

# Brennstoffzellen-Grundlagen

Prof. Dr.-Ing. Ellen Ivers-Tiffée

*Institut für Angewandte Materialien  
Werkstoffe der Elektrotechnik (IAM-WET)*



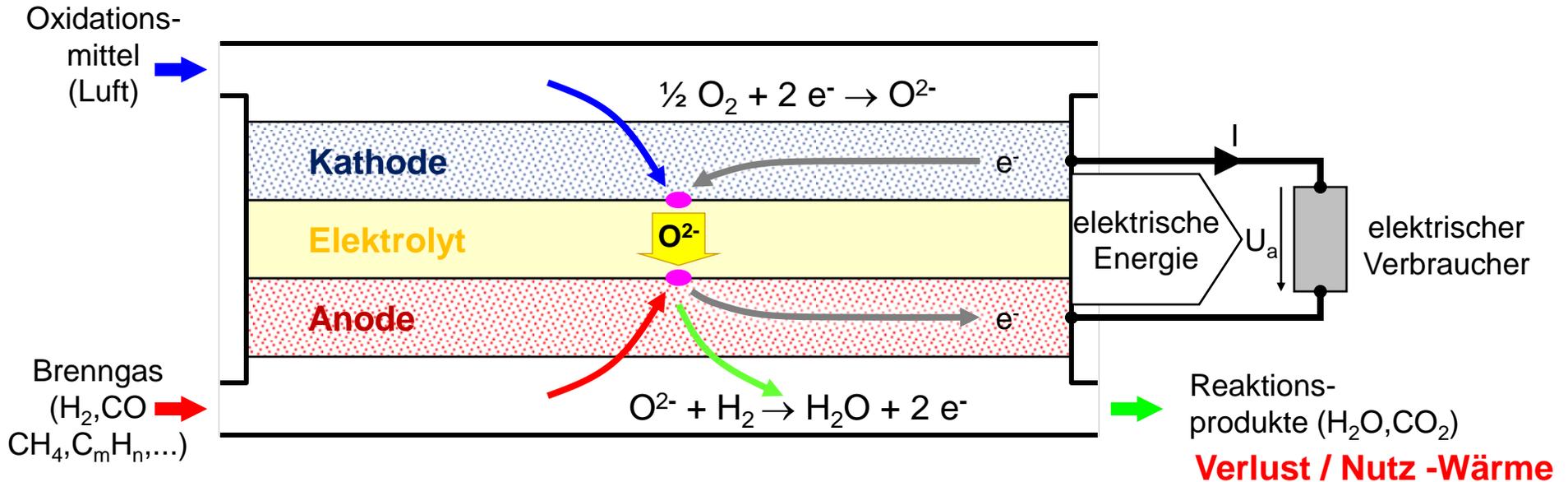
# Elektrochemische Energiewandlung in Brennstoffzellen

## Prinzip der Brennstoffzelle

Reale Brennstoffzelle:

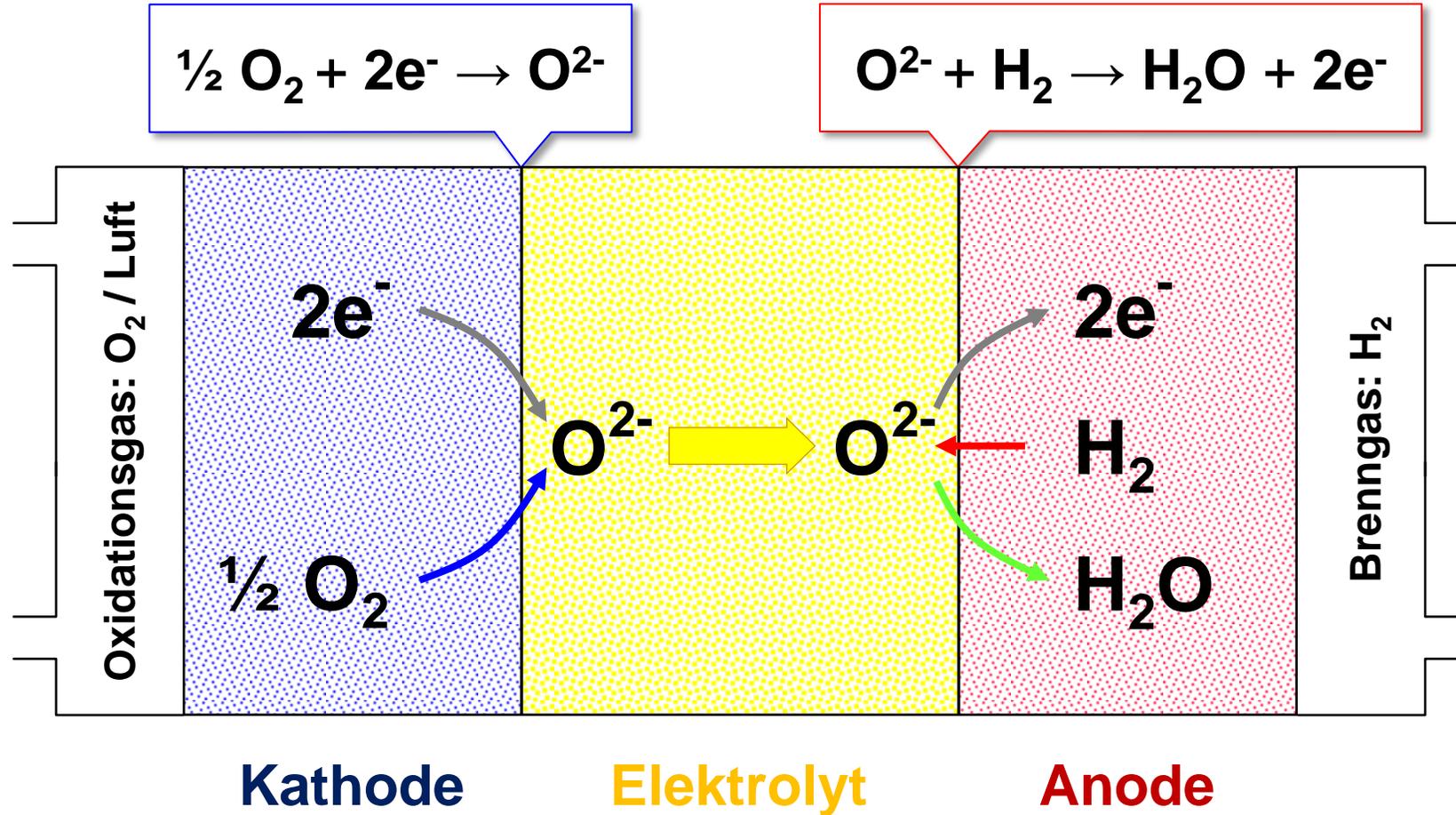
$$U_a = U_{th} - \sum_k U_{v,k} \approx U_L - I_{Last} \cdot R_i(I_{Last})$$

nichtlinearer Innenwiderstand  $R_i$



# Brennstoffzellenreaktionen

## Teilreaktionen an Kathode und Anode

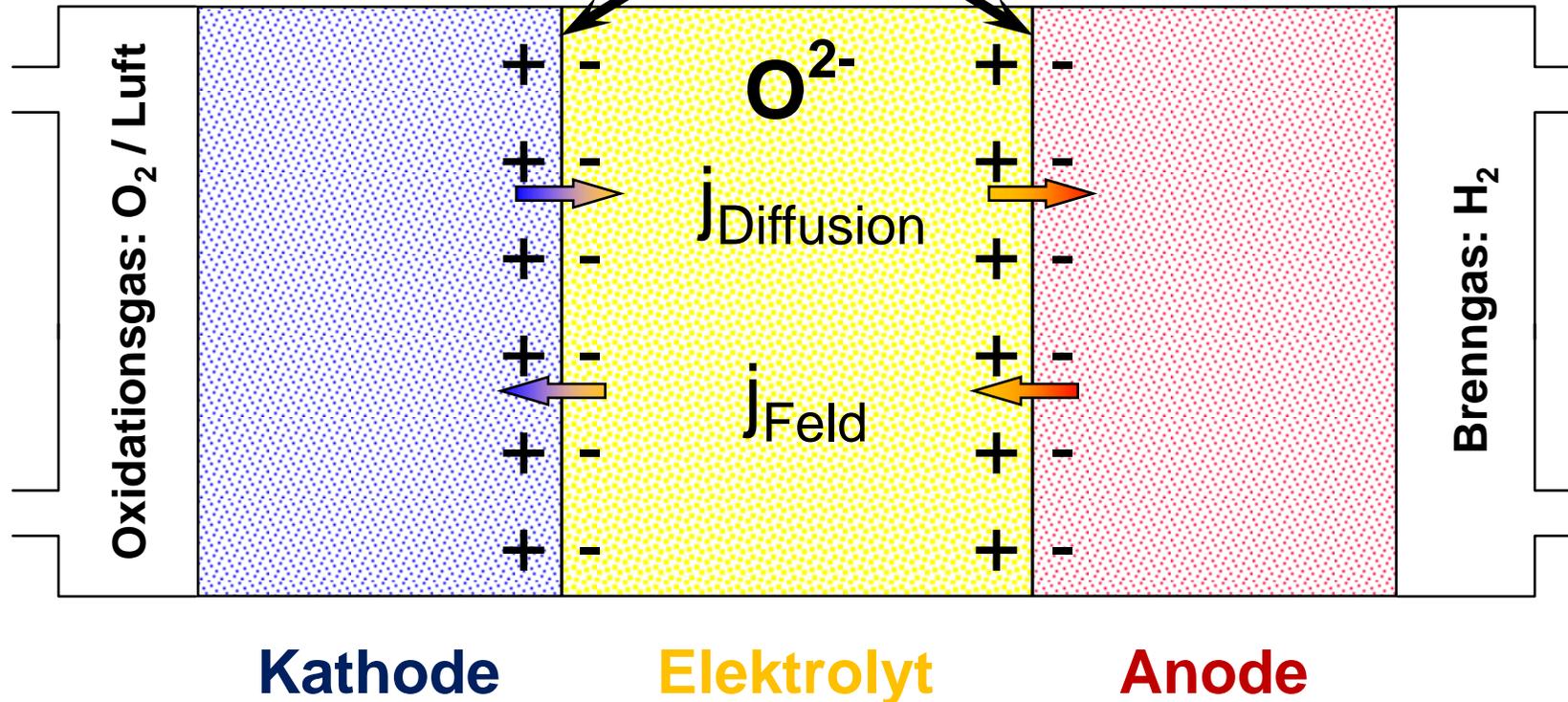


# Entstehung der Zellspannung

## Elektrische Doppelschichten

$$j_{\text{Diffusion}} = j_{\text{Feld}}$$

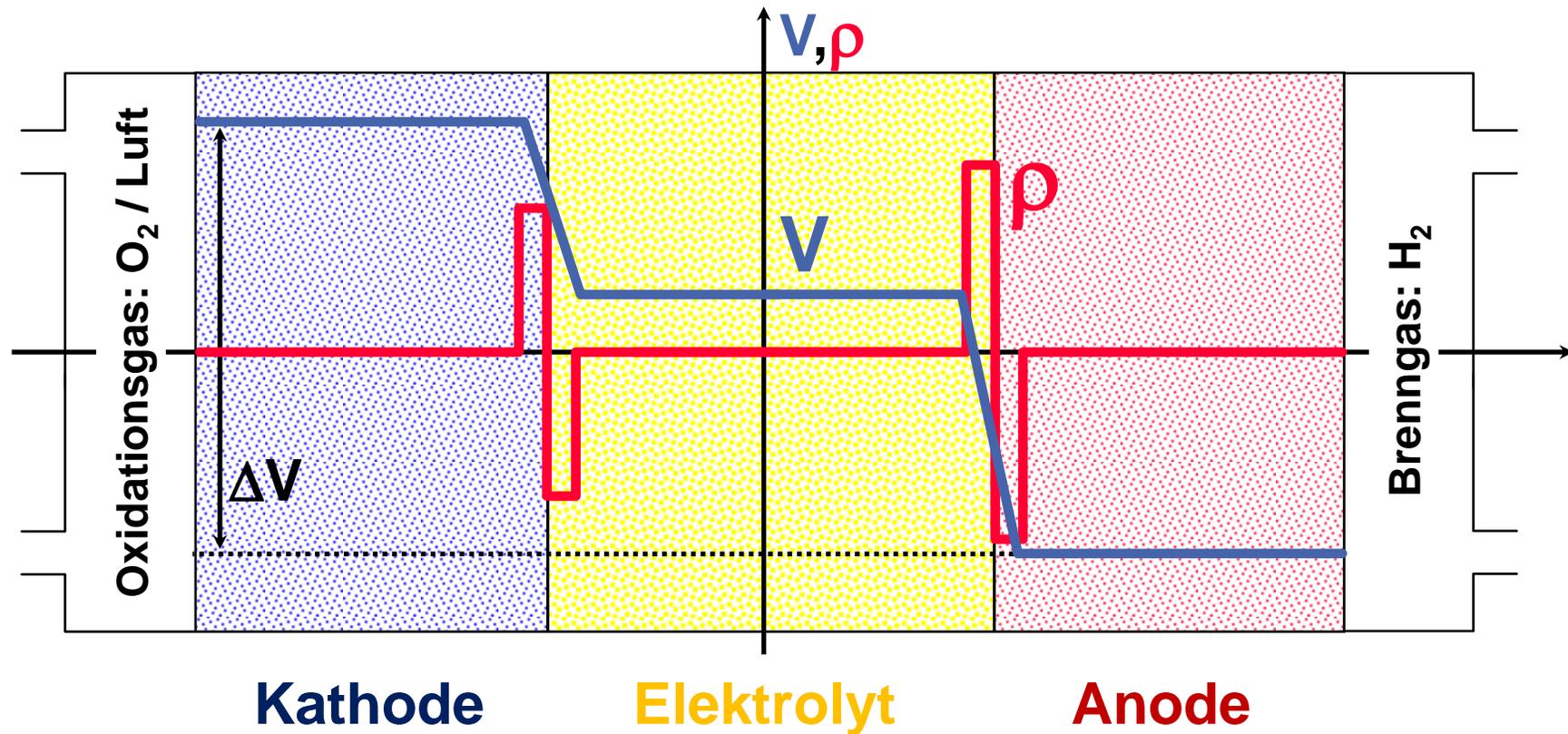
elektrische Doppelschichten  
(Raum- bzw. Flächenladungen)



# Entstehung der Zellspannung

## Raumladungen und elektrisches Potential

$\rho$  - Raumladung  
 $V$  - elektrisches Potential



## Zellreaktion:



## Theoretische Zellspannung:

$$U_{\text{th}} = -\frac{\Delta G}{nF}$$

Faradaykonstante:

$$F = 96485.3 \text{ As/mol}$$

Ladungszahl der Ionen:

$$n(\text{O}^{2-}) = 2$$

freie Reaktionsenthalpie:

$\Delta G$

Reaktionsenthalpie:

$\Delta H$

Reaktionsentropie:

$\Delta S$

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

Gleichgewicht an der Anode:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

$$\Delta G^{\text{Anode}} = \Delta G_0(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{Anode}}}{p_{\text{H}_2}^{\text{Anode}} \cdot \sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{Anode}}}} \right) = 0$$

$$\Delta G = RT \cdot \ln \left( \frac{\sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{Anode}}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{Kathode}}}} \right) \rightarrow U_{\text{th}} = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{\sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{Kathode}}}}{\sqrt{p_{\text{O}_2}^{\text{Anode}}}} \right)$$

### Konzentrationsgradient

#### Chemisches Potential

$$\mu_i = \mu_{i,c}^0 + RT \cdot \ln c_i$$

#### Ionen Ladungszahl

$n$

### Elektrisches Feld

#### Elektrisches Potential

$\Phi$

#### Elektrochemisches Potential

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + n \cdot F \cdot \Phi$$

$$\Rightarrow W = n \cdot \int_{\tilde{\mu}_{i,1}}^{\tilde{\mu}_{i,2}} d\tilde{\mu}_i = Q \cdot (\tilde{\mu}_{i,2} - \tilde{\mu}_{i,1})$$

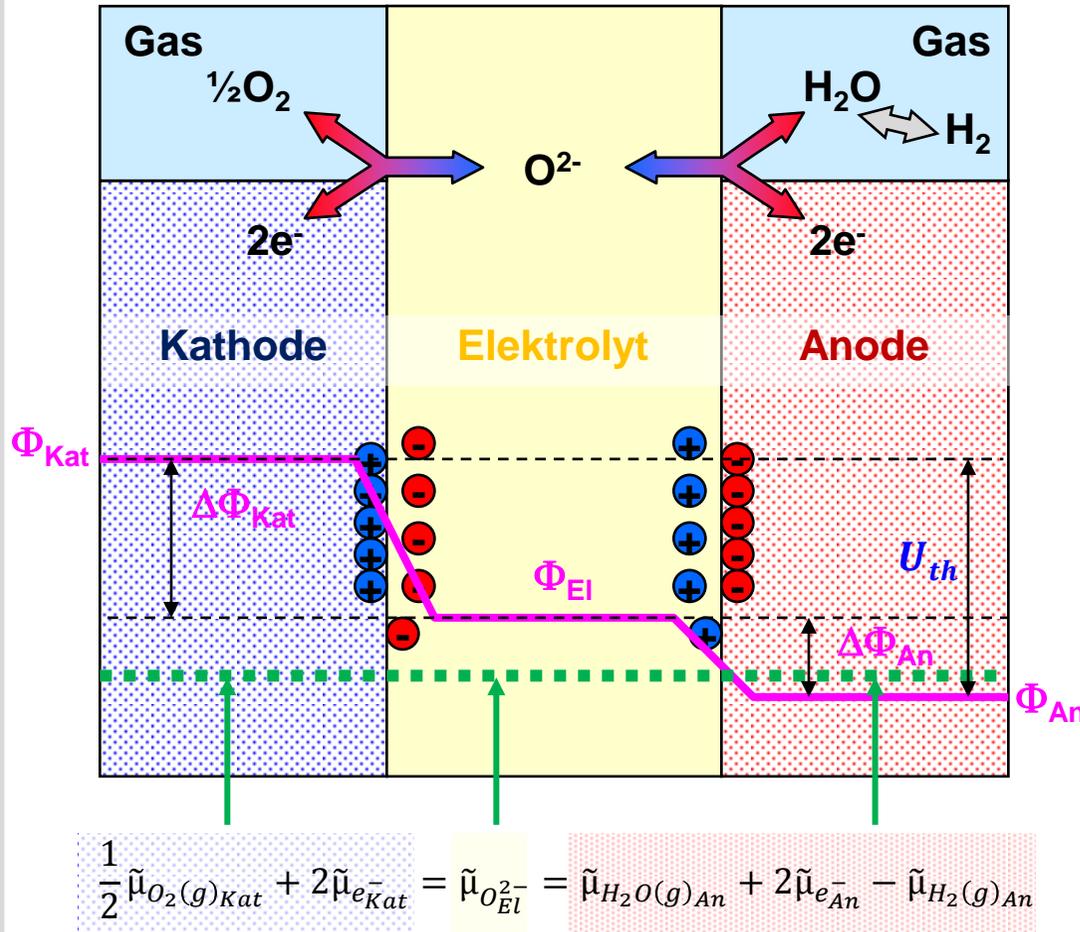
$$\text{Gleichgewicht: } \tilde{\mu}_i = \text{const}, \text{ bzw. } \Delta G = \sum_k m_k \cdot \tilde{\mu}_k - \sum_i m_i \cdot \tilde{\mu}_i = 0$$

F: Faraday-Konstante (96485.3 As/mol)



# Elektroden und Elektrochemie

## Theoretische Zellspannung



Reaktion:



Gleichgewicht:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} + 2\tilde{\mu}_{H_2(g)_{An}} &= \tilde{\mu}_{H_2O(g)_{An}} + 2\tilde{\mu}_{e_{An}^-} \\ \tilde{\mu}_{H_2(g)_{An}} &= \mu_{H_2(g)_{An}} \\ \tilde{\mu}_{H_2O(g)_{An}} &= \mu_{H_2O(g)_{An}} \\ \tilde{\mu}_{e_{An}^-} &= \mu_{e_{An}^-} - F \cdot \Phi_{An} \\ \tilde{\mu}_{O_{El}^{2-}} &= \mu_{O_{El}^{2-}} - 2F \cdot \Phi_{El} \end{aligned}$$

Halbzellenpotential Anode:

$$\begin{aligned} \Delta\Phi_{An} &= \Phi_{An} - \Phi_{El} \\ &= \frac{1}{2F} (\mu_{H_2O(g)_{An}} - \mu_{H_2(g)_{An}} + 2\mu_{e_{An}^-} - \mu_{O_{El}^{2-}}) \end{aligned}$$

Theoretische Zellspannung:

$$U_{th} = \Delta\Phi_{Kat} - \Delta\Phi_{An} = \Phi_{Kat} - \Phi_{An}$$

$$U_{\text{th}} = \Delta\Phi_{\text{Kat}} - \Delta\Phi_{\text{An}} = \Phi_{\text{Kat}} - \Phi_{\text{An}} = \frac{1}{2F} \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{Kat}}} + \mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} - \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}} \right)$$

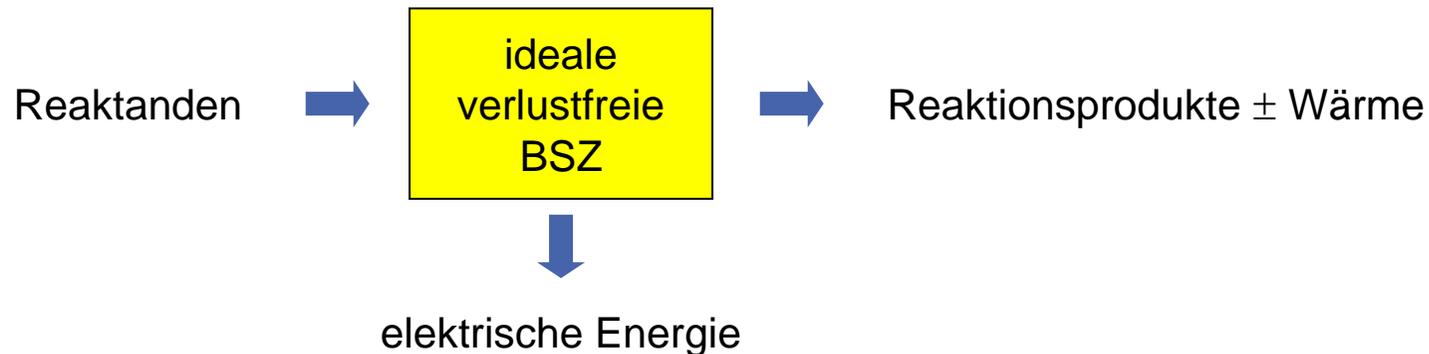
Gleichgewicht an der Anode:  $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{An}}} + \mu_{\text{H}_2(\text{g})_{\text{An}}} = \mu_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})_{\text{An}}}$

➔ 
$$U_{\text{th}} = \frac{1}{2F} \left( \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{Kat}}} - \frac{1}{2} \mu_{\text{O}_2(\text{g})_{\text{An}}} \right) = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left( \frac{P(\text{O}_2)_{\text{Kat}}}{P(\text{O}_2)_{\text{An}}} \right)$$

- Der Unterschied im Partialdruck der in ionisierter Form durch den Elektrolyten transportierten Spezies bestimmt den Wert der Zellspannung.
- In der idealen BSZ liegen diese in den jeweiligen Gasräumen im Gleichgewicht mit anderen Verbindungen vor.

### Ideale verlustfreie Brennstoffzelle

- isothermer ( $T=\text{const.}$ ) und isobarer ( $p=\text{const.}$ ) Betrieb
- Gaszusammensetzungen an den Elektroden unveränderlich
- Reaktanden und Reaktionsprodukte lokal im thermodynamischen Gleichgewicht
- gasdichter, rein ionenleitender Elektrolyt
- Leitfähigkeit von Elektrolyt und Elektroden  $\rightarrow \infty$
- ideale, verlustfreie Elektroden



(ideale) Wärmekraftmaschine: Carnot Wirkungsgrad

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\text{erzeugte Arbeit}}{\text{aufgewendete Wärme}} = \frac{\Delta Q_1 - \Delta Q_2}{\Delta Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

(ideale, verlustfreie) Brennstoffzelle:  $\Delta H = -W_{\text{el}} + Q = \Delta G + Q = \Delta G + T \cdot \Delta S$



- isotherm
- isobar
- Gaszusammensetzung konstant
- lokales thermodynamisches Gleichgewicht
- Elektroden und Elektrolyt ideal und verlustfrei

$$\eta_{\text{th}} = 1 - \frac{T \cdot \Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$$

Vergleich: BSZ-WKM

$$\Delta H = Q = T_V \cdot \Delta S$$

mit:

$$T_1 = T_V = \Delta H / \Delta S$$

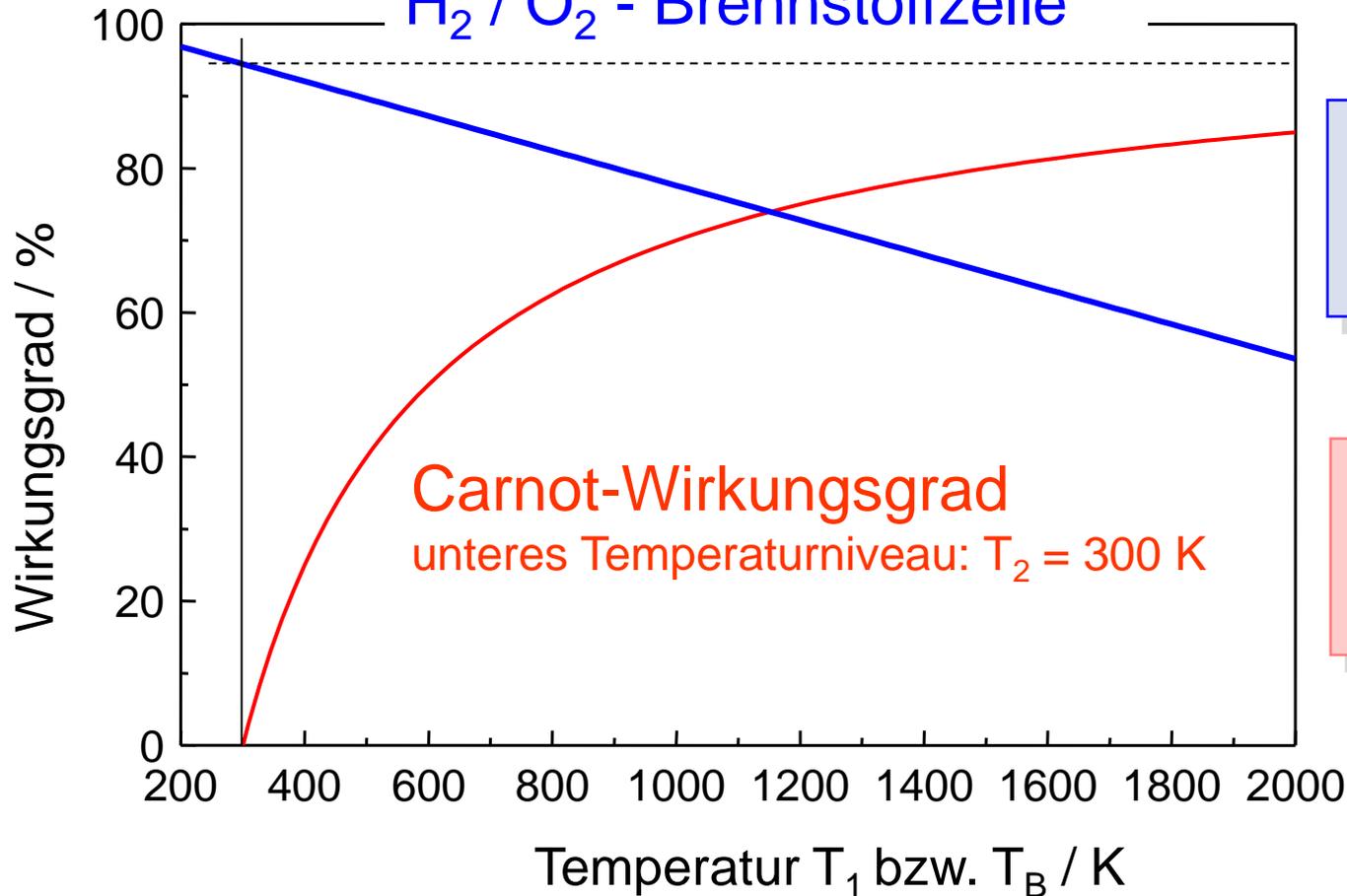
$$\Delta H, \Delta S \neq f(T)$$

$$\Delta G(T) = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{\Delta H - T_2 \Delta S}{\Delta H} = \frac{\Delta G(T_2)}{\Delta H} = \eta_{\text{th}}(T_2)$$

# Thermodynamischer Wirkungsgrad für Brennstoffzellen und Carnot-Wirkungsgrad für Wärmekraftmaschinen

## Maximalwirkungsgrad der $H_2 / O_2$ - Brennstoffzelle



$$\eta_{th} = \frac{\Delta G_0}{\Delta H_0}$$

$$\eta_{Carnot} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

# Thermodynamische Grundlagen

## Daten für verschiedene Reaktionen

Brennstoff	Reaktion	$\Delta H_0$ kJ mol <sup>-1</sup>	$\Delta G_0$ kJ mol <sup>-1</sup>	n	$U_{th}$ V	$\eta_{th}$ %
Wasserstoff	$H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$	-285.8	-237.2	2	1.229	83.0
Methan	$CH_4(g) + 2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2 H_2O(l)$	-889.9	-817.6	8	1.060	91.9
Kohlenmonoxid	$CO(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO_2(g)$	-282.8	-257.0	2	1.332	90.9
Kohlenstoff	$C(s) + 1/2 O_2(g) \rightarrow CO(g)$	-110.5	-137.2	2	0.711	124.1

bei 298 K, oberer Heizwert, Reaktionsprodukt: (l) = liquid, (g) = gaseous

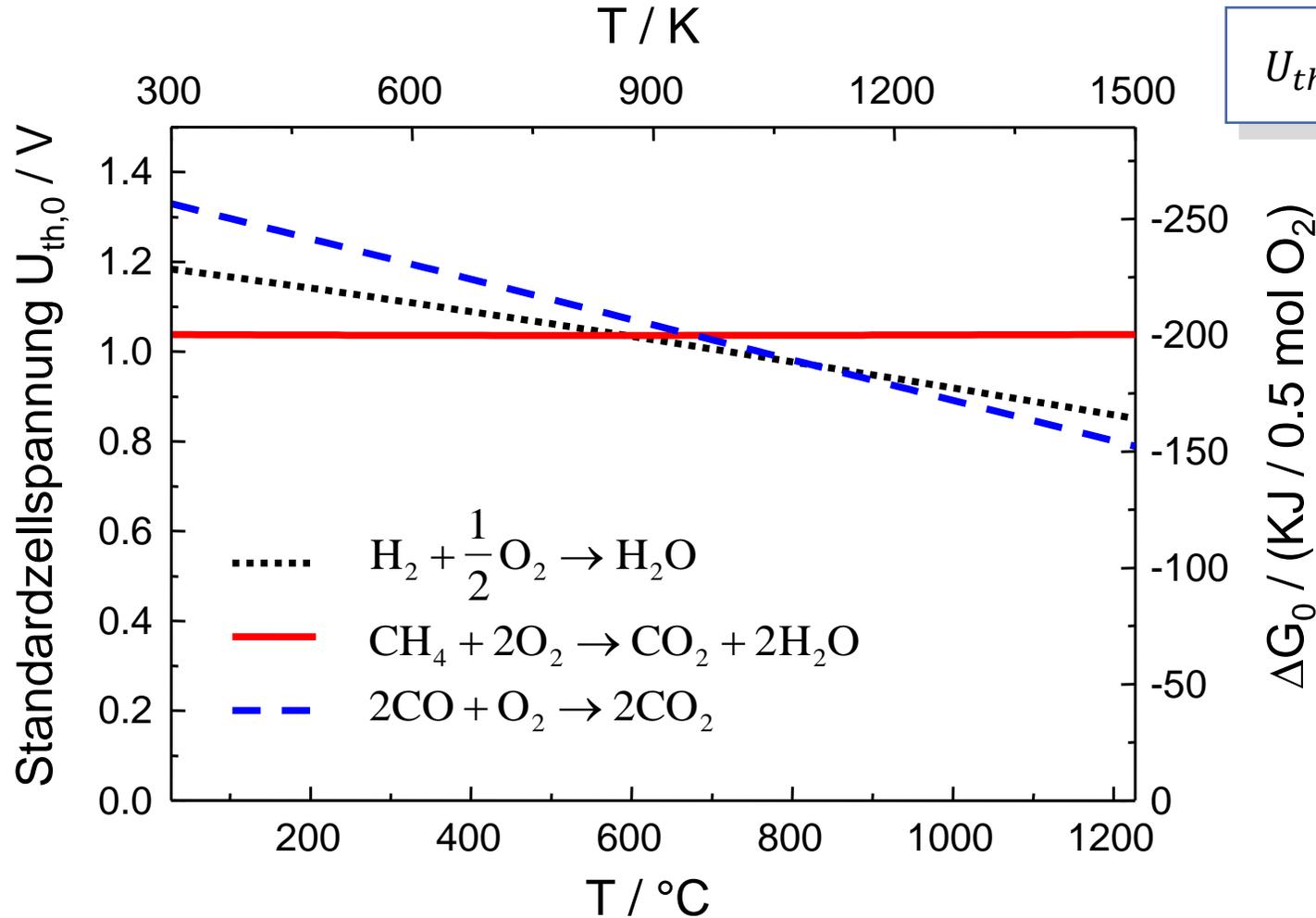
Reaktionsentropie  $-T \cdot \Delta S < 0 \Rightarrow \eta_{th} > 1$   
(Verbrauch von Wärme)

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

# Theoretische Zellspannung

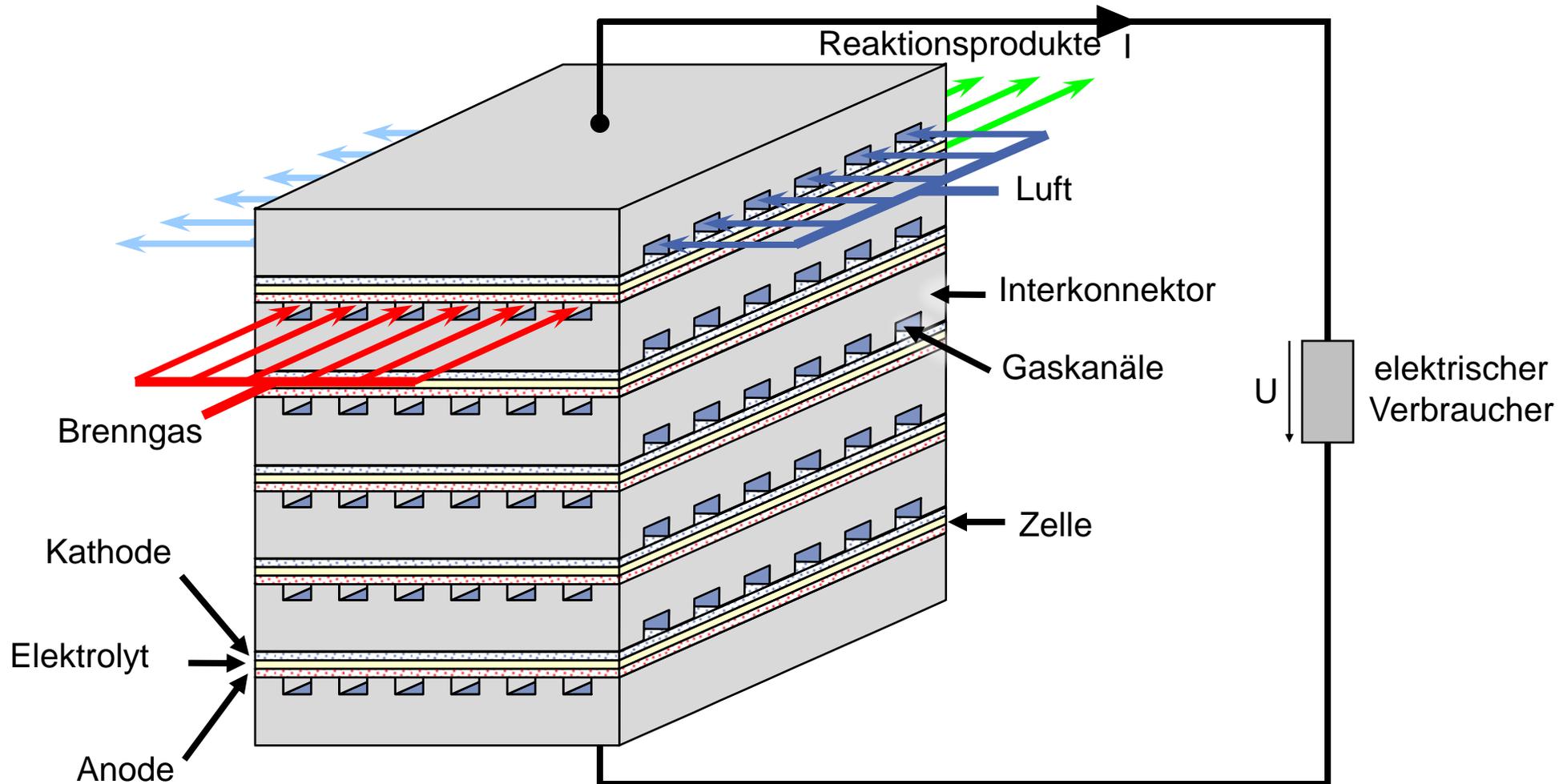
## Temperaturabhängigkeit

$$U_{th,0}(T) = -\frac{\Delta G_0(T)}{nF}$$



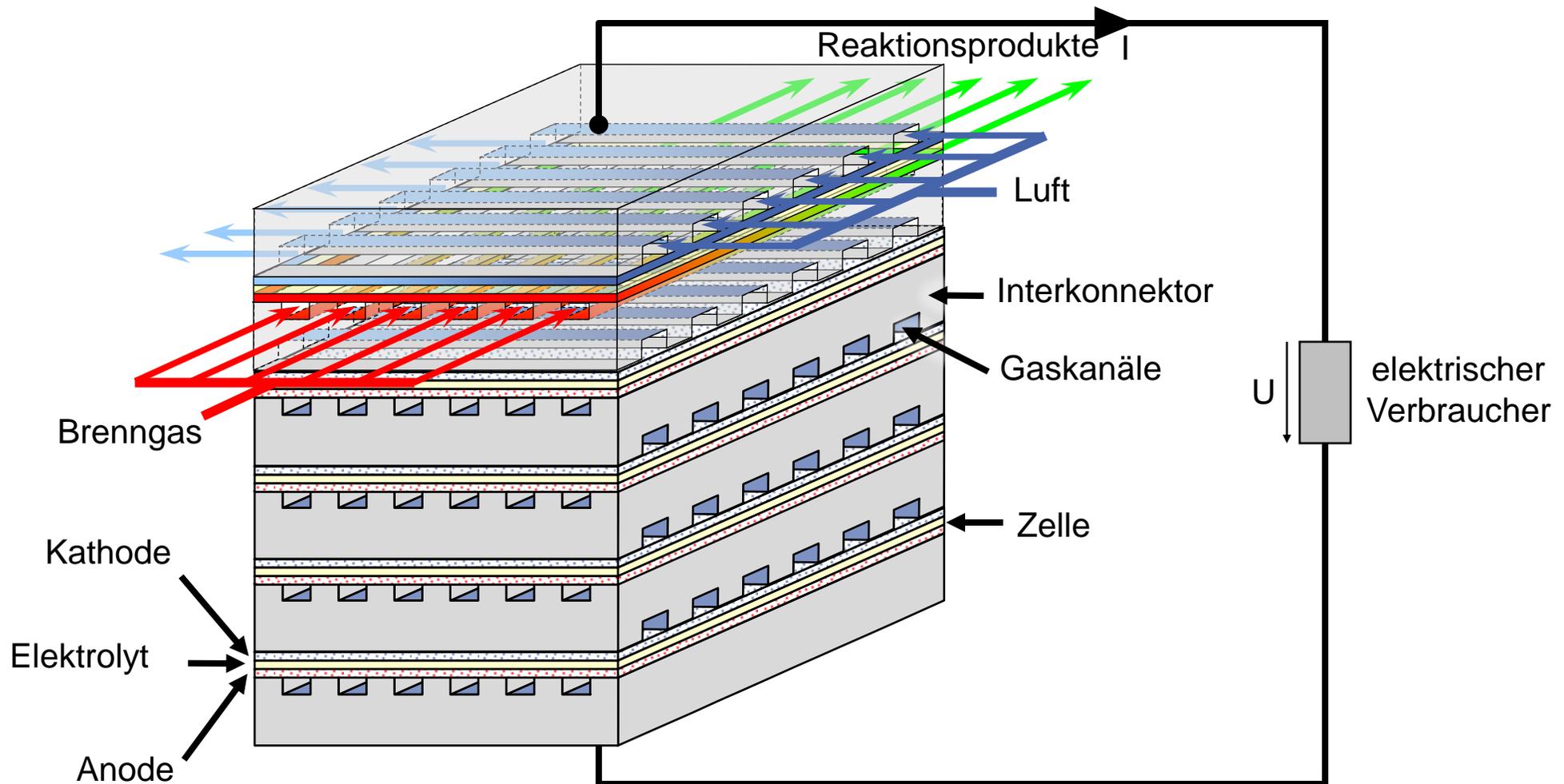
# Elektrochemische Energiewandlung in Brennstoffzellen

## Planarer Brennstoffzellen-Stack



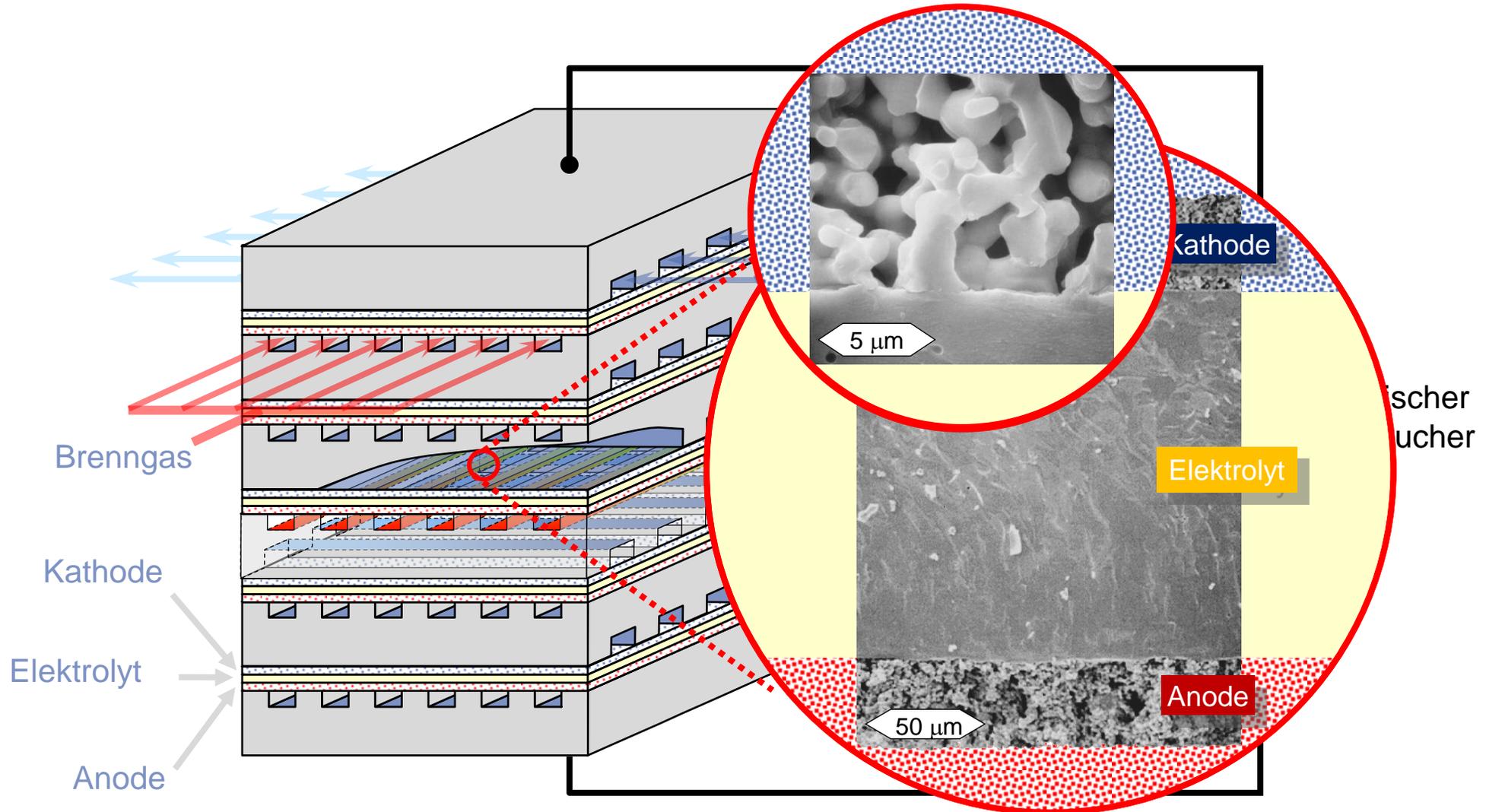
# Elektrochemische Energiewandlung in Brennstoffzellen

## Betriebsbedingungen im Stack



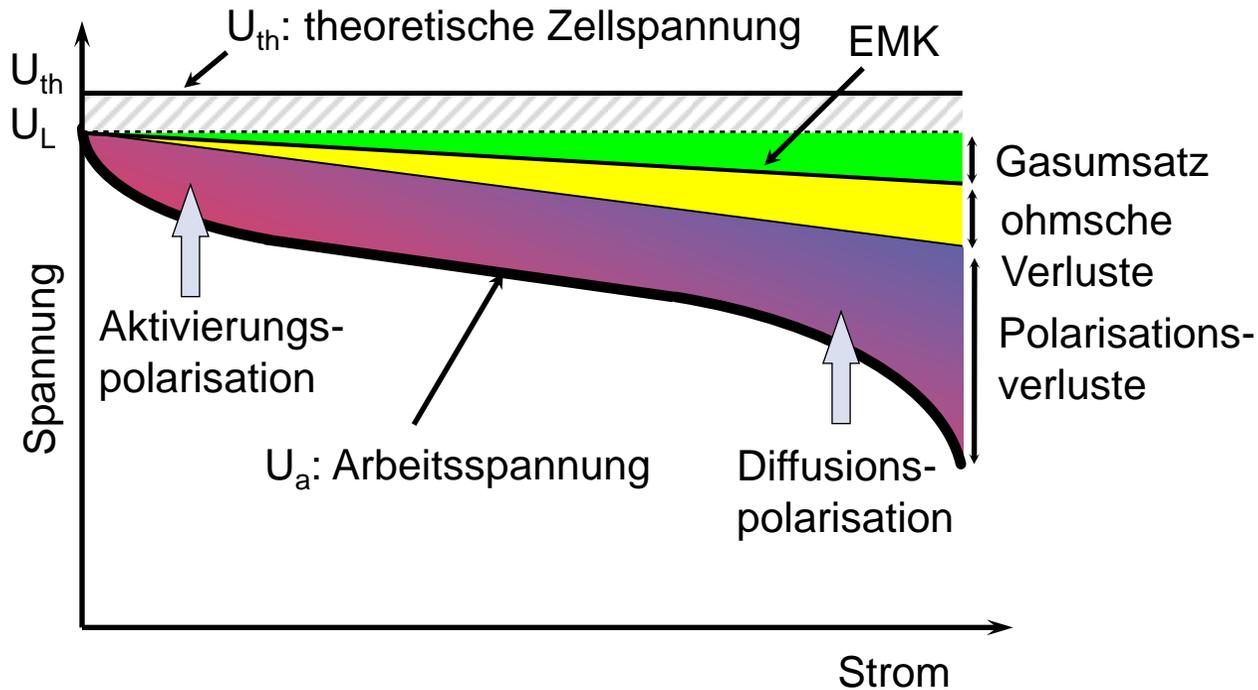
# Brennstoffzellen-Messtechnik

## Elektrische Charakterisierung unter realen Betriebsbedingungen



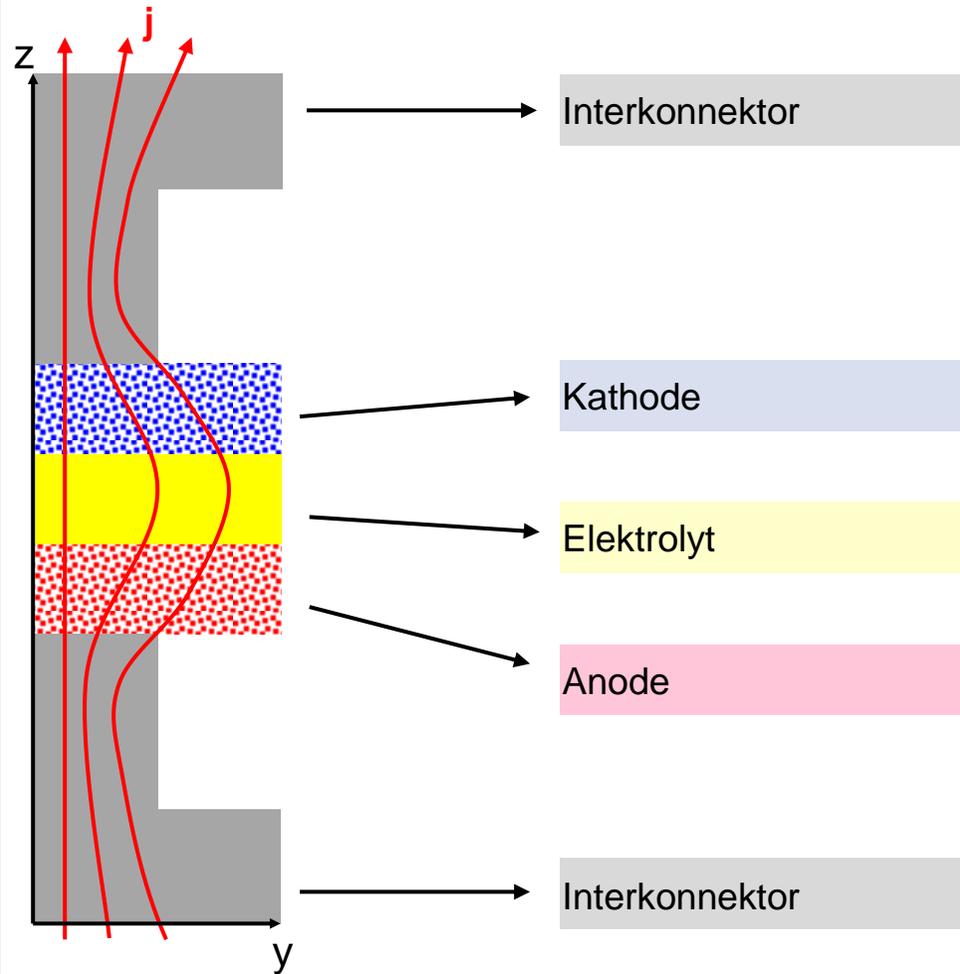
Reale Brennstoffzelle:

$$U_a = U_{th} - \sum_k U_{v,k} \approx U_L - I_{Last} \cdot R_i(I_{Last})$$



### Betriebsparameter

- Temperatur
- Gasfluß Kathode
- Gaszusammensetzung Kathode
- Gasfluß Anode
- Gaszusammensetzung Anode
- Brenngasausnutzung



Ohmsche Verluste:

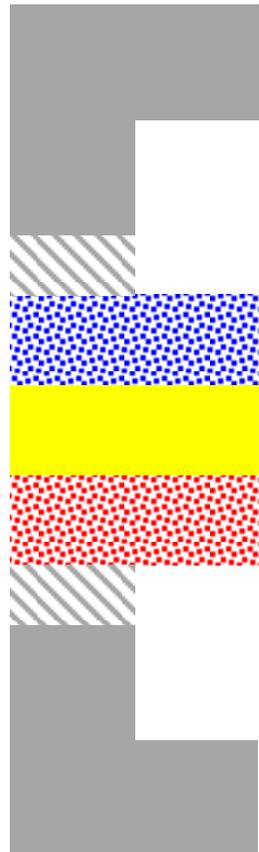
$$U_{\Omega} = \frac{d}{\sigma(T)} \cdot j$$

weitere Anteile/Erhöhung durch:

- poröse Materialien (Elektroden)
- Kontaktwiderstände (Korrosion)
- Geometrie (Stromverteilung)

# Verlustmechanismen

## Ohmsche Verluste in der SOFC



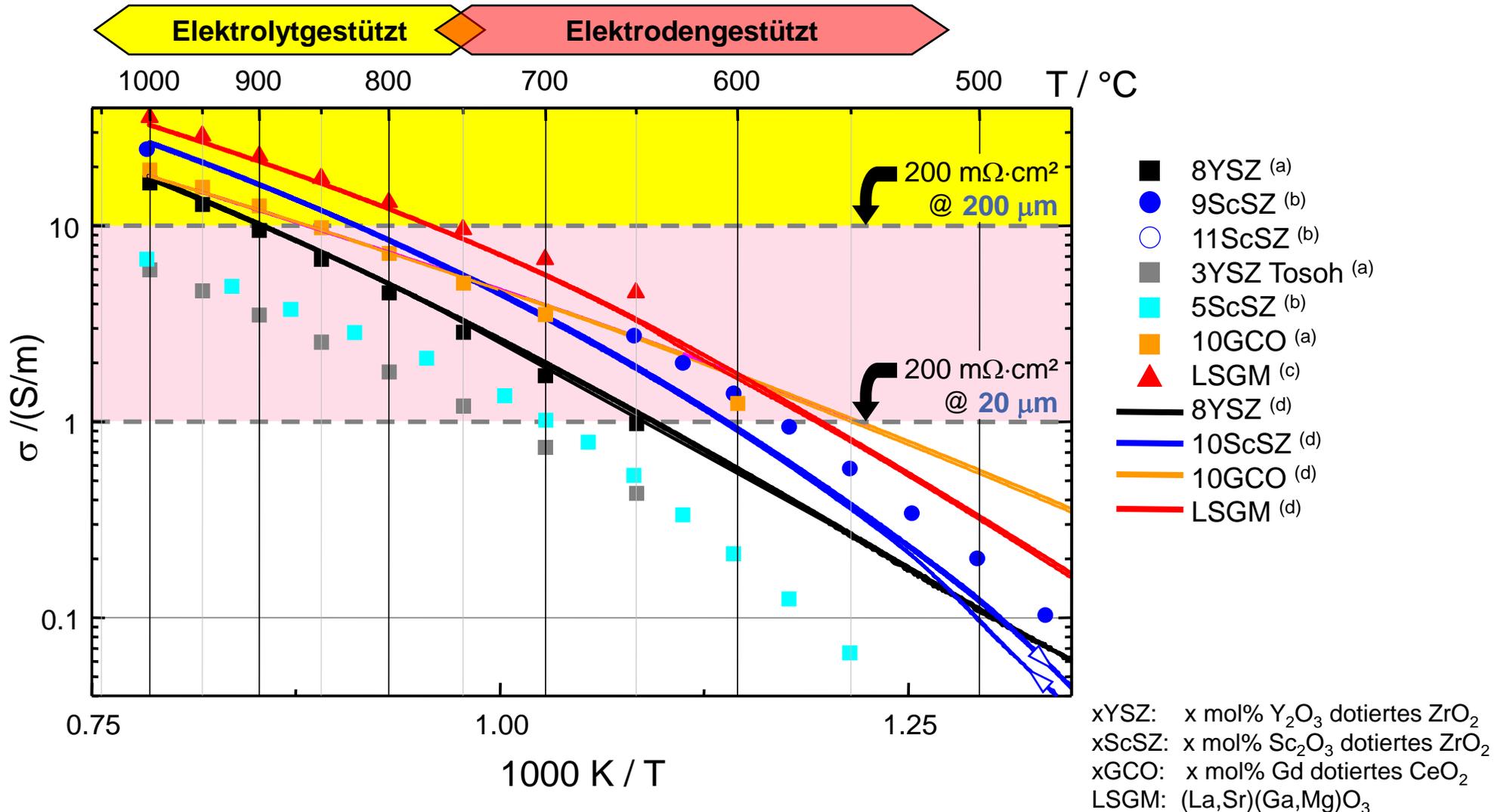
Komponente	Material	Schichtdicke µm	Elektrische Eigenschaften @	
			950°C	650°C
Interkonnektor	HT-Alloy	1500	$10^6$ S/m	$10^6$ S/m*
Kathode	LSM	50...500	$10^4$ S/m	$10^4$ S/m*
Elektrolyt	8YSZ	5...150	12 S/m	1 S/m
Anode	Ni/YSZ	50...500	$10^5$ S/m	$10^5$ S/m*
Interkonnektor	HT-Alloy	1500	$10^6$ S/m	$10^6$ S/m

\* Temperaturabhängigkeit ist vernachlässigbar

\*\* geschätzte Werte (abhängig von Interkonnektor-Material)

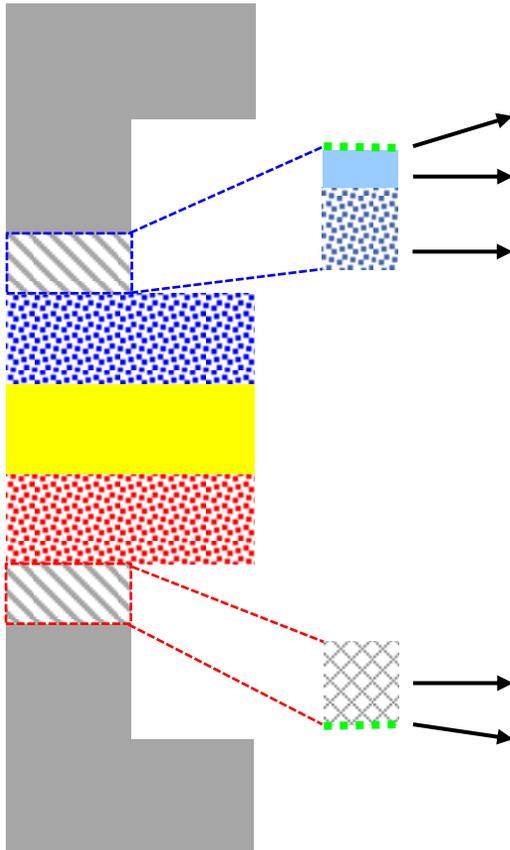
# Verlustmechanismen

## Ohmsche Verluste im Elektrolyt



# Verlustmechanismen

## Ohmsche Verluste in der SOFC



Komponente	Material	Schichtdicke µm	Elektrische Eigenschaften @	
			950°C	650°C
Interkonnektor	HT-Alloy	1500	$10^6$ S/m	$10^6$ S/m*
Kontaktwiderstand	-	-	10 mΩ cm <sup>2</sup>	10 mΩ cm <sup>2**</sup>
Beschichtung	LSCr	30	$10^3$ S/m	-
Kontaktierung	LSM	50	$10^4$ S/m	$10^4$ S/m*
Kathode	LSM	50...500	$10^4$ S/m	$10^4$ S/m*
Elektrolyt	8YSZ	5...150	12 S/m	1 S/m
Anode	Ni/YSZ	50...500	$10^5$ S/m	$10^5$ S/m*
Kontaktierung	Ni-Netz	200	$2 \cdot 10^5$ S/m	$2 \cdot 10^5$ S/m*
Kontaktwiderstand	-	-	10 mΩ cm <sup>2</sup>	10 mΩ cm <sup>2**</sup>
Interkonnektor	HT-Alloy	1500	$10^6$ S/m	$10^6$ S/m

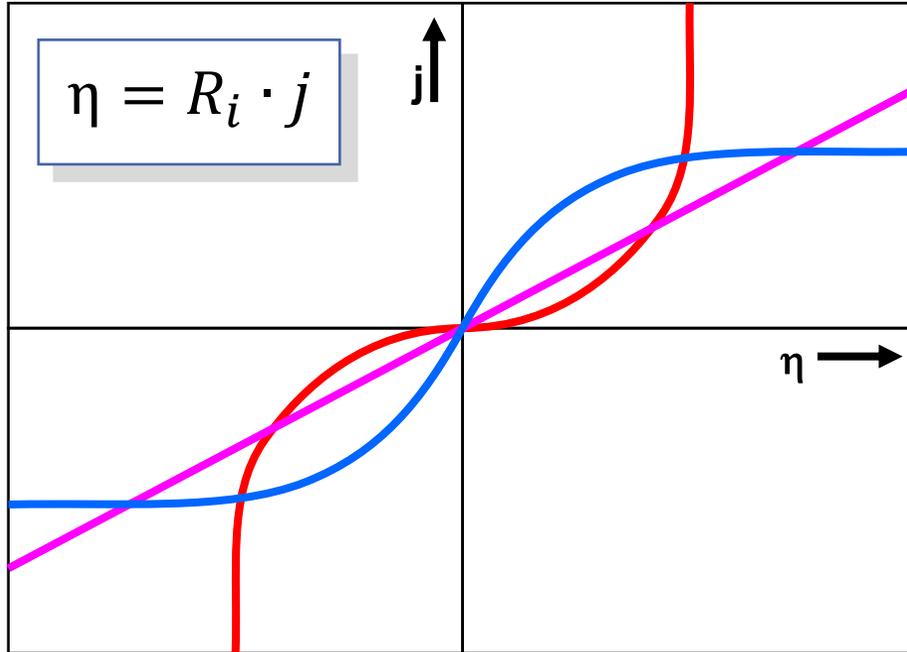
\* Temperaturabhängigkeit ist vernachlässigbar

\*\* geschätzte Werte (abhängig von Interkonnektor-Material)

# Verlustmechanismen

## Polarisationsverluste in den Elektroden

### Überspannungen



widerstandskontrolliert



Ohmsche Verluste

diffusionskontrolliert



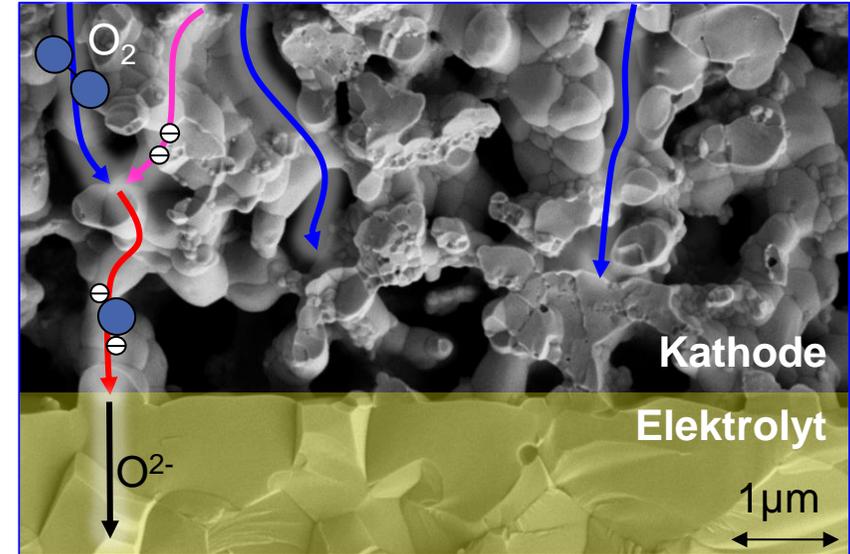
Diffusionspolarisation

durchtrittskontrolliert



Aktivierungspolarisation

### REM Aufnahme (Querschnitt)



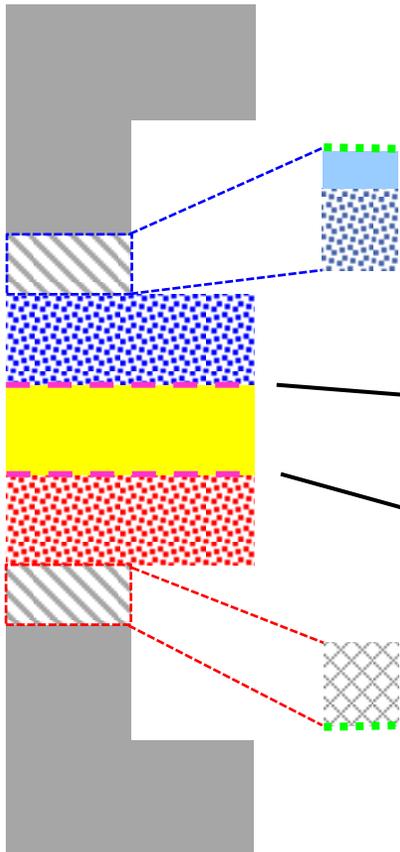
Reale Elektroden



Überlagerung der  
Verlustmechanismen

# Verlustmechanismen

## Polarisationsverluste in der SOFC



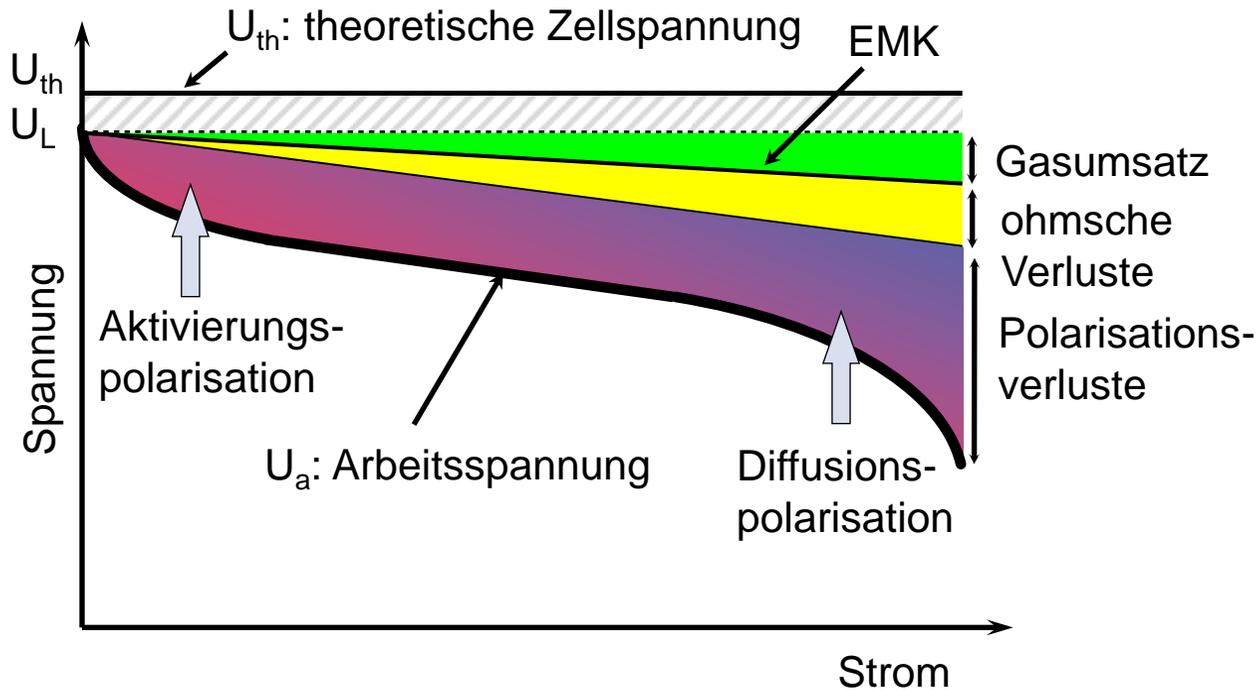
Komponente	Material	Schichtdicke µm	Elektrische Eigenschaften @	
			950°C	650°C
Interkonnektor	HT-Alloy	1500	$10^6$ S/m	$10^6$ S/m*
Kontaktwiderstand	-	-	10 mΩ cm <sup>2</sup>	10 mΩ cm <sup>2</sup> **
Beschichtung	LSCr	30	$10^3$ S/m	-
Kontaktierung	LSM	50	$10^4$ S/m	$10^4$ S/m*
Kathode	LSM	50...500	$10^4$ S/m	$10^4$ S/m*
	<b>Polarisationswiderstand</b>	-	<b>300 mΩ cm<sup>2</sup></b>	<b>600 mΩ cm<sup>2</sup></b>
Elektrolyt	8YSZ	5...150	12 S/m	1 S/m
	<b>Polarisationswiderstand</b>	-	<b>100 mΩ cm<sup>2</sup></b>	<b>200 mΩ cm<sup>2</sup></b>
Anode	Ni/YSZ	50...500	$10^5$ S/m	$10^5$ S/m*
Kontaktierung	Ni-Netz	200	$2 \cdot 10^5$ S/m	$2 \cdot 10^5$ S/m*
Kontaktwiderstand	-	-	10 mΩ cm <sup>2</sup>	10 mΩ cm <sup>2</sup> **
Interkonnektor	HT-Alloy	1500	$10^6$ S/m	$10^6$ S/m

\* Temperaturabhängigkeit ist vernachlässigbar

\*\* geschätzte Werte (abhängig von Interkonnektor-Material)

Reale Brennstoffzelle:

$$U_a = U_{th} - \sum_k U_{v,k} \approx U_L - I_{Last} \cdot R_i(I_{Last})$$

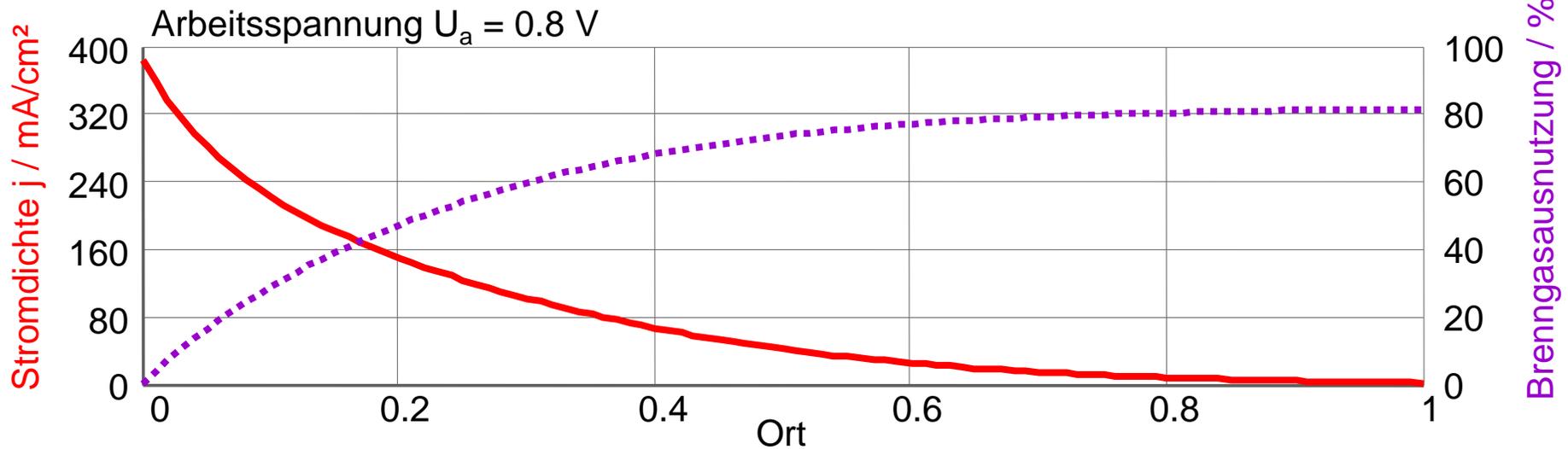
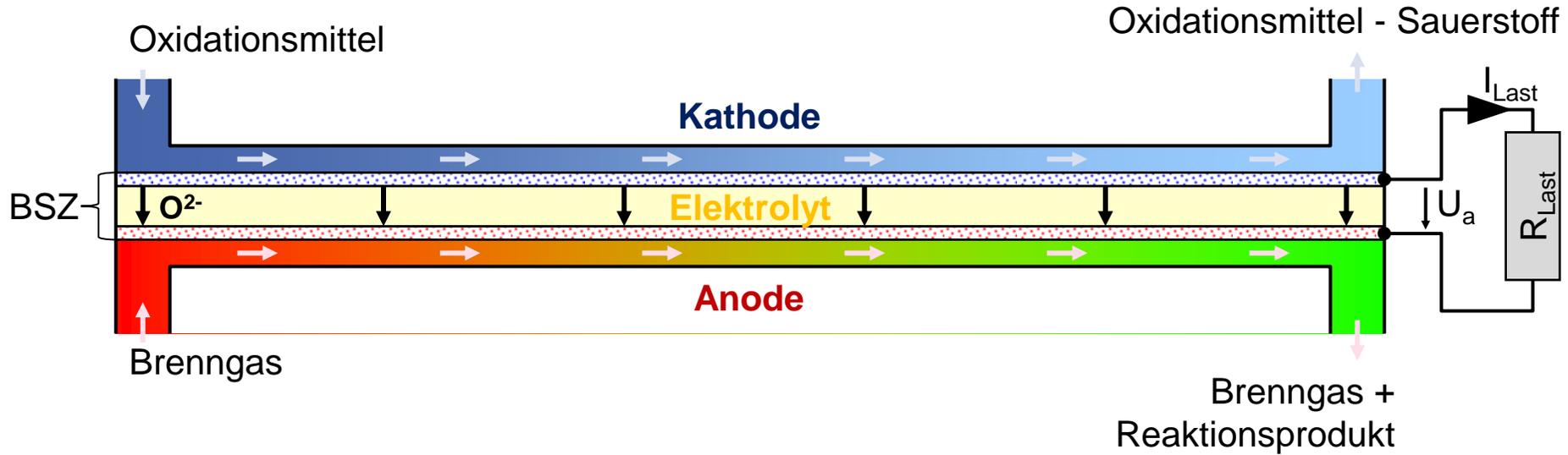


### Betriebsparameter

- Temperatur
- Gasfluß Kathode
- Gaszusammensetzung Kathode
- Gasfluß Anode
- Gaszusammensetzung Anode
- Brenngasausnutzung

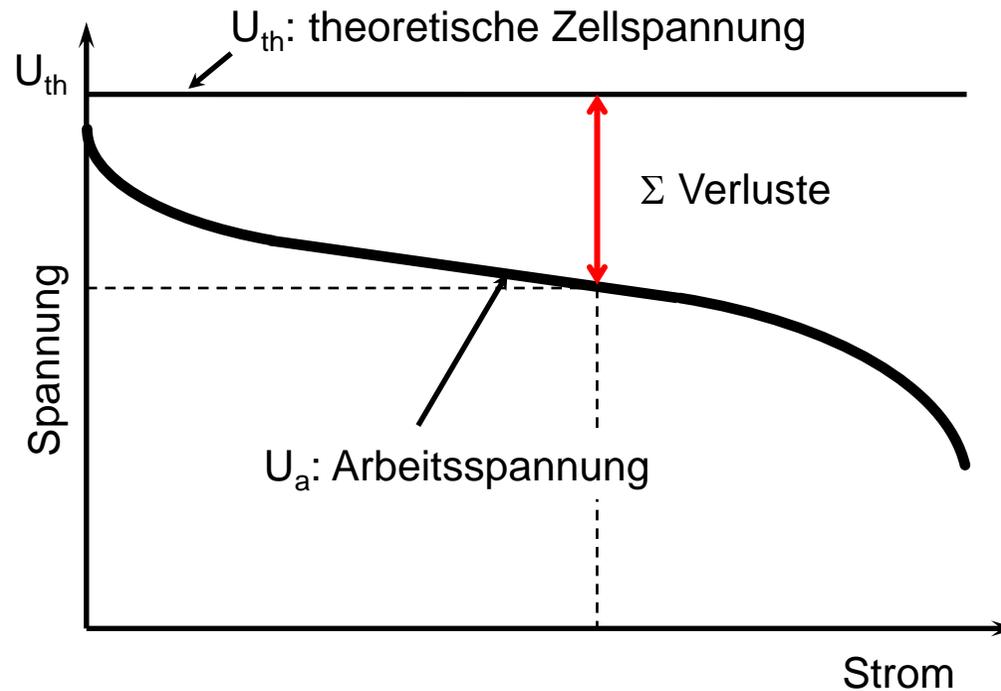
# Verlustmechanismen

## Gasumsatz / Brenngasausnutzung



Reale Brennstoffzelle:

$$U_a = U_{th} - \sum_k U_{v,k} \approx U_L - I_{Last} \cdot R_i(I_{Last})$$



elektrische Charakterisierung zur Erfassung der einzelnen Verlustanteile

# Definition der Wirkungsgrade

## Einzelzelle und Stack

thermodynamischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H}$$

elektrochemischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{el} = \frac{U_a}{U_{th}} = -\frac{nFU_a}{\Delta G}$$

praktischer Wirkungsgrad:

$$\eta_p = -\frac{nFU_a}{\Delta H}$$

Faraday-Wirkungsgrad :

$$\eta_f = \frac{I}{I_m} = \frac{\text{von der Zelle gelieferter Strom}}{\text{Stromäquivalent des verbrauchten Brennstoffs}}$$

Brenngasausnutzung:

$$\beta_f = \frac{\text{in der Zelle verbrauchter Brennstoff}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}}$$

# Definition der Wirkungsgrade

## Brennstoffzellen-System

Brennstoffaufbereitung:

$$\eta_{ref} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{fuel}} \quad (\text{Wirkungsgrad des Reformers})$$

elektrischer Systemwirkungsgrad:

$$\eta_{els} = \frac{W_{el}}{nFU_a} = \frac{\text{an das Netz gelieferte elektrische Energie}}{\text{vom Stack bereitgestellte elektrische Energie}}$$

elektrischer Nettowirkungsgrad:

$$\eta_{elektrisch} = \eta_{th} \cdot \eta_{el} \cdot \eta_f \cdot \beta_f \cdot \eta_{Ref} \cdot \eta_{els}$$

thermischer Wirkungsgrad:

$$\eta_{thermisch} = \frac{\text{gewonnene Nutzwärme}}{\text{chemische Energie des Brennstoffs}}$$

Systemwirkungsgrad:

$$\eta_{gesamt} = \eta_{elektrisch} + \eta_{thermisch}$$

# Elektrochemische Energiewandlung in Brennstoffzellen

## Verluste und Wirkungsgrade im Brennstoffzellensystem

Reale Brennstoffzelle:

$$U_a = U_{th} - \sum_k U_{v,k} \approx U_L - I_{Last} \cdot R_i(I_{Last})$$

nichtlinearer Innenwiderstand  $R_i$

• thermodynamischer Wirkungsgrad  $\eta_{th} = \frac{\Delta G}{\Delta H}$

• elektrochemischer Wirkungsgrad  $\eta_{el} = \frac{U_a}{U_{th}}$

• Faraday Wirkungsgrad  $\eta_f = \frac{I}{I_m}$

• Brenngasausnutzung  $\beta_f = \frac{\text{in der Zelle umgesetzt}}{\text{der Zelle zugeführter Brennstoff}}$

• Brennstoffaufbereitung  $\eta_{Ref} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{fuel}}$

• elektrischer Systemwirkungsgrad  $\eta_{eLS} = \frac{W_{el}}{nF \cdot U_a}$

### Entwicklungsziele

- hoher elektrochemischer WG
- hohe elektrische Leistung
- geringe Degradation

elektrischer Nettowirkungsgrad:

$$\eta_{elektrisch} = \eta_{th} \cdot \eta_{el} \cdot \eta_f \cdot \beta_f \cdot \eta_{Ref} \cdot \eta_{eLS} = \frac{\text{elektrische Energie}}{\text{chemische Energie}}$$

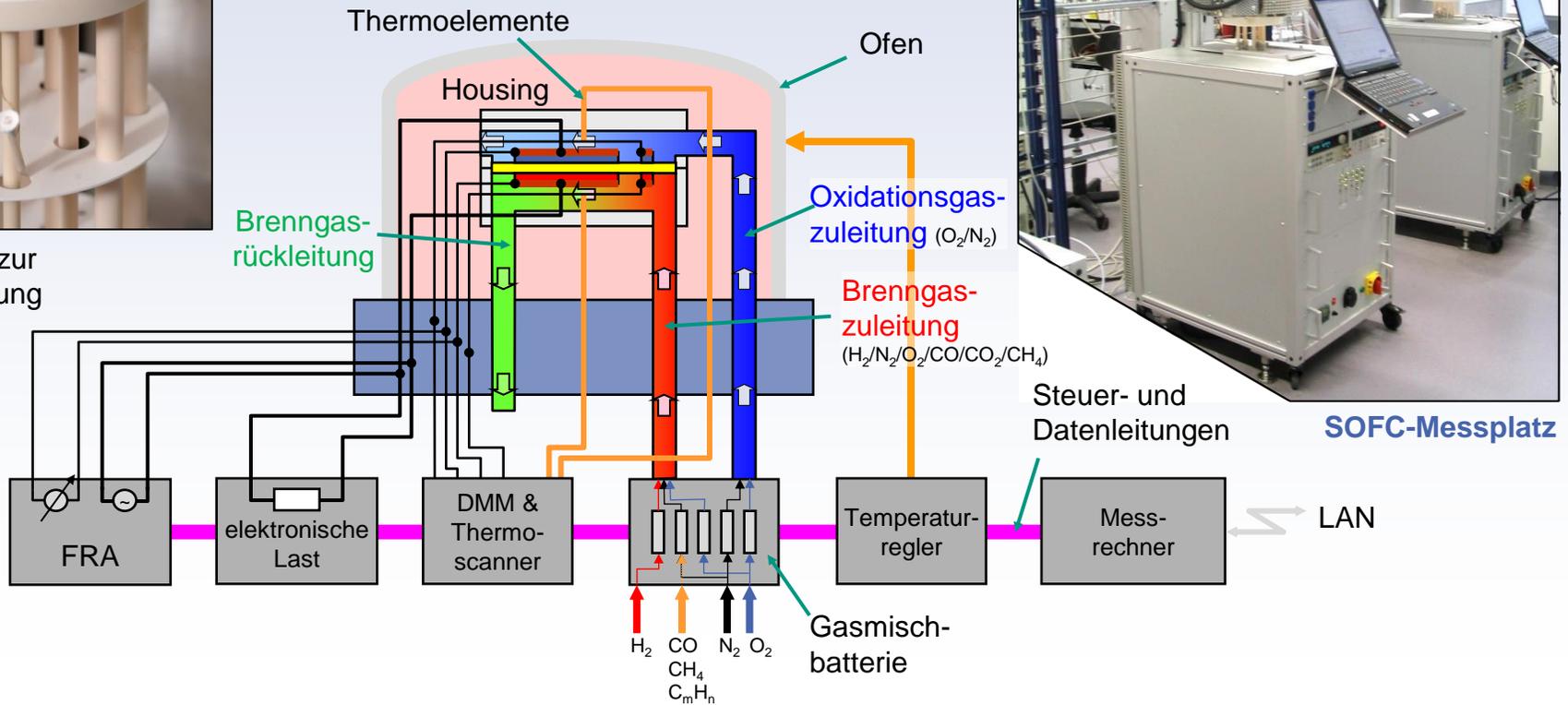
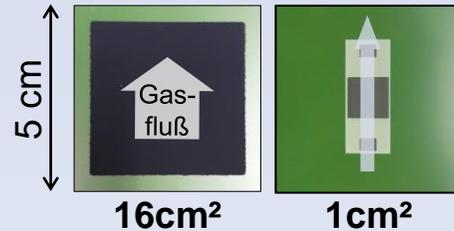
# Elektrische Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen

## Messplatz für Einzelzellen



Testgehäuse zur Charakterisierung von SOFC-Einzelzellen

### Elektrodengeometrien von Einzelzellen



SOFC-Messplatz