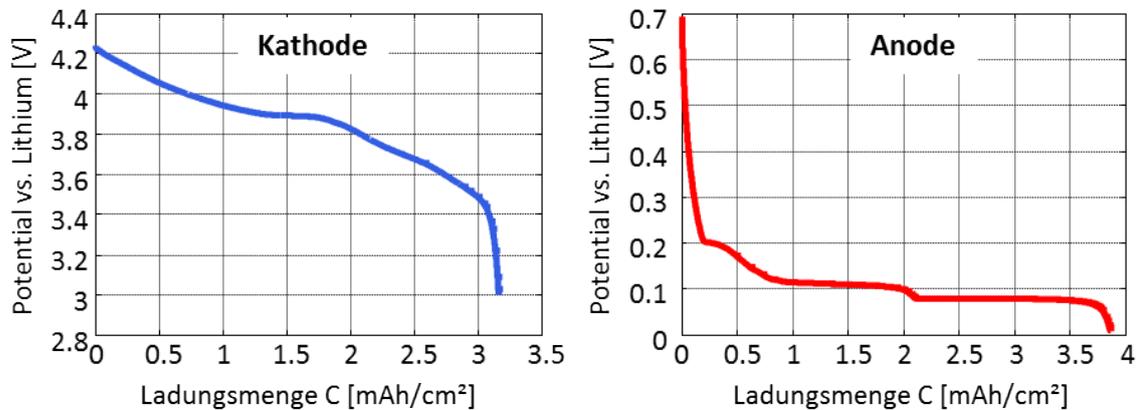


Bild 4.60: OCV-Kennlinie a) einer Graphit Anode und b) einer NCA-LCO Kathode aufgenommen mit einem Zwei-Elektrodensetup in einem EL-Cell Gehäuse

In Abbildung 4.60 sind die Leerlaufkennlinien (Potential gegen Lithium) einer Graphit Anode und einer NCA-LCO Kathode normiert über die Elektrodenfläche gezeigt. Diese Kennlinien wurden mit Hilfe eines Zwei-Elektrodensetups in einem EL-Cell Gehäuse aufgenommen. Anhand dieser Methode kann untersucht werden, welche Elektrode limitierend auf die gesamte Zellkapazität ist.

Impedanzmessungen

Ziel ist 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 Kathodenverluste. Hierfür stehen verschiedene Setups zur Verfügung, welche im vorherigen Kapitel vorgestellt wurden. Mit Hilfe der DRT konnten bereits zwei Polarisationsprozesse (P_1 und P_2) einer kommerziellen Hochenergie-Pouchzelle (NCA – LCO\Graphit) identifiziert werden. In Abbildung 4.61 ist nun die Prozesszuordnung mit Hilfe von Messungen an Experimentalhalbzellen (Drei-Elektrodensetup) gezeigt. Durch den Aufbau und das Vermessen einer Kathoden- und Anodenhalbzelle ist eine eindeutige Zuordnung dieser Prozesse möglich. Der langsame Prozess P_1 kann dabei der Kathode und der schnellere Prozess P_2 bei höheren Frequenzen schließlich der Anode zugeordnet werden. Da der induktive Anteil wie bereits erwähnt bei Experimentalzellen geringer ist, kann die DRT hier zu höheren Frequenzen ausgewertet werden. Dabei kann sowohl auf der Kathoden- als auch auf der Anodenseite ein weiterer Prozess im hochfrequenten identifiziert werden. Dieser Prozess wird bei einer Vollzelle durch die höhere Induktivität überdeckt und kann somit bei einer Vollzellmessung nicht identifiziert werden. Dieser "schnelle" Prozess kann als Kontaktwiderstandsprozess P_{CC} (Übergang der Elektronen vom Aktivmaterial zum Ableiter und umgekehrt) identifiziert werden.

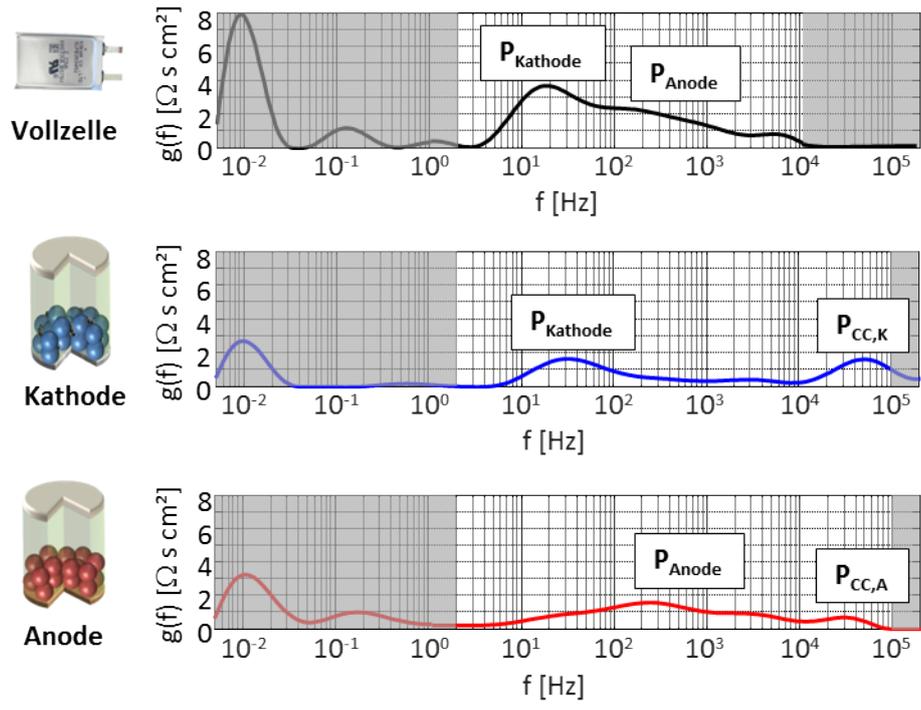


Bild 4.61: Auf die Fläche normierte DRT von Impedanzspektren einer kommerziellen Hochenergie-Pouchzelle (NCA – LCO), sowie einer Kathoden- (NCA – LCO) und Anodenhalbzelle (Graphit) aufgenommen mit einem Drei-Elektrodensetup im IWE-Gehäuse bei $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $\text{SOC}=40\%$.

4.5.11 Prozessidentifikation

Nach Zuordnung der Polarisationsverluste zu Anode und Kathode folgt die physikalische Interpretation. In Abbildung 4.62 sind die in einer Lithium-Ionen Batterie möglichen Verlustmechanismen dargestellt. Der ohmsche Widerstand R_0 kann direkt aus dem Impedanzspektrum unter Berücksichtigung der induktiven Einflüsse ausgelesen werden und den Widerständen von Stromableitern, Elektroden und vor allem dem Elektrolyt (inklusive Elektrolyt mit Separator) zugeordnet werden. Zur Identifikation der beiden Polarisationsprozesse erfolgt zunächst die Untersuchung von Parameterabhängigkeiten wie Temperatur und Ladungszustand (SOC). Temperatur und Ladungszustand können ohne Probleme variiert werden und geben Aufschluss über die Natur des zugrundeliegenden Prozesses.

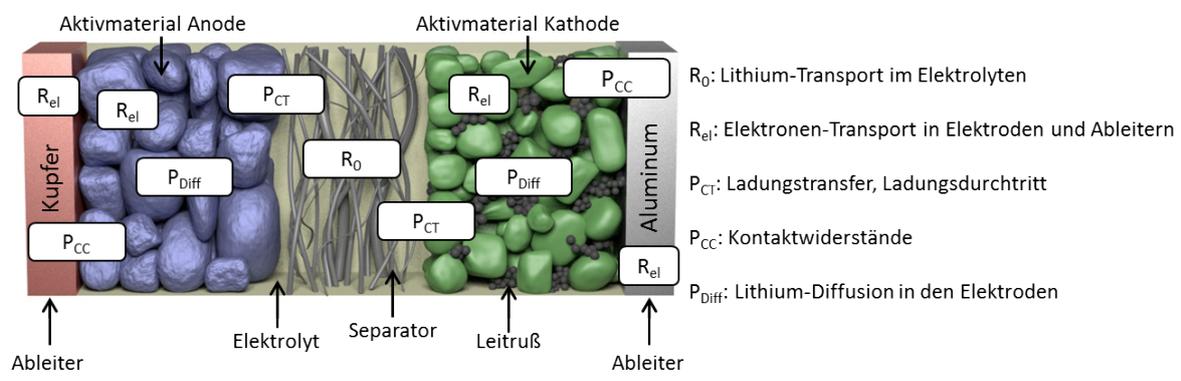


Bild 4.62: mögliche Verlustprozesse in einer Lithium-Ionen Batterie

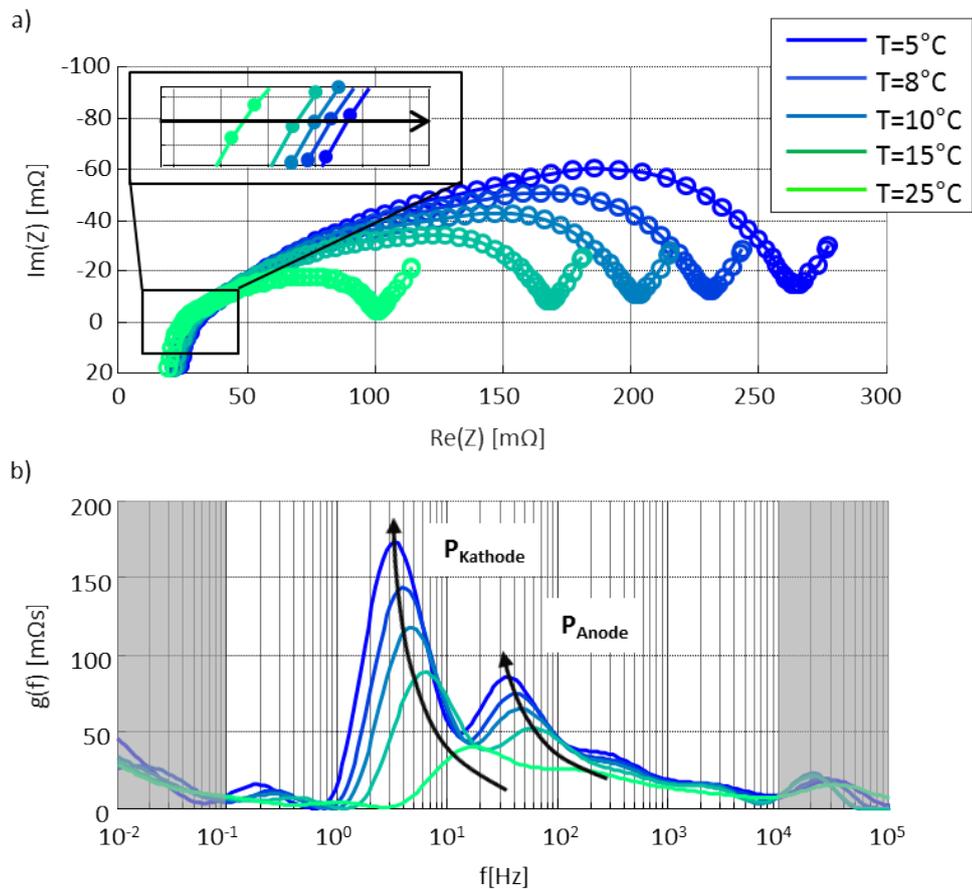


Bild 4.63: Temperaturvariation einer kommerziellen Hochenergiepouchzelle (NCA – LCO/Graphit) bei SOC=50% (a) Impedanzspektren (b) dazugehörige DRTs

In Abbildung 4.63 ist eine Temperaturvariation (bei SOC=50 %) einer kommerziellen Hochenergiepouchzelle (NCA – LCO/Graphit) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass beide Polarisationsprozesse bei niedrigen Temperaturen anwachsen. Zudem ist eine Zunahme des R_0 für niedrige Temperaturen zu beobachten. Eine starke Temperaturabhängigkeit weist darauf hin, dass der Prozess thermisch aktiviert ist. Dies trifft bei

- der Festkörperdiffusion,
- den Ladungstransferprozessen,
- dem Ionentransport im Elektrolyt, sowie
- dem Kontaktwiderstandsprozess zwischen Elektrode und Ableiter

zu.

In Abbildung 4.64 ist eine SOC-Variation (bei $T=25^\circ\text{C}$) einer kommerziellen Hochenergiepouchzelle (NCA – LCO/Graphit) gezeigt. Eine starke Ladungszustandsabhängigkeit kennzeichnet einen Ladungstransferprozess zwischen Elektrode und Elektrolyt. Somit kann der Prozess an der Kathode (P_{Kathode}), welcher für niedrige SOC's deutlich anwächst dem Ladungstransferprozess zwischen Kathode und Elektrolyt (Chargetransferprozess Kathode $P_{CT,K}$) zugewiesen werden. Um den Prozess auf der Anodenseite zuordnen zu können ist in Abbildung 4.65 die DRT einer SOC-Variation einer Anodenhälfte gezeigt.

Bei einem SOC=0 % ist ein deutliches Anwachsen des Anodenprozesses zu erkennen. In der Vollzelle wird dieses Anwachsen vom Ladungstransferprozess an der Kathodenseite mit über-

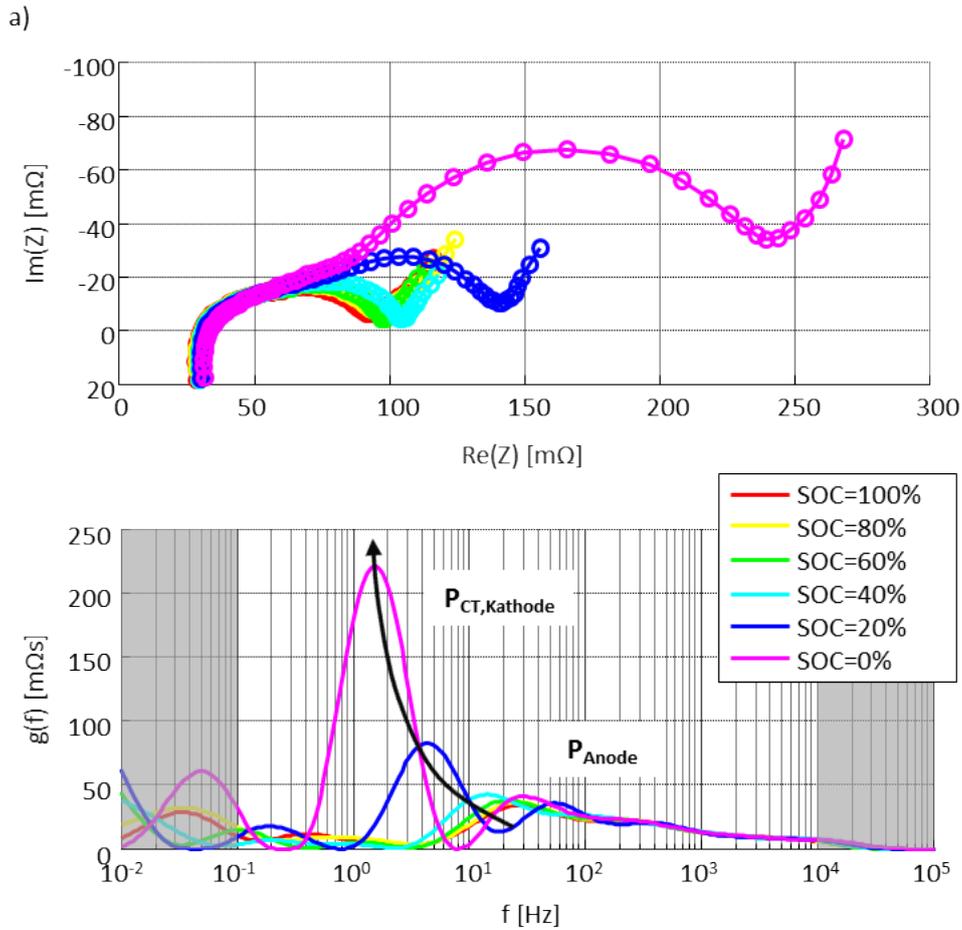


Bild 4.64: SOC-Variation einer kommerziellen Hochenergiepouchzelle (NCA – LCO/Graphit) bei $T=25^{\circ}\text{C}$ (a) Impedanzspektren und (b) dazugehörige DRTs

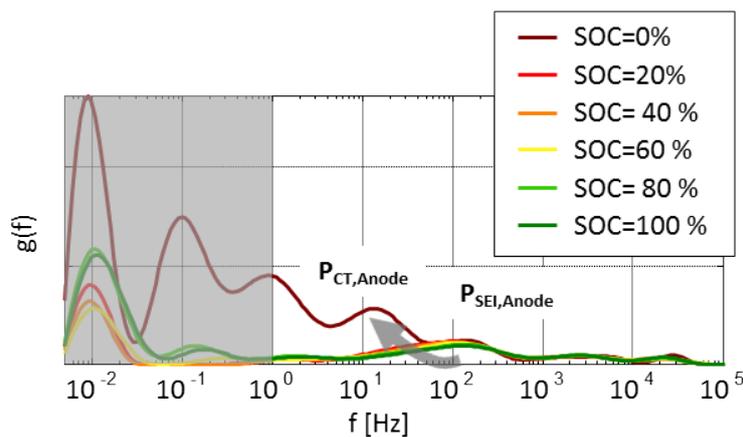


Bild 4.65: DRT einer SOC-Variation einer Anodenhalbzelle (Graphit) aufgenommen bei $T=25^{\circ}\text{C}$

deckt. Dieser Prozess kann also dem Ladungstransferprozess zwischen Anode und Elektrolyt (Chargetransferprozess Anode $P_{CT,A}$) zugewiesen werden. Zudem kann beobachtet werden, dass ein weiterer Prozess vorhanden ist, dieser sich bei höheren SOC's jedoch mit dem Ladungstransferprozess überdeckt. Da dieser Prozess keine SOC-Abhängigkeit aufweist, wird er dem Übergang zwischen Elektrolyt und der SEI-Schicht $P_{SEI,A}$ zugewiesen.

Der Kontaktwiderstand P_{CC} (Elektrode zu Ableiter) von heutigen Zellen ist auf Grund von optimierten Herstellungsprozessen wie das Kalandrieren (Walzen) der Elektroden sehr gering. Je nach Belastung kann sich der Übergang Elektrode zu Ableiter während des Betriebes jedoch dramatisch verschlechtern. Da dieser Prozess sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite im hochfrequenten Bereich zwischen 10 kHz und 100 kHz liegt, kann dieser bei einer Impedanzmessung an einer kommerziellen Vollzelle nicht identifiziert werden, da hier die induktiven Einflüsse zu groß sind.

4.6 Elektrochemische Modellierung von Lithium-Ionen Batterien

4.6.1 Elektrochemisches Ersatzschaltbild

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 in Kapitel 2.3 zuvor beschriebenen Ersatzschaltbildelementen und sollte möglichst jeden relevanten physikalischen Verlustprozess der Zelle/der Batterie berücksichtigen. In Abbildung 4.66 sind alle in einer Lithium-Ionen Batterie vorkommenden Verlustprozesse und das daraus resultierende Ersatzschaltbild gezeigt. Abhängig von der Wahl des Anodenmaterials gibt es auf Grund einer SEI-Bildung einen weiteren Ladungstransferprozess an der Anode. In diesem Fall muss das Ersatzschaltbild um ein weiteres RQ-Element auf der Anodenseite erweitert werden.

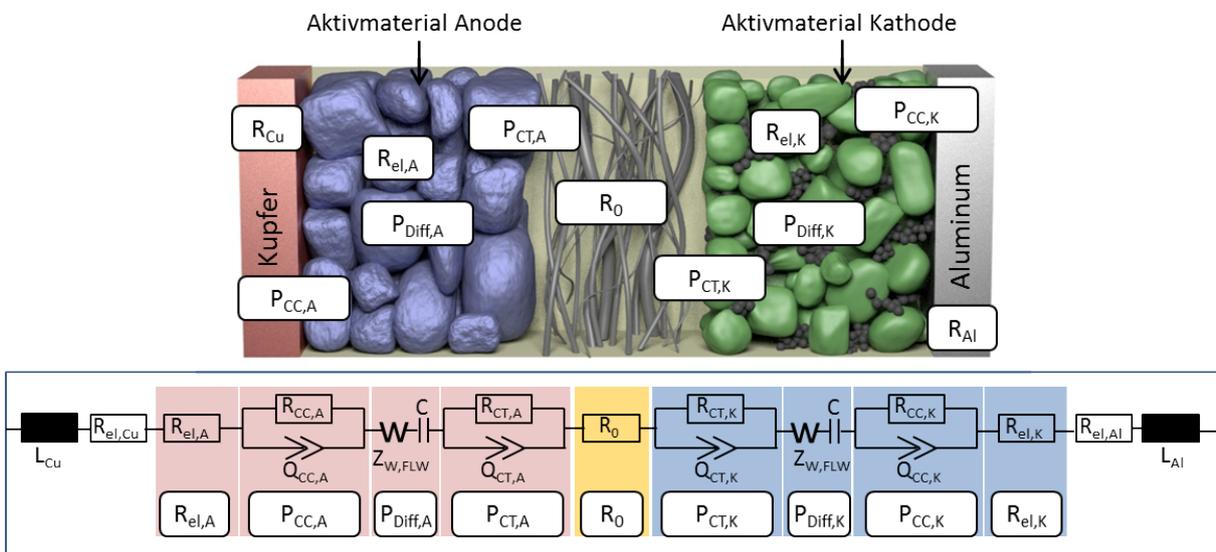


Bild 4.66: Schema einer Lithium-Ionen Batterie mit dazugehörigem Ersatzschaltbildmodell

4.6.2 Vereinfachtes elektrochemisches Ersatzschaltbild

In dieser Vorlesung wird ein vereinfachtes, elektrochemisches Ersatzschaltbildmodell für eine kommerzielle Lithium-Ionen Batterie vorgestellt. Das Ersatzschaltbildmodell wurde mit den Methoden aus den vorherigen Kapiteln entwickelt und stellt eine physikalisch motivierte Modellierung der auftretenden Verlustprozesse dar. Mit Hilfe der vorgestellten Methoden konnten die einzelnen Verlustprozesse in einer Lithium-Ionen Batterie identifiziert und zum Teil den Elektroden zugeordnet werden.

Abbildung 4.67 zeigt die Impedanzortskurve einer solchen kommerziellen Zelle mit dem angefiteten vereinfachten Modell. 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. Wie bereits erwähnt setzt sich der ohmsche Anteil aus den ohmschen Widerständen von Stromableitern, Elektroden und vor allem

dem Elektrolyt zusammen, die im Ersatzschaltbildmodell alle in einem seriellen ohmschen Widerstand (R_0) zusammengefasst werden. Im hohen bis mittleren Frequenzbereich (10 kHz bis 1 Hz) treten vier Verlustprozesse auf, die als Polarisationsverluste an verschiedenen Grenzflächen identifiziert werden können. Diese können jeweils mit einem RQ-Element beschrieben werden. Dabei stellt der hochfrequente Polarisationsprozess den jeweiligen Kontaktwiderstand (P_{CC}) zwischen Elektrode und Stromableiter dar. Da die Relaxationszeiten des Kontaktwiderstandes sowohl auf der Anoden- als auch auf der Kathodenseite identisch sind können diese nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Daher werden diese beiden Prozesse bei einer vereinfachten Betrachtung mit einem RQ-Element modelliert. Im mittleren Frequenzbereich lässt sich die Grenzfläche zwischen Anode und Elektrolyt identifizieren. Bei einer Graphit-Anode (SEI-Bildung) wird unter einer vereinfachten Betrachtung der Ladungstransferprozess zwischen Elektrolyt und der anodenseitigen Reaktionsschicht (SEI), sowie der Ladungstransferprozess zwischen SEI und Anode in einem Verlustprozess ($P_{CT,A}$) beschrieben. Bei tieferen Frequenzen tritt der Ladungstransferprozess zwischen Kathode und Elektrolyt ($P_{CT,K}$) auf. Im letzten Teil des Impedanzspektrums für Frequenzen unter 1 Hz zeigt sich das charakteristische kapazitive Verhalten von Lithium-Ionen Zellen, welches vollständig der Festkörperdiffusion (P_{Diff}) zuzuordnen ist. Dieser lässt sich durch das vorgestellte Finite-Length Warburg-Element modellieren. Um das kapazitive Verhalten wiederzugeben ist zusätzlich eine serielle Kapazität notwendig.

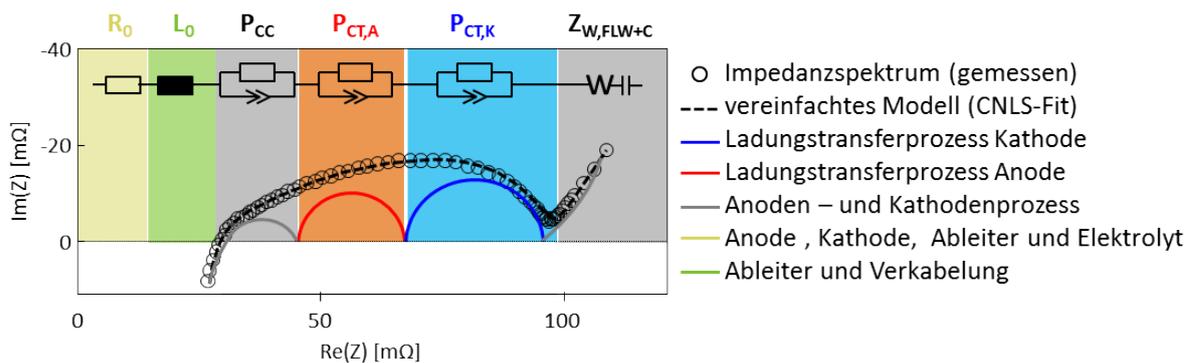


Bild 4.67: Impedanzortskurve einer kommerziellen Hochenergypouchzelle (NCA-LCO/Graphit) mit dazugehörigem Ersatzschaltbildmodell

4.6.3 Kettenleitermodell für poröse Elektroden

Um eine detailliertere Beschreibung der Verlustvorgänge in einer Li-Ionen Batterie zu erreichen, müssen die porösen Elektrodenstrukturen berücksichtigt werden. Dazu sind Parameter wie beispielsweise Schichtdicke, Porosität und Tortosität der jeweiligen Elektrode nötig. Diese werden anhand von Mikrostruktur Rekonstruktionsmethoden, welche im Rahmen dieser Vorlesung nicht behandelt werden ermittelt. Sind schließlich die Mikrostrukturparameter einer porösen Elektrode bekannt so können die Verluste anhand eines Kettenleitermodells beschrieben werden. Das Kettenleitermodell ("transmission line modelling", kurz TLM) einer porösen Elektrode ist in Abbildung 4.68 zu sehen.

χ_1 beschreibt die ohmschen Verluste im Transportweg durch das Elektrodenmaterial (inkl. Leitruß) und kann wie folgt beschrieben werden:

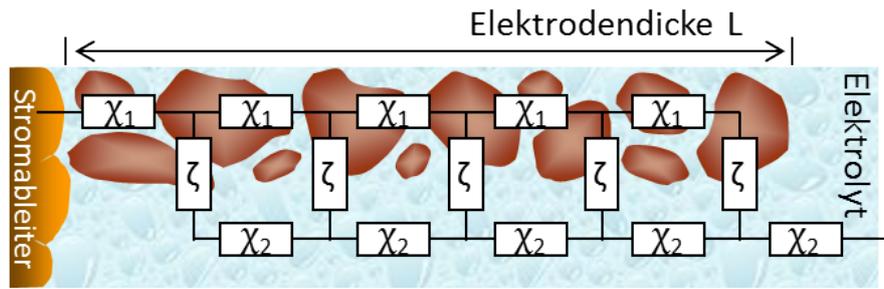


Bild 4.68: Kettenleitermodell (TLM) einer porösen Elektrode

$$R_{el} = \frac{1}{\sigma_{el,eff}} \cdot \frac{L}{A} = \chi_1 \cdot L \tag{4.17}$$

wobei $\sigma_{el,eff}$ der elektronischen Schichtleitfähigkeit, L der Elektrodendicke und A der Elektrodenfläche entsprechen. Wegen der guten elektronischen Leitfähigkeit von Graphit ($\sigma_{el,eff} > 1000S/m$) kann bei der Modellierung einer porösen Graphitanode der elektronische Pfad als Kurzschluss gesehen werden ($\chi_1 = 0$). Zum Vergleich weisen die eingesetzten Kathodenmaterialien eine elektronischen Leitfähigkeit zwischen $10S/m$ und $100S/m$ auf, wodurch hier χ_1 berücksichtigt werden muss.

χ_2 beschreibt die ohmschen Verluste im Transportweg durch den Elektrolyten und kann wie folgt beschrieben werden:

$$R_{ion} = \frac{1}{\sigma_{ion}} \cdot \frac{L}{A} \cdot \frac{\tau}{\epsilon} = \chi_2 \cdot L \tag{4.18}$$

wobei σ_{ion} der Elektrolytfähigkeit, L der Elektrodendicke, A der Elektrodenfläche, τ der Tortortosität und ϵ der Porosität entsprechen.

Die Einheiten der Verluste in den beiden Transportwegen werden dabei immer über die jeweilige Pfadlänge normiert Ω/m .

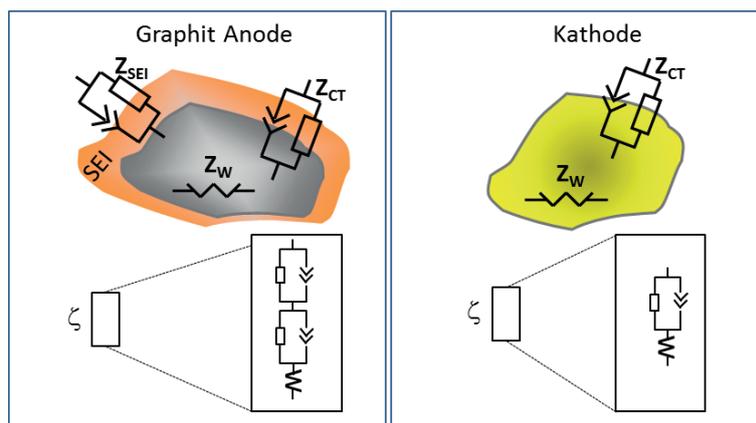


Bild 4.69: Übergangswiderstand ζ für eine Graphit Anode und einer Kathode

Die Ersatzimpedanz ζ besteht kathodenseitig aus einem RQ-Element, welches den Ladungstransfer an der Grenzschicht Elektrode-Elektrolyt beschreibt und einem Warburg-Element für die Lithiumdiffusion im Aktivmaterial. Zur Modellierung der Anode muss jedoch ein weiteres RQ-Glied hinzugefügt werden, da die SEI für einen weiteren Verlustprozess verantwortlich ist (Abbildung 4.69). Das Ersatzschaltbild unter Berücksichtigung poröser Elektroden ist in Abbil-

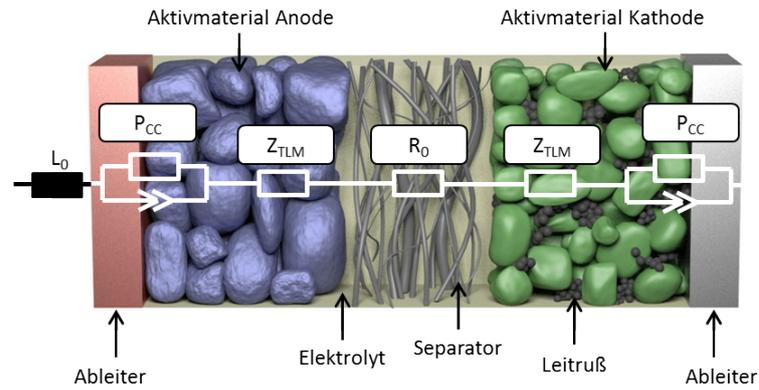


Bild 4.70: Schema einer Lithium-Ionen Batterie mit dazugehörigem Ersatzschaltbild unter Berücksichtigung einer porösen Elektrodenstruktur

dung 4.70 dargestellt.

4.6.4 Quantifizierung der Verlustprozesse

Mit den vorgestellten Methoden lassen sich nun physikalisch motivierte Modelle einer Li-Ionen Batterie aufstellen. Durch Anfiten eines solchen Modells an die Messdaten lassen sich nun die einzelnen Verlustprozesse quantifizieren. Dies ermöglicht eine genaue Analyse der Lithium-Ionen Zelle bezüglich Parameterabhängigkeit oder auch Alterungsverhalten der einzelnen Verlustprozesse. Hierbei wird das Modell mit einem Complex-Non-linear-Least-Squares-Fit (CLNS-Fit) an das gemessene Impedanzspektrum gefittet. Die daraus gewonnen Parameter der einzelnen Schaltelementen entsprechen dem jeweiligen Prozess. Als Beispiel wird das in Abbildung 4.67 eingeführte Modell herangezogen. Da in diesem vereinfachten Ersatzschaltbild der SEI-Prozess und der Ladungstransferprozesse auf der Anodenseite mit einem RQ-Element beschrieben werden, können diese beiden Prozesse hier nicht getrennt voneinander betrachtet werden. Dies gilt zudem auch für die beiden Kontaktwiderstände, welche im vereinfachten Modell zu einem Verlust zusammengefasst wurden.

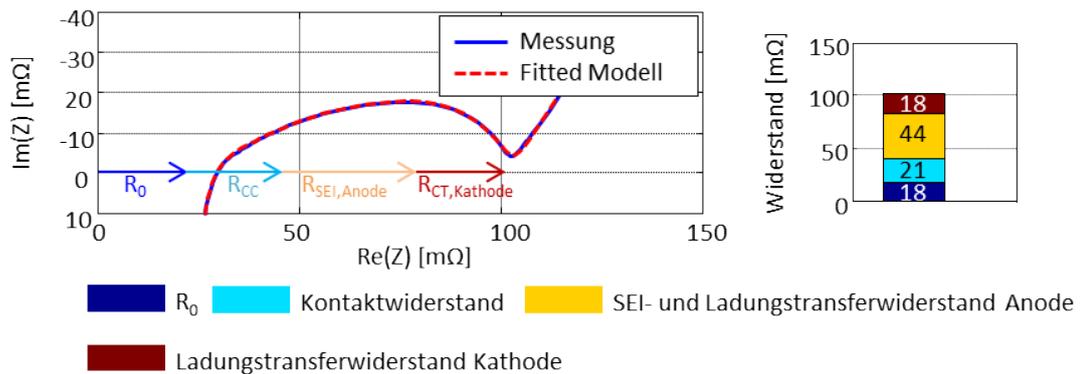


Bild 4.71: Prozessquantifizierung anhand eines gemessenen Impedanzspektrums aus Abbildung 4.67 mittels dem vereinfachten Modell

In Abbildung 4.71 sind die quantifizierten Verlustprozesse angegeben und zur Verdeutlichung im Impedanzspektrum eingezeichnet. Beim R_0 sowie bei den Kontaktwiderständen R_{CC} werden nun die induktiven Einflüsse vom Messaufbau und Zelldesign sichtbar. Diese führen zu einem früheren Durchtritt der realen Achse und kompensieren sogar teilweise die Kontaktwi-

derstände. Da im Modell die induktiven Einflüsse mit einer Spule beschrieben werden, können nun die tatsächlichen Prozesswiderstände (ohne induktiven Einfluss) ermittelt werden.

Arrhenius-Verhalten

Wird die Quantifizierung von Impedanzdaten einer Temperaturvariation durchgeführt (siehe Abbildung 4.63), so kann die Temperaturabhängigkeit der elektrochemischen Mechanismen, wie die ionische Leitfähigkeit oder ein Ladungstransferprozess untersucht werden. Ein verbreiteter Ansatz diese Temperaturabhängigkeit analytisch zu beschreiben liegt in der Annahme eines Arrheniusverhaltens:

$$R(T) = R_0 \cdot e^{\left(\frac{E_A}{k_B T}\right)} \quad (4.19)$$

wobei R_0 eine Konstante, E_A die Aktivierungsenergie, T die absolute Temperatur und k_B die Boltzmann-Konstante ist.

Gleichung 4.19 wird oft auch logarithmisch dargestellt:

$$\ln(R(T)) = \ln(R_0) + \frac{E_A}{k_B T} \quad (4.20)$$

Wird nun die Gleichung 4.19 bzw. 4.20 nach E_A aufgelöst, so kann die Aktivierungsenergie des jeweiligen Prozess ermittelt werden.

$$E_A = \ln\left(\frac{R(T)}{R_0}\right) \cdot k_B \cdot T \quad (4.21)$$

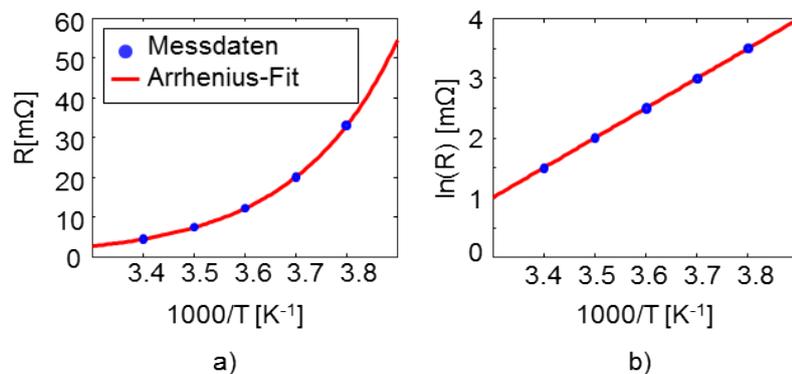


Bild 4.72: Beispielhafter Arrhenius-Fit eines Verlustmechanismus a) Widerstand über die Temperatur, b) Widerstand logarithmisch über die Temperatur

4.6.5 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.

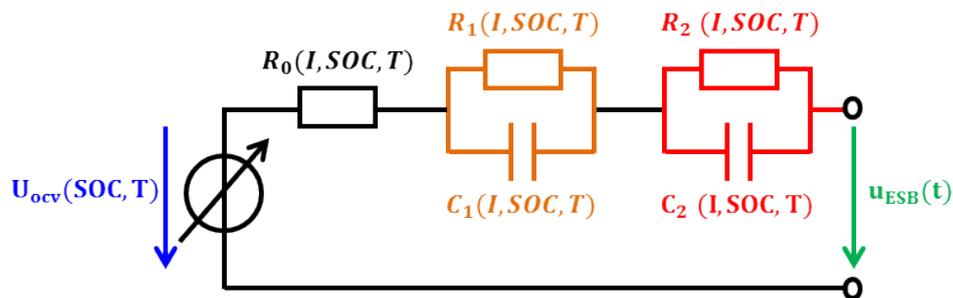


Bild 4.73: Einfaches Verhaltensmodell einer Lithium-Ionen-Batterie

Ein weit verbreitetes Modell ist in Abbildung 4.73 dargestellt. Es besteht aus einer gesteuerten Spannungsquelle (OCV) zur Modellierung der Leerlaufspannung, einem ohmschen Widerstand R_{ohm} und zwei RC-Gliedern, wobei die einzelnen Elemente folgende Funktionen übernehmen:

Spannungsquelle

Die Spannungsquelle dient zur Modellierung der Leerlaufspannung, die in Abhängigkeit vom Ladezustand und Temperatur adaptiert wird. Hierzu werden gewöhnlicherweise Kennlinien hinterlegt.

Ohmscher Widerstand

In diesem Widerstand R_{ohm} wird der rein ohmsche Anteil sowie alle Prozesse, deren charakteristische Frequenz oberhalb der Abtastfrequenz des Systems liegen abgebildet. Dieser weist eine Abhängigkeit von der Stromintensität, Ladungszustand und der Temperatur auf.

RC-Glieder

Die RC-Glieder werden zur Beschreibung der Prozesse abgebildet, deren charakteristische Frequenz unterhalb der Abtastfrequenz des Systems liegen. Grundsätzlich werden durch diese Vereinfachung alle auftretenden Polarisations- und anteilsweise auch Diffusionsprozesse beschrieben. Eine Verteilung der Relaxationszeiten, wie sie durch ein RQ-Element beschrieben werden, ist dadurch nicht mehr abzubilden. Prinzipiell kann das Verhalten einer Lithium-Ionen Batterie mit vielen in Reihe geschalteten RC-Elementen besser beschrieben werden. Aufgrund der größeren Komplexität beschränkt sich jedoch ein Verhaltensmodell in der Praxis nur auf wenige RC-Elemente.

Die Parameter der Ersatzschaltungselemente werden in der Regel durch Pulsmessungen oder mittels EIS in Abhängigkeit von Ladezustand, Temperatur und Strom identifiziert und in sogenannten "lookup tables" hinterlegt. In Abbildung 4.74 ist beispielhaft die modellierte und gemessene Spannung einer Lithium-Ionen Batterie gezeigt nachdem diese mit einem kurzen Strompuls belastet wurde. Zur Modellierung der Kennlinie wurde in diesem Beispiel das Ver-

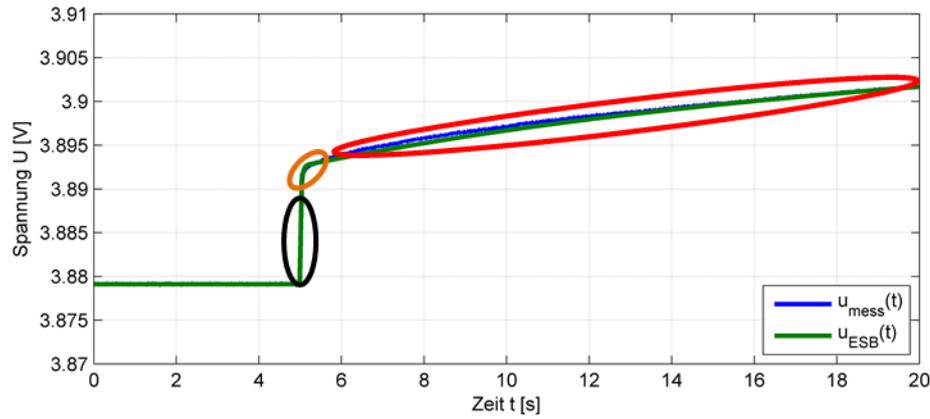


Bild 4.74: Spannungskennlinie einer Lithium-Ionen Batterie während eines Strompulses gemessen und mit dem Verhaltensmodell aus Abbildung 4.73 modelliert

haltensmodell aus Abbildung 4.73 herangezogen. Zuerkennen ist, dass die Spannungsantwort mit dem angenommenen Modell gut beschrieben werden kann. Hier würde ein weiteres RC-Element die tatsächliche Spannung zwar noch besser beschreiben, würde aber gleichzeitig auch zu einem größeren Rechenaufwand führen. Bei der Verhaltensmodellierung muss daher immer ein Kompromiss zwischen Güte und Echtzeitfähigkeit getroffen 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] *Center of Automotive Management*: Statista, 2016
- [11] *Kraftfahrt-Bundesamt*: Fachartikel: Emission und Kraftstoffe, 2011
- [12] *Bayrisches Landesamt für Umweltschutz*: Information über Abgase des Kraftfahrzeugverkehrs, April 2003
- [13] *McKinsey & Company*: Beitrag der Elektromobilität zu langfristigen Klimaschutzziele und Implikationen für die Automobilindustrie, 15. April 2010
- [14] *acatech - Deutsche Akademie der Technikwissenschaften*: Wie Deutschland zum Leitanbieter für Elektromobilität werden kann, 2010
- [15] *Die Bundesregierung*: Regierungsprogramm Elektromobilität, Mai 2011
- [16] *VDE*: E-Mobility 2020, Technologien - Infrastruktur - Märkte, November 2010
- [17] *VDE*: E-Mobility 2020, Technologien - Infrastruktur - Märkte, November 2010
- [18] *Autobild*: Elektroautos: die zehn Fahrzeuge mit der größten Maximalreichweite, Mai 2016
- [19] *Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit*: Wie klimafreundlich sind Elektroautos, 2015

Thermodynamik

- [20] *Lucas, K.*: Thermodynamik: die Grundgesetze der Energie- und Stoffumwandlungen, Berlin, Springer-Verlag 2001
- [21] *Stephan, K., Mayinger, F.*: Thermodynamik - Band 1 Einstoffsysteme, Berlin, Springer-Verlag 1998

- [22] *Stephan, K., Mayinger, F.*: Thermodynamik - Band 2 Mehrstoffsysteme und chemische Reaktionen, Berlin, Springer-Verlag 1999
- [23] *Riedel, E.*: Allgemeine und Anorganische Chemie, Berlin, Walter de Gruyter 1990
- [24] *Atkins, P.W.*: Physikalische Chemie, Weinheim, Wiley 1994
- [25] *Barrow, G.M.*: Physikalische Chemie – Lehrbuch für Chemiker, Verfahrenstechniker, Physiker ab 3. Semester, Wiesbaden, Vieweg & Sohn 1985
- [26] *Alonso, M., Finn E.J.*: Physik, München, Addison-Wesley, 1992
- [27] *Müller, I.*: Grundzüge der Thermodynamik mit historischen Anmerkungen, Heidelberg, Springer-Verlag 1999
- [28] *Langbein, W.*: Thermodynamik: Grundlagen und Anwendungen, Frankfurt a.M., Verlag Harri Deutsch 1999

Brennstoffzellen

- [29] *Ledjeff, K.*: Brennstoffzellen. Heidelberg, Müller 1995
- [30] *Kordesch, K., Simader, G.*: Fuel Cells and their applications, Weinheim, VCH 1996
- [31] *Euler, K.J.*: Entwicklung der elektrochemischen Brennstoffzelle, Thiemig 1974
- [32] *Justi, E.W., Winsel, A.W.*: Kalte Verbrennung - Fuel Cells. Wiesbaden, Steiner 1962
- [33] *Appleby A.J., Foulkes F.R.*: Fuel Cells, New York, Van Nostrand Reinhold 1989
- [34] *Gaur K. et al.*: Defects and electrical conduction in mixed lanthanum transition metal oxides, J. Mat. Science **23**, S. 1725-1728, 1988
- [35] *McDougall, A.*: Brennstoffzellen. München, Pfiemer 1980
- [36] European Fuel Cell Projects 1995-2000, EUR 19368, ISBN 92-828-8418-3
- [37] Broschüre des Forschungsverbund Sonnenenergie, Themen 1999/2000
- [38] *IFC International Fuel Cells*: <http://www.internationalfuelcells.com>
- [39] *Sulzer*
- [40] *DaimlerChrysler*
- [41] *Steele, B.C.H.*: Fuel-cell technology: Running on natural gas, Nature **400**, no. 6745, S. 619-621, 1999
- [42] *Dicks, A.L.*: Advances in catalysts for internal reforming in high temperature fuel cells, Journal of Power Sources **71**, S. 111-122, 1998
- [43] *Ledjeff, K. et al.*: Internal reforming for molten carbonate fuel cells, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **94**, S. 956-960, 1990
- [44] Proc. of the 4th European SOFC Forum, European Fuel Cell Forum, S. 59-115, 2000
- [45] *Metzker, J.*: Brennstoffzellen-Blockheizkraftwerke – Recherche und Vergleich unterschiedlicher Systeme im Hinblick auf die Modellbildung, Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik, Universität Karlsruhe (TH), Studienarbeit, 2005
- [46] *Schichlein*: Dissertation: Experimentelle Modellbildung für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC,IAM-WET, 2003

Batterien

- [47] *Kahlen, H.*: Batterien. Essen, Vulkan 1992
- [48] *Ledjeff, K.*: Energie für Elektroautos. Karlsruhe, Müller 1993
- [49] *Zirngiebl, E.*: Einführung in die angewandte Elektrochemie. Frankfurt am Main, Salle 1993
- [50] *Geller, S.*: Solid electrolytes. Topics in Applied Physics **21** Berlin, Springer 1977
- [51] *Schaumburg, H.*: Keramik. Stuttgart, Teubner 1994
- [52] *Dunn, B.*: Frontiers in beta-Alumina Research, MRS Bulletin 9/89

- [53] *Rand, D.A.J., Woods, R., Dell, R.M.*: Batteries for Electric Vehicles, Research Studies Press Ltd., Taunton, England, 1998
- [54] *Jossen, A., Weydanz, W.*: Moderne Akkumulatoren, Reichardt Verlag, 2006
- [55] *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
- [56] *BMWi*: Stand und Entwicklungspotenzial der Speichertechniken für Elektroenergie – Ableitung von Anforderungen an und die Auswirkungen auf die Investitionsgüterindustrie, 2009
- [57] *Linden, D., Reddy, T. B.*: Handbook of Batteries, Third Edition, McGraw-Hill Verlag, 2002
- [58] *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
- [59] '<http://www.el-cell.com>'
- [60] *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
- [61] '<http://www.VDA.de>'
- [62] *Hans-Peter Lenz, Werner Tober*: Praxisbericht Elektromobilität und Verbrennungsmotor, Springer Verlag, 2016
- [63] '<http://www.adac.de/infotestrat/tanken-kraftstoffe-und-antrieb/elektroantrieb/default.aspx?tabid=tab2>'
- [64] *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
- [65] 'www.grs-batterien.de'
- [66] *M. Holzapfel*: Stand der Batterieentwicklung, Regional Eco Mobility, 2013
- [67] *Schmidt, J.P.*: Dissertation: Verfahren zur Charakterisierung und Modellierung von Lithium-Ionen Zellen, IAM-WET, 2013
- [68] *Reiner Korthauer*: Handbuch Lithium-Ionen-Batterien, Berlin Heidelberg, Springer-Verlag 2013
- [69] *Illig, J.*: Dissertation: Physically based Impedance Modelling of Lithium-Ion Cells, IAM-WET, 2014
- [70] *VDE*: Kompendium: Li-Ionen-Batterien, Grundlagen, Bewertungskriterien, Gesetze und Normen, Stand: Juli 2015