

Peter Kurzweil

# Brennstoffzellen- technik

Grundlagen, Materialien,  
Anwendungen, Gaserzeugung

*3. Auflage*

---

# Brennstoffzellentechnik

---

Peter Kurzweil

# Brennstoffzellentechnik

Grundlagen, Materialien, Anwendungen,  
Gaserzeugung

3., überarbeitete und aktualisierte Auflage

Unter Mitarbeit von Ottmar Schmid

 Springer Vieweg

Peter Kurzweil  
Technische Hochschule Amberg-Weiden  
Amberg, Deutschland

ISBN 978-3-658-14934-5

ISBN 978-3-658-14935-2 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-658-14935-2

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Springer Vieweg

© Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH 2003, 2013, 2016

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die nicht ausdrücklich vom Urheberrechtsgesetz zugelassen ist, bedarf der vorherigen Zustimmung des Verlags. Das gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Bearbeitungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Der Verlag, die Autoren und die Herausgeber gehen davon aus, dass die Angaben und Informationen in diesem Werk zum Zeitpunkt der Veröffentlichung vollständig und korrekt sind. Weder der Verlag noch die Autoren oder die Herausgeber übernehmen, ausdrücklich oder implizit, Gewähr für den Inhalt des Werkes, etwaige Fehler oder Äußerungen.

Lektorat: Thomas Zipsner

Gedruckt auf säurefreiem und chlorfrei gebleichtem Papier.

Springer Vieweg ist Teil von Springer Nature

Die eingetragene Gesellschaft ist Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH

Die Anschrift der Gesellschaft ist: Abraham-Lincoln-Strasse 46, 65189 Wiesbaden, Germany

## Vorwort zur 3. Auflage

Dieses Fachbuch und Nachschlagewerk in deutscher Sprache wurde in der Hochschulausbildung und der beruflichen Praxis gut aufgenommen. Die dritte, überarbeitete und erweiterte Auflage berücksichtigt Anregungen aus Leserzuschriften. Für das neue Kapitel „Kühlsystem“ und die Aktualisierung von Kapitel 4 konnte ich die fundierte Mitarbeit meines früheren Arbeitskollegen Dipl.-Ing. (FH) OTTMAR SCHMID (Daimler AG) gewinnen.

Amberg, im August 2016

Prof. Dr. PETER KURZWEIL

p.kurzweil@oth-aw.de

### Aus dem Vorwort früherer Auflagen

Brennstoffzellen — welche Faszination geht von dieser Technik aus! Leidenschaft und Ideenreichtum trieb Generationen von Forschern an, die Urgewalt chemischer Energie für die Menschheit nutzbar zu machen. Die greifbare Anwendung, Strom aus fossilen und anorganischen Brennstoffen ohne Umweg über mechanische Energie zu gewinnen, scheint so nah. Doch fordernd stehen die technischen und ökonomischen Ziele für den flächendeckenden Einsatz.

Die Geschichte der Brennstoffzelle zeichnet den Weg vom ausgehenden 19. Jahrhundert über die technischen Anstrengungen während der Weltkriege bis in unsere Zeit der bemannten Raumfahrt. Brennstoffzellen treiben U-Boote und Elektrofahrzeuge, heizen Wohnräume, versorgen Raumkapseln und das Space-Shuttle mit Strom. Was ab den späten 1950er Jahren für die zeitlich begrenzte Anwendung in Orbit und Meerestiefe gedieh, konkurriert in der irdischen Alltagswelt mit robust-langlebiger Verbrennungstechnik. Die Ölkrise 1973, die Umweltgesetze der 1980er Jahre und die Golfkrise 1990 gaben kraftvolle Impulse zur Fortentwicklung. Brennstoffzellen weisen in die Zukunft der alternativen Energie- und Fahrzeugtechnik. Sie verknüpfen die überkommene Nutzung fossiler Rohstoffe mit der dringend gebotenen Erschließung nachwachsender und regenerativer Quellen, bis hin zur Stromerzeugung aus Biomasse, Altstoffen und Wohlstandsmüll.

Wie kann diese Maschine funktionieren: ohne Kolben, ohne bewegliche Teile, ohne Verbrennungsflamme, ohne CARNOT-Grenze des Wirkungsgrades? Fragen, die einer interdisziplinären Antwort harren. Dieses Buch wendet sich an Studenten und Praktiker aller Fachrichtungen. Es führt durch die spannende Welt zwischen Chemie, Physik, Verfahrenstechnik, Maschinenbau und Elektrotechnik. Denn die Brennstoffzellentechnik erfordert und vereinigt breites Wissen und fachübergreifende Fähigkeiten, damit nach 150 Jahren die frühen Erfahrungen von GROVE und OSTWALD in allgemein verfügbare Anwendungen münden.

Der übersichtliche Satzspiegel erlaubt Einsteigern und Fortgeschrittenen den raschen Wechsel zwischen erläuterndem Text und praxisnaher Zusatzinformation an den Rändern. Informative Tabellen schlagen die Brücke vom Lehrtext in die aktuelle Forschung. Die Grundlagen werden durch Rechenbeispiele ergänzt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>1</b>
<b>1</b>	<b>Das Prinzip der Brennstoffzelle</b>	<b>2</b>
1.1	Wasserstoff-Sauerstoff-Elemente	3
1.2	Brennstoffzellentypen	5
1.3	Zellkomponenten	7
1.4	Verstromung von Flüssigbrennstoffen	9
1.5	Kohleverstromung	10
1.6	Biologische Brennstoffzellen	11
1.7	Redoxprozesse in Lösungen	12
1.8	Stationäre Brennstoffzellensysteme	13
1.9	Mobile Anwendungen	14
1.10	Stromerzeugung mit Elektrosynthese	15
<b>2</b>	<b>Thermodynamik und Kinetik der Brennstoffzelle</b>	<b>17</b>
2.1	Stille Verbrennung	17
2.2	Energiewandler	18
2.3	Zellspannung und Elektrodenpotential	19
2.4	Entropie und Abwärme	23
2.5	Wirkungsgrad	24
2.6	Zellspannung	26
2.7	Leistung	26
2.8	Überspannung	27
2.9	Strom-Spannungs-Kennlinie	28
2.10	Impedanzspektrum	30
2.11	Ersatzschaltbilder	32
2.12	Die Elektrodenoberfläche	33
2.13	Kinetik der Elektrodenvorgänge	35
2.14	Wasserstoffelektrode	39
2.15	Wasserstoffoxidation	40
2.16	Sauerstoffelektrode	41
2.17	Sauerstoffreduktion	42
2.18	Cyclovoltammetrie	43
2.19	Elektrokatalysatoren	45
2.20	Gasdiffusionselektroden	47
<b>II</b>	<b>Technik und Anwendungen</b>	<b>53</b>

---

<b>3</b>	<b>Alkalische Brennstoffzelle (AFC)</b>	54
3.1	Kenndaten des AFC-Systems	55
3.2	Thermodynamik der AFC	56
3.3	Alkalische Elektrolyte	57
3.4	Elektrodenmaterialien	60
3.5	Betriebsverhalten der AFC	63
3.6	Zelldesign	65
3.7	Brennstoffzellen für die Raumfahrt	66
3.8	FAE-Brennstoffzelle	67
3.9	AFC mit mobilen Elektrolyten	69
3.10	Alkalische Fallfilmzelle	72
3.11	Anwendungen	72
3.12	Ammoniak-Brennstoffzelle	73
3.13	Hydrazin-Brennstoffzelle	74
<b>4</b>	<b>Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle</b>	77
4.1	Kenndaten der PEM-Brennstoffzelle	78
4.2	Polymerelektrolyte	79
4.3	Elektrodenmaterialien	87
4.4	Betriebsverhalten	98
4.5	Anwendungen	106
4.6	Brennstoffzellenboote und -flugkörper	109
4.7	Antriebskonzepte im Vergleich	112
4.8	Brennstoffzellenkraftfahrzeuge	115
4.9	Wasserstoff aus Sekundärbrennstoffen	123
4.10	Stationäre PEM-Brennstoffzellen	126
4.11	Tragbare PEM-Brennstoffzellen	127
4.12	Kühlsystem	129
<b>5</b>	<b>Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC)</b>	145
5.1	Kenndaten des DMFC-Systems	146
5.2	Thermodynamik der Direktzelle	147
5.3	Elektrodenreaktionen und -materialien	148
5.4	Betriebsverhalten der DMFC	153
5.5	Anwendungen	158
5.6	Direktverstromung von Ethern	159
<b>6</b>	<b>Phosphorsaure Brennstoffzelle (PAFC)</b>	163
6.1	Kenndaten des PAFC-Systems	164
6.2	Saure Elektrolyte	165
6.3	Elektrodenmaterialien	166
6.4	Betriebsverhalten	169

---

6.5	Stationäre Anlagen	170
6.6	Systemvergleich von Brennstoffzellen	176
6.7	Feststoff-Säure-Brennstoffzellen	176
<b>7</b>	<b>Schmelzelektrolyt-Brennstoffzelle (MCFC)</b>	<b>179</b>
7.1	Kenndaten des MCFC-Systems	180
7.2	Schmelzflüssige Elektrolyte	181
7.3	Elektrodenmaterialien	183
7.4	Betriebsverhalten	186
7.5	Anwendungen	188
7.6	Verstromung von Biogas	193
<b>8</b>	<b>Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)</b>	<b>195</b>
8.1	Kenndaten des SOFC-Systems	196
8.2	Festelektrolyte	197
8.3	Elektrodenmaterialien	199
8.4	Betriebsverhalten	203
8.5	Zelldesign	206
8.6	SOFC-Kraftwerke	209
8.7	Festoxidzellen in Fahrzeugen	212
<b>9</b>	<b>Redoxbrennstoffzellen und Hybridsysteme</b>	<b>215</b>
9.1	Metall-Luft-Elemente	215
9.2	Metalloxid-Wasserstoff-Batterien	217
9.3	Redoxbrennstoffzellen	218
9.4	Brennstoffzellen in Chemieprozessen	219
<b>10</b>	<b>Gaserzeugung und Brennstoffaufbereitung</b>	<b>221</b>
10.1	Wasserstoffgewinnung	221
10.2	Wasserstoff aus Erdgas	222
10.3	Treibstoffe aus Erdöl	232
10.4	Treibstoffe aus Kohle	236
10.5	Wasserstoff aus Methanol	239
10.6	Synthetische Kraftstoffe	240
10.7	Wasserstoff aus Biomasse	243
10.8	Wasserstoff aus regenerativen Quellen	243
10.9	Wasserstoff aus unedlen Metallen	244
10.10	Wasserstoffspeicherung	246
<b>Index</b>		<b>251</b>



## Konstanten

Vakuumllichtgeschwindigkeit	$c$	= 299 792 458	m/s (exakt)
Elementarladung	$e$	= 1,602 176 565(35)·10 <sup>-19</sup>	C
FARADAY-Konstante	$F = N_A e$	= 96 485,336 5(21)	C/mol
Normalfallbeschleunigung	$g$	= 9,806 65	m s <sup>-2</sup> (exakt)
PLANCKSches Wirkungsquantum	$h$	= 6,626 069 57(29)·10 <sup>-34</sup>	J s
BOLTZMANN-Konstante	$k = R/N_A$	= 1,380 648 8(13)·10 <sup>-23</sup>	J/K
AVOGADRO-Konstante	$N_A$	= 6,022 141 29(27)·10 <sup>23</sup>	mol <sup>-1</sup>
Normdruck	$p^0$	= 101 325	Pa (exakt)
Molare Gaskonstante	$R = k F/e$	= 8,314 462 1(75)	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
NERNST-Spannung (25 °C)	$U_N = RT/F$	= 0,025 693	V
	$U_N = \ln 10 \cdot RT/F$	= 0,059 159	V
Molares Normvolumen, ideales Gas			
– 273,15 K, 101 325 Pa	$V_m = RT/p$	= 22,413 968(20)·10 <sup>-3</sup>	m <sup>3</sup> /mol
– 273,15 K, 100 kPa		= 22,710 953(21)·10 <sup>-3</sup>	m <sup>3</sup> /mol
– 298,15 K, 101 325 Pa		= 24,465 40	l/mol
LOSCHMIDT-Konstante	$N_L = N_A/V_m$	= 2,686 780 5(24)·10 <sup>25</sup>	m <sup>-3</sup>
Atomare Masseneinheit	$u = \frac{1}{12}m(^{12}\text{C})$	= 1,660 538 921(73)·10 <sup>-27</sup>	kg
Vakuuimpedanz	$Z_0 = \sqrt{\mu_0 \epsilon_0} = \mu_0 c$	= 376,730 313 461...	$\Omega$ (exakt)
Elektrische Feldkonstante	$\epsilon_0 = 1/(\mu_0 c^2)$	= 8,854 187 817...·10 <sup>-12</sup>	F/m (exakt)
Vakuupermeabilität	$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$	= 12,566 370 614...·10 <sup>-7</sup>	NA <sup>-2</sup> (exakt)
STEFAN-BOLTZMANN-Konstante	$\sigma = \frac{\pi^2}{60} \frac{k^4}{h^3 c^2}$	= 5,670 373(21)·10 <sup>-8</sup>	W m <sup>-2</sup> K <sup>-4</sup>

Quelle: CODATA Recommended Values of the Fundamental Physical Constants 2010: [physics.nist.gov/constants](http://physics.nist.gov/constants)

Beispiel:  $R = 8,314 462 1 (75) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  ist zu lesen als:  $R = (8,314 4721 \pm 0,000 0075) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

Umrechnung von Teilchendichte  $N/V$  und Stoffmengenkonzentration:  $N/V = N_A c$

## Formelzeichen

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Definition
Fläche, Querschnitt	$A$	m <sup>2</sup>	
Beschleunigung	$a$	m/s <sup>2</sup>	= m s <sup>-2</sup>
Aktivität (Ion $i$ in Phase $\alpha$ )	$a_i^{(\alpha)}$	mol/l	= m <sup>-3</sup> kmol
Temperaturleitfähigkeit	$a$	m <sup>2</sup> /s	= m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
magnetische Flussdichte	$\vec{B}$	T = V s m <sup>-2</sup>	= Wb/m <sup>2</sup> = kg s <sup>-2</sup> A <sup>-1</sup>
Molalität	$b$	mol/kg	
Elektrische Kapazität	$C$	F = C/V	= m <sup>-2</sup> kg <sup>-1</sup> s <sup>4</sup> A <sup>2</sup>
molare Wärmekapazität	$C_m$	J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	= m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
spezifische Wärmekapazität	$c_p$	J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	= m <sup>2</sup> s <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup>
Stoffmengenkonzentration	$c$	mol/l	= m <sup>-3</sup> kmol
elektrische Flussdichte	$\vec{D}$	C/m <sup>2</sup>	= m <sup>-2</sup> s A
Diffusionskoeffizient	$D$	m <sup>2</sup> /s	= m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Abstand, Durchmesser, Dicke	$d$	m	
Aktivierungsenergie	$E_A$	J/mol	= m <sup>2</sup> kg s <sup>-2</sup> mol <sup>-1</sup>
elektrische Feldstärke	$\vec{E}$	V/m	= m kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
Zellspannung	$E$	V	= m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
Normalpotential	$E^0$	V	= m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>
reversible Zellspannung	$E_0$	V	= m <sup>2</sup> kg s <sup>-3</sup> A <sup>-1</sup>

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \dot{\vec{v}}$$

$$a_i = \gamma_i c_i$$

$$a = \lambda / (\rho c_p)$$

$$\vec{F} = Q \vec{v} \times \vec{B}$$

$$b_i = n_i / m_{Lm}$$

$$C = Q/U$$

$$c_p = C_p/m$$

$$c_i = n_i/V$$

$$\text{div } \vec{D} = Q/V$$

$$\dot{n} = -DA \, dc/dx$$

$$E_A = RT^2 \, d \ln k/dT$$

$$\vec{E} = -\text{grad } \phi$$

$$E = E^0 - (RT/zF) \ln K$$

$$E^0 = -\Delta_r G^0/(zF)$$

$$E_0 = \Delta E^0 = E_{\text{red}}^0 - E_{\text{ox}}^0$$

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Definition
Kraft	$\vec{F}$	N	$\vec{F} = d\vec{p}/dt = m\vec{a}$
HELMHOLTZsche Freie Energie	$F$	J	$F = U - TS$
Frequenz	$f, \nu$	Hz	$f = T^{-1} = c/\lambda$
GIBBSsche Freie Enthalpie	$G$	J	$G = H - TS$
Elektrischer Leitwert	$G$	$S = \Omega^{-1} = A/V = m^{-2}kg^{-1}s^3A^2$	$G = 1/R$
Enthalpie	$H$	J	$dH = dU + pdV = TdS$
spezifischer Heizwert	$H_u$	J/kg	
spezifischer Brennwert	$H_o$	J/kg	$H_o = -\Delta_r H$
Stromstärke	$I$	A	
elektrische Stromdichte	$i$	$A/m^2$	$i = I/A$
Austauschstromdichte	$i_0$	$A/m^2$	
Gleichgewichtskonstante	$K$	versch.	$K = c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots$
Geschwindigkeitskonstante	$k$	$(mol^{-1}m^3)^{n-1}s^{-1}$	$k_{ox} = I/(zFAK)$
Elektrochemisches Äquivalent	$k$	kg/C	$k = M/zF$
Zellkonstante	$k$	$m^{-1}$	$k = d/A$
Wärmedurchgangszahl	$k$	$W m^{-2}K^{-1}$	$\dot{Q} = kA \Delta T$
(charakteristische) Länge	$l$	m	
Drehmoment	$M$	Nm	$\vec{M} = \vec{r} \times \vec{F}$
molare Masse	$M$	kg/mol	$M_i = m_i/n_i$
Masse	$m$	kg	
Massenstrom	$\dot{m}$	kg/s	$\dot{m} = dm/dt$
Teilchenzahl	$N$	–	$= 1$
Stoffmenge	$n$	mol	$n_i = N_i/N_A$
Stoffmengenstrom	$\dot{n}$	mol/s	$\dot{n} = dn/dt$
Reaktionsordnung	$n$	–	$= 1$
Leistung	$P$	W	$P = dW/dt$
Impuls	$\vec{p}$	Ns	$\vec{p} = m\vec{v}$
Druck, Partialdruck	$p$	$Pa = N m^{-2}$	$p = F/A = \Sigma p_i$
Wärmemenge, Wärmeenergie	$Q$	J	
Wärmestrom	$\dot{Q}$	$W = J/s$	$\dot{Q} = dQ/dt$
Elektrische Ladung	$Q$	C	$Q = It$
elektrischer (Wirk-)Widerstand	$R$	$\Omega$	$R = U/I = Z \cos \varphi$
Ionenradius	$r_i$	m	
Reaktionsgeschwindigkeit	$r$	$mol m^{-3}s^{-1}$	$r = \dot{\xi}/V = \dot{c}/v_i$
Oberfläche	$S$	$m^2$	
Entropie	$S$	J/K	$dS \geq dQ/T$
Scheinleistung	$\underline{S}$	W	$\underline{S} = \underline{U}\underline{I}^*$
Temperatur	$T$	K	Basiseinheit
Zeit	$t$	s	Basiseinheit
Überführungszahl	$t$	–	$t_i = Q_i/Q$
Innere Energie	$U$	J	
elektrische Spannung	$U$	$V = J/As$	$U = \Delta\phi$
Beweglichkeit (eines Ladungsträgers)	$u$	$m^2V^{-1}s^{-1}$	$u_i = v_i/E$
Volumen	$V$	$m^3$	
Volumenstrom, Durchfluss	$\dot{V}$	$m^3/s$	$\dot{V} = dV/dt$
Molares Volumen	$V_m$	$m^3/mol$	$V_m = V/n_i$
Geschwindigkeit	$\vec{v}$	m/s	$\vec{v} = d\vec{r}/dt = \dot{\vec{r}}$
Arbeit, Energie	$W$	J	$W = \int \vec{F} d\vec{s}$
Massenanteil, Gew.-%	$w$	–	$w_i = m_i/\Sigma m_i$
Blindwiderstand	$X$	$\Omega$	$X = Z \sin \varphi$
Molenbruch, Stoffmengenanteil	$x$	–	$x_i = n_i/n_{ges}$
Impedanz	$\underline{Z}$	$\Omega$	$\underline{Z} = R + iX$
Ionenladung, elektrochemische Wertigkeit	$z, z_{\oplus}, z_{\ominus}$	–	$z_i = Q_i/e$

## Griechische Formelzeichen

Physikalische Größe	Symbol	Einheit	Definition
Stromausbeute	$\alpha$	–	= 1
Elektrochemischer Symmetriekoeffizient	$\alpha$	–	= 1
Dissoziationsgrad	$\alpha$	–	= 1
Wärmeübergangszahl	$\alpha$	$\text{W m}^{-2}\text{K}^{-1}$	= $\text{kg s}^{-3}\text{K}^{-1}$
thermischer Längenausdehnungskoeffizient	$\alpha$	$\text{K}^{-1}$	$\alpha = (dI/dT)/I$
Massenkonzentration	$\beta$	$\text{kg/m}^3$	$\beta_i = m_i/V$
Stoffübergangskoeffizient	$\beta$	$\text{m/s}$	= $\text{m s}^{-1}$
Chi-, Oberflächenpotential	$\chi$	V	$\chi = \psi - \varphi$
Magnetische Suszeptibilität	$\chi$	–	= 1 $\chi = \mu_r - 1$
Schicht-, Film-, Grenzschichtdicke	$\delta$	m	
Verlustwinkel	$\delta$	rad	= 1 $\delta = (\pi/2) + \varphi_1 - \varphi_2$
Permittivität	$\epsilon$	F/m	= $\text{m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2$ $\vec{D} = \epsilon_{ij} \vec{E}$
dynamische Viskosität	$\eta$	Pa s	= $\text{m}^{-1}\text{kg s}^{-1}$ $\tau_{x,z} = \eta dv_x/dz$
Wirkungsgrad	$\eta$	–	= 1
Überspannung	$\eta$	V	= $\text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$ $\eta = E - E_0 - IR_{el}$
Oberflächenkonzentration	$\Gamma$	$\text{mol/m}^2$	$\Gamma = n/A$
Aktivitätskoeffizient	$\gamma$	–	= 1 $a_i = \gamma_i c_i / c^*$
therm. Volumenausdehnungskoeffizient	$\gamma$	$\text{K}^{-1}$	$\Delta V = \gamma V_1 \Delta T$
elektrische Leitfähigkeit	$\kappa$	$\text{S/m} = \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$	= $\text{m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^3\text{A}^2$ $\vec{j} = \kappa \vec{E}$
Isentropenexponent	$\kappa$	–	= 1
Molare Leitfähigkeit	$\Lambda_m$	$\text{S m}^2/\text{mol}$	= $\text{kg}^{-1}\text{s}^3\text{A}^2\text{mol}^{-1}$ $\Lambda_i = \kappa / c_i$
Ionenleitfähigkeit	$\lambda$	$\text{S m}^2/\text{mol}$	= $\text{kg}^{-1}\text{s}^3\text{A}^2\text{mol}^{-1}$ $\lambda_i =  z_i  F u_i$
Wellenlänge	$\lambda$	m	$\lambda = c/\nu$
Wärmeleitfähigkeit	$\lambda$	$\text{W K}^{-1}\text{m}^{-1}$	= $\text{m kg s}^{-3}\text{K}^{-1}$ $d\Phi = -\lambda (\delta T / \delta l) dA$
Permeabilität	$\mu$	$\text{H/m} = \text{N/A}^2 = \text{Vs}/(\text{A m}) = \text{m kgs}^{-2}\text{A}^{-2}$	$\vec{B} = \mu \vec{H}$ $\vec{p} = \int \vec{P} dV$
Elektrisches Dipolmoment	$\vec{\mu}, \vec{p}$	C m	= m s A
Magnetisches Dipolmoment	$\vec{\mu}, \vec{m}$	$\text{A m}^2 = \text{J/T}$	= $\text{m}^2\text{A}$
Chemisches Potential (in Phase $\alpha$ )	$\mu_i^{(\alpha)}$	J/mol	= $\text{m}^2\text{kg s}^{-2}\text{mol}^{-1}$ $\mu_i = (\partial G / \partial n_i)_{T,p,n_j}$
Elektrochemisches Potential	$\tilde{\mu}_i$	J/mol	= $\text{m}^2\text{kg s}^{-2}\text{mol}^{-1}$
Wellenzahl, Repetenz	$\tilde{\nu}$	$\text{m}^{-1}$	$\tilde{\nu} = \lambda^{-1}$
kinematische Viskosität	$\nu$	$\text{m}^2/\text{s}$	= $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ $\nu = \eta / \rho$
Stöchiometriefaktor	$\nu_i$	–	= 1 (i Komponente)
Raumwinkel	$\Omega$	sr	= 1 $\Omega = A/r^2$
Kreisfrequenz, Winkelgeschwindigkeit	$\omega$	rad/s	= $\text{s}^{-1}$ $\omega = \dot{\varphi} = 2\pi f$
elektrisches ~, GALVANI-Potential	$\varphi$	V = J/C	= $\text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$
Phasenverschiebung(swinkel)	$\varphi$	rad	= 1
Volumenanteil	$\varphi$	–	= 1
Fugazitätskoeffizient	$\varphi$	–	= 1
VOLTA-Potential	$\psi$	V	= $\text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$
Dichte	$\rho$	$\text{kg m}^{-3}$	$\rho = m/V$
Spezifischer Widerstand	$\rho$	$\Omega\text{m}$	= $\text{m}^3\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-2}$ $\rho = R A / d$
Mechanische Spannung	$\sigma$	Pa	= $\text{m}^{-1}\text{kg s}^{-2}$ $\sigma = dF_n / dA$
Oberflächenspannung	$\sigma, \gamma$	$\text{N/m} = \text{kg/s}^2$	= $\text{m kg}^{-2}$
Flächenladungsdichte	$\sigma$	$\text{C/m}^2$	= $\text{A s m}^{-2}$ $\sigma = Q/A$
Zeitkonstante	$\tau$	s	$\tau = RC$
Schubspannung	$\tau$	$\text{Pa} = \text{N/m}^2$	= $\text{m}^{-1}\text{kg s}^{-2}$ $\tau = dF_t / dA$
Oberflächenbelegungsgrad	$\theta$	–	= 1
Reaktionslaufzahl, Umsatz	$\xi$	mol	$\Delta \xi = \Delta n / \nu$
Umsatzrate	$\dot{\xi}$	$\text{mol s}^{-1}$	$\dot{\xi} = d\xi / dt$
Zeta-Potential	$\zeta$	V	= $\text{m}^2\text{kg s}^{-3}\text{A}^{-1}$

Periode	Elektronen-Konfiguration	<b>s<sup>1</sup></b>	<b>s<sup>2</sup></b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>
		Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	
<b>1</b>	1,008 1 H 1s <sup>1</sup> -1, +1	Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	
<b>2</b>	6,94 3 Li 2s <sup>1</sup> +1	Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	
<b>3</b>	22,99 11 Na 3s <sup>1</sup> +1	Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	
<b>4</b>	39,10 19 K 4s <sup>1</sup> +1	Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	
<b>5</b>	85,47 37 Rb 5s <sup>1</sup> +1	Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	
<b>6</b>	132,9 55 Cs 6s <sup>1</sup> +1	Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	
<b>7</b>	(233,0) 87 Fr 7s <sup>1</sup> +1	Hauptgruppen		Ia		IIa		Hauptgruppen		VIIa	

		<b>d<sup>1</sup></b>	<b>d<sup>2</sup></b>	<b>d<sup>3</sup></b>	<b>d<sup>4</sup></b>	<b>d<sup>5</sup></b>	<b>d<sup>6</sup></b>	<b>d<sup>7</sup></b>	<b>d<sup>8</sup></b>	<b>d<sup>9</sup></b>	<b>d<sup>10</sup></b>	<b>d<sup>11</sup></b>	<b>d<sup>12</sup></b>
		Übergangsmetalle (Nebengruppen)											
		IIIb											
		IVb											
		Vb											
		VIb											
		VIIb											
		VIII											
		Ib											
		IIb											

		10,82	12,01	14,01	16,00	19,00	20,18	4,003
		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2 He
		2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>	2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>	1s <sup>2</sup>
		+3	-4, -2, 4	2, +3, 4, 5	-2(-1)	-1	0	0
		26,98	28,09	30,97	32,06	35,45	39,95	79,90
		13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	36 Kr
		3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>
		+3	4	-3, -3, 5	-2, -2, 4, 6	-1, 1, 3, 5, 7	0	0 (2, 4)
		69,72	72,63	74,92	78,96	79,90	83,80	83,80
		31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	54 Xe
		3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>	3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
		+3 M	4	-3, -3, 5	-2, -4, 6	-1, 1, 3, 5, 7	0	0 (2, 4)
		114,8	118,7	121,8	127,6	126,9	131,3	131,3
		49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	86 Rn
		4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>	4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>	4f <sup>14</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>
		3 M	2, 4 M	-3, -3, 5	-2, -4, 6	-1, 1, 3, 5, 7	0	(222, 0)
		204,4	207,2	209,0	(210, 0)	(210, 0)	(222, 0)	(222, 0)
		81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	86 Rn
		4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>	4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup>
		6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
		1, 3 M	2, 4 M	3, 5 M	2, 4	-1, 1, 3, 5, 7	0 (2)	0 (2)
		204,4	208,4	208,9	(210, 0)	(210, 0)	(222, 0)	(222, 0)
		113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	118 Uuo
		(284)	(289)	(288)	(293)	(294)	(294)	(294)

Relative Atommasse  
 Ordnungszahl  
 Elementsymbol  
 Elektronenkonfiguration  
 Oxidationsstufen  
 \* radioaktives Element  
 (stabiles Isotop)

Nichtmetalle  
 Edelgase  
 Halbmetalle  
 Metalle  
 Übergangsmetalle  
 Metametal

Säurebildner  
 amphoter  
 Basenbildner

Periodensystem der Elemente

		140,1	140,9	144,2	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,1			
		58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu	
		4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>	
		4	3, 4	3	2, 3	2, 3	2, 3	3, 4	3, 4	3	3	3	3	3	3	
		140,1	144,2	150,4	152,0	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,1	175,0			
		6 Ce	7 Th	8 Pa	9 U	10 Np	11 Pu	12 Am	13 Cm	14 Bk	15 Cf	16 Es	17 Fm	18 Md	19 No	20 Lr
		6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>	5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
		4	4	4, 5	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6	3, 4, 5, 6
		140,1	232,0	231,0	238,0	(244, 1)	(243, 1)	(247, 1)	(247, 1)	(247, 1)	(252, 1)	(257, 2)	(258, 1)	(262, 1)	(262, 1)	(262, 1)
		[Xe]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]	[Rn]
		Lanthanoide	Actinoide													
		f <sup>1...f<sup>14</sup></sup>	f <sup>1...f<sup>14</sup></sup>													

**Teil I**

**Grundlagen**

# 1 Das Prinzip der Brennstoffzelle

## ▷1.1

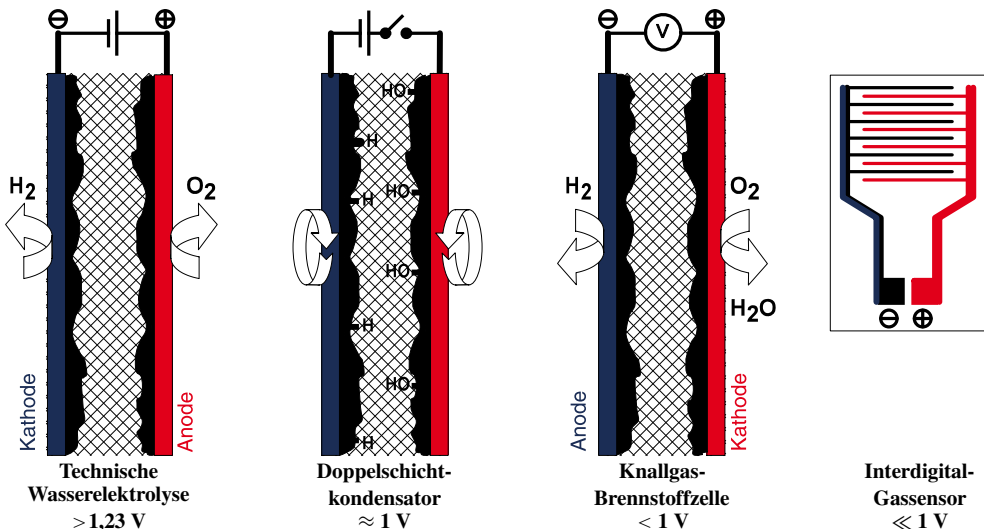
### Stromerzeugung in Deutschland (2014)

$5,908 \cdot 10^{14}$  Wh  $\approx$  591 TWh

Kernkraft	15,5 %
Braunkohle	24,4 %
Steinkohle	18,4 %
Erdgas	10,0 %
Wasserkraft	3,3 %
Windkraft	9,6 %
Biomasse	7,0 %
Fotovoltaik	5,9 %
Abfälle	0,8 %
Heizöl u.a.	5,1 %

Quelle: BDEW

## ▷1.2 Elektrochemische Energiewandler und Sensoren



**Brennstoffzellen** „verbrennen“ einen Brennstoff nicht mit einer Feuererscheinung unter Freisetzung von Wärme. Anders als ihr Name vermuten lässt, wird üblicherweise Wasserstoff wie in einer Batterie durch elektrochemische Vorgänge verstromt statt verbrannt. Brennstoffzellen wandeln die im Brennstoff gespeicherte chemische Energie *direkt* in Elektrizität — ohne Umweg über Wärme!

Zugleich mit Elektromotor, Dynamo, Gasturbine, Verbrennungsmotor und der Schmelzflusselektrolyse von Aluminium brachte die industrielle Revolution des 19. Jahrhunderts die Brennstoffzelle hervor: die *stille* oder *kalte Verbrennung* fossiler Energieträger durch elektrochemische Oxidation mit Luftsauerstoff zu Wasser und  $CO_2$ . W. OSTWALD lobte 1894 den hohen Wirkungsgrad und die Umweltfreundlichkeit der Direktverstromung gegenüber der Kopplung von Dampfmaschine und Dynamo (damals  $\eta = 10\%$ ). Direkt-Kohle-Brennstoffelemente zum Antrieb von Schiffen wurden jedoch bis heute nicht Realität. Verbrennungsmotoren bestimmten stattdessen das 19. und 20. Jahrhundert. Vor dem Hintergrund einer dezentralen und regenerativen Energieversorgung (▷Tab. 1.1), der langfristigen Verknappung von Erdöl, Gas und Kohle und den globalen Umweltbelastungen zog die Brennstoffzellentechnik in den 1960er Jahren in Raumkapseln und U-Boote und seit den 1990er Jahren in Elektrofahrzeuge ein.

Brennstoffzellen, Elektrolyseure, Batterien, elektrochemische Kondensatoren und Chemosensoren sind *elektrochemische Energiewandler* mit ähnlichem Aufbau (▷Abb. 1.2).

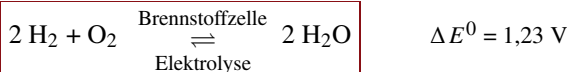
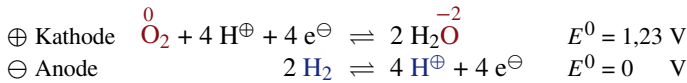
## 1.1 Wasserstoff-Sauerstoff-Elemente

Eine Brennstoffzelle besteht aus einer Brenngas- und einer Sauerstoffelektrode. Zwischen den Elektronenleitern, den *Elektroden*, befindet sich ein fester oder flüssiger Ionenleiter, der *Elektrolyt*, zum Beispiel eine Säure oder Lauge. An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt laufen stromerzeugende Reaktionen ab.

Die befreundeten Forscher SCHÖNBEIN und GROVE entdeckten um 1840 das Prinzip der Brennstoffzelle. Bei der *Elektrolyse wässriger Lösungen* entstehen Sauerstoff und Wasserstoff, wenn die Zersetzungsspannung von 1,23 Volt überschritten wird.<sup>1</sup> Unterbricht man den Strom, klingt die Spannung nicht etwa augenblicklich ab, sondern die elektrochemische Zelle wirkt wie ein *Doppelschichtkondensator*, der sich zögerlich entlädt. Umspülen Wasserstoff und Sauerstoff längere Zeit die Elektroden, laufen die Elektrolysevorgänge rückwärts und die *Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzelle* („Knallgaszelle“) produziert wie eine Batterie etwa 1 V Spannung.

Die *Elektroden* bestehen im einfachsten Fall aus Platinblech, dessen Oberfläche durch poröses *Platinmohr* erhöht werden kann. Die Wichtigkeit der *Dreiphasengrenze* Elektrode/Elektrolyt/Gasraum erkannte bereits GROVE bei Platinmohrelektroden, deren Leistungsfähigkeit deutlich abnimmt, wenn sie nass werden. Hydrophobierung<sup>2</sup> der Elektrodenstruktur mit Kunststoffen wie PTFE verhindert im modernen Zellen das Fluten der Poren mit Elektrolyt.

Die *Redoxgleichungen* der elektrochemischen Vorgänge an den Elektroden der Wasserstoff-Sauerstoff-Zelle lauten:



Die Wasserstoffelektrode bildet den Minuspol, die Sauerstoffelektrode den Pluspol (▷Abb. 1.2). In elektrochemischen Zellen gilt:

- An der *Kathode* findet Reduktion (Elektronenaufnahme) statt.
- An der *Anode* findet Oxidation (Elektronenabgabe) statt.

Das Sauerstoffmolekül  $\text{O}_2$  wird gespalten; die *Oxidationsstufe* wechselt von 0 auf  $-2$ . Das bedeutet: Jedes Sauerstoffatom hat zwei Elektronen aufgenommen:  $\langle \text{O} \rangle + 2 \text{e}^{\ominus} \rightarrow \text{O}^{2\ominus}$ . Die Elektronenaufnahme und das Bilden negativ geladener Teilchen (*Anionen*) ist typisch für Nichtmetalle. Mit den in wässriger Lösung in geringer Menge vorhandenen Protonen  $\text{H}^{\oplus}$  (auch als Hydroniumionen  $\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$  geschrieben) bildet das Oxidion so schnell Wasser, dass  $\text{O}^{2\ominus}$  in Lösung frei nicht beobachtet wird. Nur in wasserfreien Salzschmelzen, sogenannten Festelektrolyten, gibt es Oxidionen.

<sup>1</sup> In der Praxis wegen Überspannungen ca. 1,5 V.

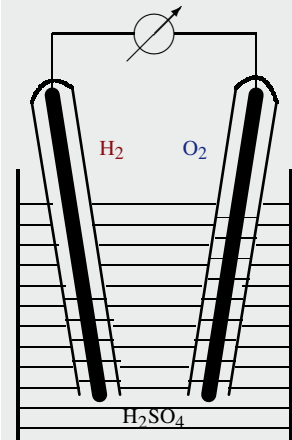
<sup>2</sup> *hydrophob* = wasserabweisend

### ▷1.3

#### Geschichte der Brennstoffzelle

**1839/40** C. F. SCHÖNBEIN (1799–1868, Basel): Entdeckung von Ozon und Brennstoffzelle bei der Elektrolyse von Schwefelsäure.

**1839/42** WILLIAM R. GROVE [4] (1811–1896, Rechtsanwalt, Professor, Lordrichter in Swansea und London):  $\text{H}_2/\text{O}_2$ -Brennstoffzelle mit Platinstreifenelektroden in Schwefelsäure, Elektrolyse-Wasserstoff und Sauerstoff.  $\text{H}_2$  auch durch Säureeinwirkung auf Zink. Außerdem: Zellen mit Chlorknallgas, Kampfer, Ölen, Ether, Alkohol.



**1860** M. VERGNES: Schwefelsaures Element mit platinieren Kokselektroden (US 28317).

**1880** C. WESTPHAL: Stromerzeugung durch Direktumwandlung fossiler Brennstoffe (DRP).

**1889** L. MOND, C. LANGER: Schwefelsaure Brennstoffzelle mit Diaphragma (aus Gips, Ton, Pappe, Asbest), platinieren Platinfolien. Entdeckung der Überspannung der Sauerstoffelektrode und von CO als Elektrodengift.

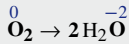
**1902** J. H. REID: Alkalische Brennstoffzelle mit Kalilauge.

**1920** E. W. JUNGNER (DRP 348393): mit Paraffin hydrophobisierte Elektroden.

**1923/4** A. SCHMID: Erfindung der Gasdiffusionselektrode [8].

Metalle und Wasserstoff bilden bei chemischen Reaktionen vorzugsweise positiv geladene Teilchen (*Kationen*). Das  $\text{H}_2$ -Molekül zerfällt in unbeständige H-Atome, die sogleich je ein Elektron abgeben:  $\langle \text{H} \rangle \rightarrow \text{H}^\oplus + \text{e}^\ominus$ . Die Oxidationsstufe des H-Atoms bei dieser Oxidation (Elektronenabgabe) wechselt von 0 auf +1.

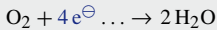
▷1.4 Aufstellen der Redoxgleichung für die Sauerstoffreduktion.



Ausgleich der Oxidationszahlen:

$$2 \cdot 0 + x = 2 \cdot (-2) \Rightarrow x = -4$$

d. h. vier Elektronen.



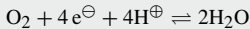
Ausgleich der Ladungen:

$$0 + (-4) + x = 2 \cdot 0 \Rightarrow x = +4$$

d. h. vier  $\text{H}^\oplus$ .



4  $\text{H}^\oplus$  entsprechen 2  $\text{H}_2\text{O}$ .



Stimmt!

Die stöchiometrisch richtige Beschreibung von Redoxreaktionen gelingt nach folgendem Rezept.

1. Edukt und Produkt mit *Oxidationszahlen* anschreiben. Links und rechts der Gleichung müssen gleich viele redoxaktive Atome stehen. Die Oxidationszahl aller Elemente ist null und bei Ionen gleich der Ionenladung. In Verbindungen ist F -1, O -2 (in Peroxiden -1), H +1 (in Hydriden -1). Die Oxidationszahlen aller Atome addieren sich zur Gesamtladung des Teilchens.
2. Ausgleich der Differenz der Oxidationszahlen mit *Elektronen*.
3. Ausgleich der Differenz der *Ladungen* mit:  $\text{H}^\oplus$  (oder  $\text{H}_3\text{O}^\oplus$ ) in sauren Brennstoffzellen,  $\text{OH}^\ominus$  in alkalischen Brennstoffzellen,  $\text{O}^{2\ominus}$  in Elektrolytschmelzen.
4. Ausgleich der  $\text{H}^\oplus$ ,  $\text{OH}^\ominus$  bzw.  $\text{O}^{2\ominus}$  mit  $\text{H}_2\text{O}$ , sofern die Gleichung nicht schon stimmt.

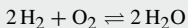
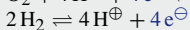
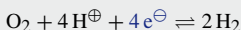
Redoxgleichungen dürfen wie mathematische Gleichungen mit Zahlenfaktoren multipliziert werden.  $\text{O}_2 + 4\text{e}^\ominus + 4\text{H}^\oplus \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  und  $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^\ominus + 2\text{H}^\oplus \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$  sind völlig gleichbedeutend.

Das *Normalpotential*  $E^0$  gibt die Tendenz der Elemente, in wässriger Lösung Ionen zu bilden, als Zahlenwert für Standardbedingungen (25 °C, 101325 Pa) an. Die Differenz der Normalpotentiale der Elektrodenreaktionen wird als *reversible Zellspannung* oder *Leerlaufspannung* der unbelasteten Batterie gemessen.

$$\Delta E^0 = E^0_{\text{Kathode}} - E^0_{\text{Anode}} = 1,23 \text{ V} - 0,00 \text{ V} > 0$$

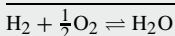
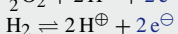
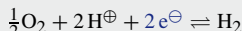
▷1.5 Zellreaktion und Reaktionswertigkeit

In der Zellreaktion:



tauschen zwei  $\text{H}_2$  vier Elektronen aus, d. h.  $z = 4/2 = 2$  je mol  $\text{H}_2$ .

In der Zellreaktion:



tauscht ein  $\text{H}_2$  zwei Elektronen aus, d. h.  $z = 2$  je mol  $\text{H}_2$ .

Ist  $\Delta E^0$  positiv, laufen die Elektrodenreaktionen spontan ab und die Batterie erzeugt Strom. Bei der Zellreaktion  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  werden in den Redoxgleichungen vier Elektronen von zwei Wasserstoffmolekülen ausgetauscht, d. h.  $z = 2$ . Die GIBBSSche Freie Reaktionsenthalpie beschreibt die *Nutzenergie* je Mol Brenngas:

$$\Delta G^0 = -zF \Delta E^0$$

$$= -\frac{4}{2} \cdot 96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \cdot 1,23 \text{ V} \approx \frac{-475 \text{ kJ}}{2 \text{ mol H}_2} = -237 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$F$  FARADAY-Konstante;  $z$  Elektrodenreaktionswertigkeit

Die theoretische *Kapazität*, d. h. nutzbare elektrische Ladung, einer Zellreaktion ist  $zF$ . Eine Redoxreaktion, bei der ein Elektron ausgetauscht wird, liefert  $96485 \text{ As/mol} = 26.8 \text{ Ah/mol}$ .

Durch Reihenschaltung einzelner Brennstoffzellen werden höhere Spannungen realisiert. Die Betriebsspannung ist dann die Zahl der Zellen multipliziert mit der Einzelzellspannung.



## 1.2 Brennstoffzellentypen

Aus den historischen Wurzeln des 19. Jahrhunderts (▷Abb. 1.7) sprossen vielfältige Anwendungen (▷Tab. 1.6). Nach der Arbeitstemperatur werden Nieder-, Mittel- und Hochtemperaturbrennstoffzellen unterschieden. Der verwendete Elektrolyt prägt das Namenskürzel der eingeführten Brennstoffzellentypen.

<b>AFC</b>	Alkalische Brennstoffzelle, <i>Alkaline Fuel Cell</i>
<b>PAFC</b>	Phosphorsaure Brennstoffzelle, <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>
<b>PEFC</b>	Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle, <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i> Brennstoffzelle mit Protonenaustauschermembran, <i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i> , (PEM-FC)
<b>DMFC</b>	Direktmethanol-Brennstoffzelle, <i>Direct Methanol Fuel Cell</i>
<b>MCFC</b>	Carbonatschmelzen-Brennstoffzelle, <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>
<b>SOFC</b>	Festoxid-Brennstoffzelle, oxidkeramische Brennstoffzelle, <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>

Neuere Entwicklungen sind in Teil II beschrieben.

### ▷1.6

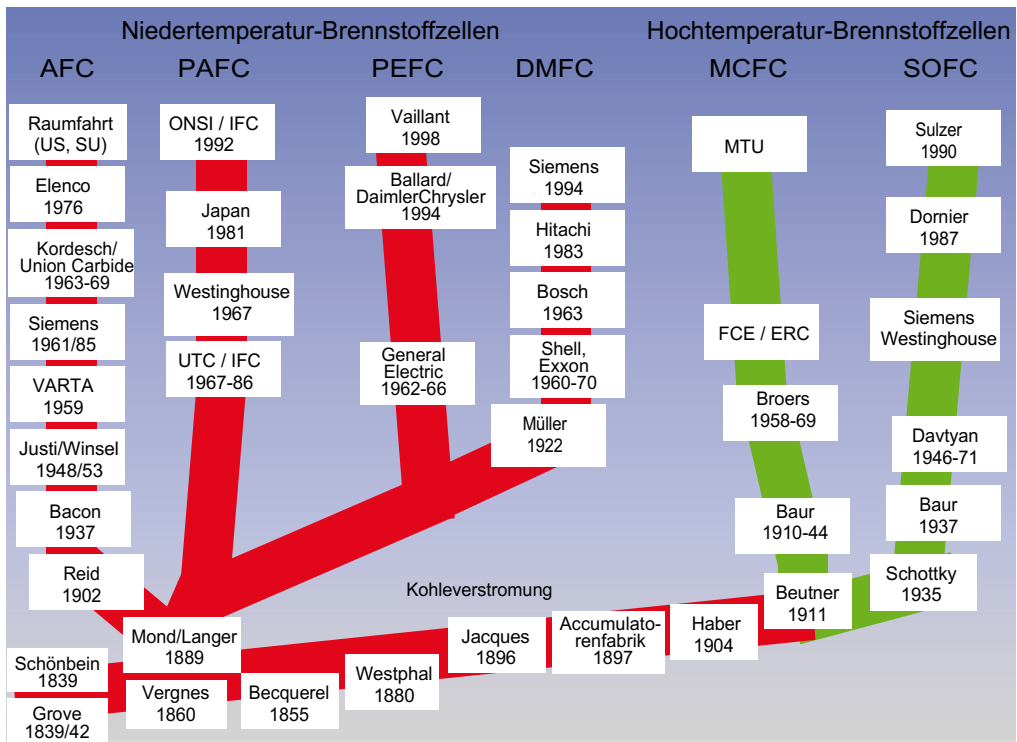
#### Anwendungen der Brennstoffzellentechnik

*Stationäre Systeme*  
Erdgasverstromung  
Blockheizkraftwerke  
Kraft-Wärme-Kopplung

*Mobile Systeme*  
Elektrofahrzeuge

*Portable Stromversorgung*  
Computer  
Mobiltelefone  
Notstromagregate

### ▷1.7 Entwicklungslinien der Brennstoffzellentechnik



## ▷1.8

Heizwert  $H_u$  verschiedener  
Brennstoffe (in MJ/kg)

Wasserstoff	120,0
Methanol	19,5
Propan	46,3
Erdgas	44
Benzin	42,5

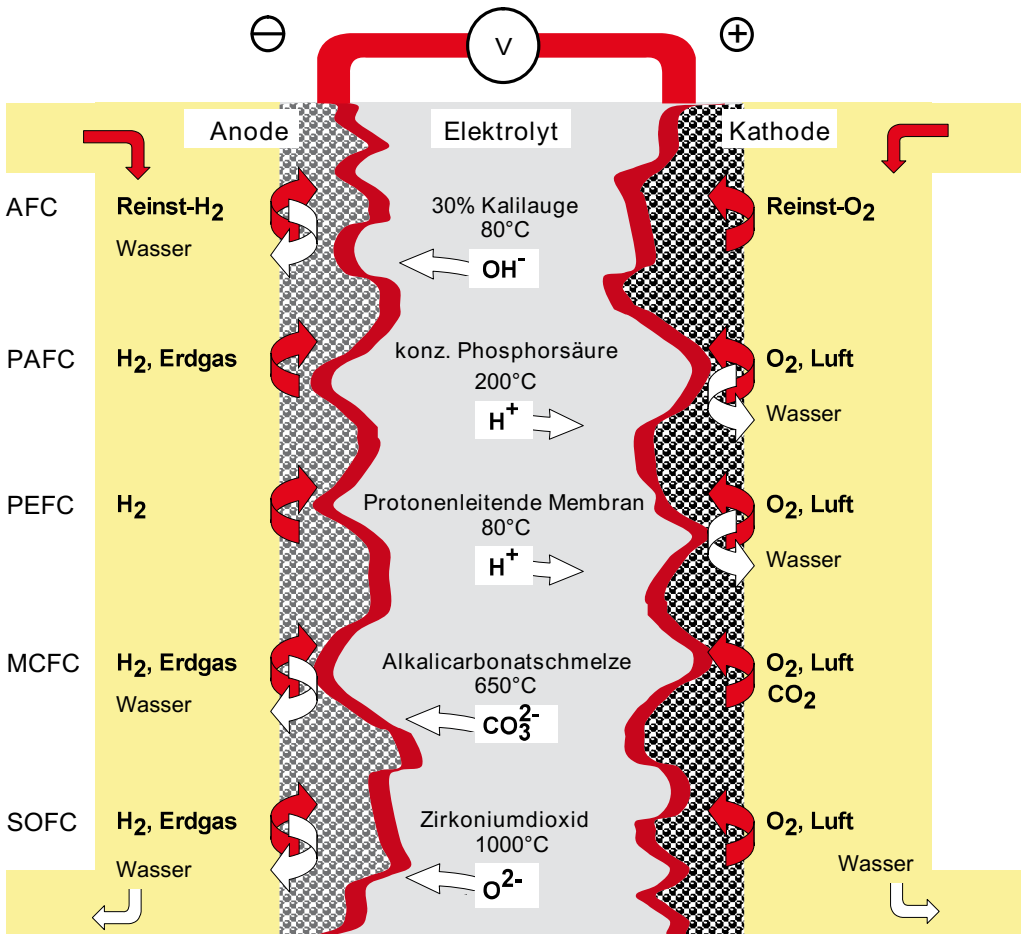
1 MJ = 277,8 Wh  
(▷Kap. 2.3)

In einer Brennstoffzelle strömen Ausgangsstoffe und Reaktionsprodukte ständig zu und ab. Jede Zellreaktion mit ausreichend negativer freier Enthalpie (freiwillige Reaktion) eignet sich. Der Brennstoff, ein Reduktionsmittel wie Wasserstoff, gibt Elektronen an das Anodenmaterial ab; Elektronen fließen unter Arbeitsleistung durch den äußeren Stromkreis zur Kathode und treffen dort auf das Oxidationsmittel, üblicherweise Luftsauerstoff. ▷Abb. 1.9

Das *Brenngas* ist Wasserstoff oder eine fossile Vorstufe davon. Die elektrochemische Oxidation von Methan, Ethan, CO und Erdgas verläuft jedoch unterhalb 200 °C zu träge. Allenfalls Ammoniak ließe sich in Niedertemperatur-Brennstoffzellen verstromen, wirft aber Korrosionsprobleme auf. Das *Oxidationsmittel* ist Sauerstoff oder Luft, könnte prinzipiell aber Chlor in einer „Chlorknallgas-Brennstoffzelle“ sein.

Als Reaktionsprodukt wird *Wasser* je nach Brennstoffzellentyp anodisch oder kathodisch gebildet. Die Ausschleusung im realen Betrieb ist keineswegs einfach.

## ▷1.9 Zellreaktionen aktueller Brennstoffzellentypen



## 1.3 Zellkomponenten

Kernstück der Brennstoffzelle sind die **Gasdiffusionselektroden**, die eine möglichst große Dreiphasengrenze zwischen Elektrokatalysator, Elektrolyt und Gasraum herstellen sollen. ▷ Abb. 1.10

Die poröse Gaselektrode<sup>3</sup> — *Doppelporenelektrode* oder *Doppelskelett-Katalysator-Elektrode* — trägt zur Elektrolytseite hin kleinere Poren als zum Gasraum. *Kapillarkräfte* fixieren den flüssigen Elektrolyt in den kleinen Poren; denn es bedarf eines höheren Druckes, um das Gas durch die engen statt weiten Poren zu drücken. Ein dünner *Elektrolytfilm* kriecht auf die Wände der gasseitig großen Poren; dort herrscht die *größte Stromdichte*. Denn je dünner der Elektrolytfilm im Abstand  $x$  vom Meniskus wird, umso kleiner ist der Diffusionsweg des Gases zur Elektrodenoberfläche; aber umso größer ist der Elektrolytwiderstand wegen des längeren Stromweges durch die Pore.

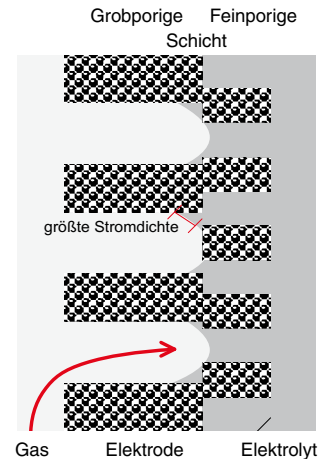
Bereits F. T. BACON setzte zweilagiges Sinternickel mit ca. 30  $\mu\text{m}$  großen Poren zur Gasseite und 16  $\mu\text{m}$ -Poren zum alkalischen Elektrolyten ein. Poren mit konstantem Querschnitt würde der Elektrolyt fluten; Gasblasen könnten ins Elektrodeninnere dringen und Elektrolyt austragen. ▷ Abb. 1.11 Die frühere *Januselektrode*<sup>4</sup> besteht aus drei Schichten: an die grobporige Gasleitschicht fügt sich eine grobporige Arbeitsschicht und elektrolytseitig die feinporige Deckschicht. Bei flüssigen Elektrolyten wird die Arbeitsschicht hydrophobisiert.

Die *Fixed-Zone-Elektrode* (UNION CARBIDE 1965) besteht aus einer benetzbaren Kohleschicht (Elektrolytseite), die mit dem Elektrokatalysator imprägniert ist; es folgen mehrere zunehmend hydrophobisierte Kohleschichten und eine wasserabweisende Sinternickelschicht.

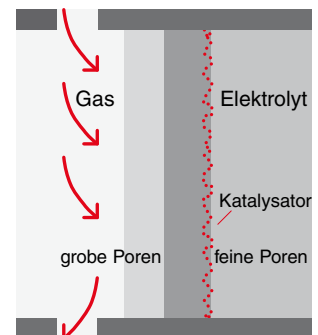
**Gestützte Elektroden** geben dünnen Elektroden und Membranen großflächigen Halt durch Metall- oder Kunststoffnetze. Aktivkohle und Metalloxide können mit PTFE als Binder pastös auf ein Nickelnetz aufgestrichen werden.

**Membran-Elektroden-Einheiten** (MEA, ▷ Abb. 1.12) tragen zwei poröse Elektroden mit Katalysatorschicht direkt auf einer 100  $\mu\text{m}$  dünnen Festelektrolytschicht. Sie sind Stand der Technik in PEM-Brennstoffzellen. Der Katalysator wird im Siebdruck aufgebracht. Brennstoffzellenaggregate („Stacks“) aus mehreren Einzelzellen erfordern zusätzlich korrosionsstabile **Bipolarplatten** zwischen den angrenzenden Gasräumen. PEM-Brennstoffzellen nutzen Metall- oder Graphitplatten, die eingefräste Strömungskanäle für eine gleichmäßige Gasversorgung des Elektrodenquerschnitts tragen.

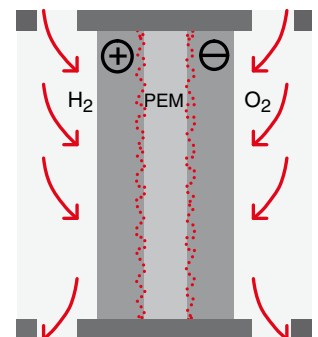
▷ 1.10 Prinzip der Gasdiffusionselektrode



▷ 1.11 Doppelporenelektrode nach F. T. BACON



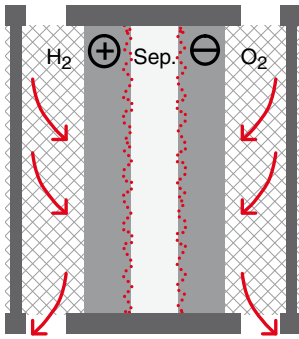
▷ 1.12 Membran-Elektroden-Einheit



<sup>3</sup> Poröse Elektroden bieten kleine Diffusionswege und dichte Dreiphasenlinien Gas–Elektrolyt–Elektrode. Der Elektrolyt dringt nur teilweise in die Poren ein.

<sup>4</sup> Nach dem doppelgesichtigen römischen Gott des Tordurchgangs, Schützer des Ein- und Ausganges, des Anfangs und Endes.

▷1.13 Brennstoffzelle mit Separator (Elektrolytraum) und Abstandshaltern (Gasräume). Bipolarplatten trennen die Einzelzellen im Stack.

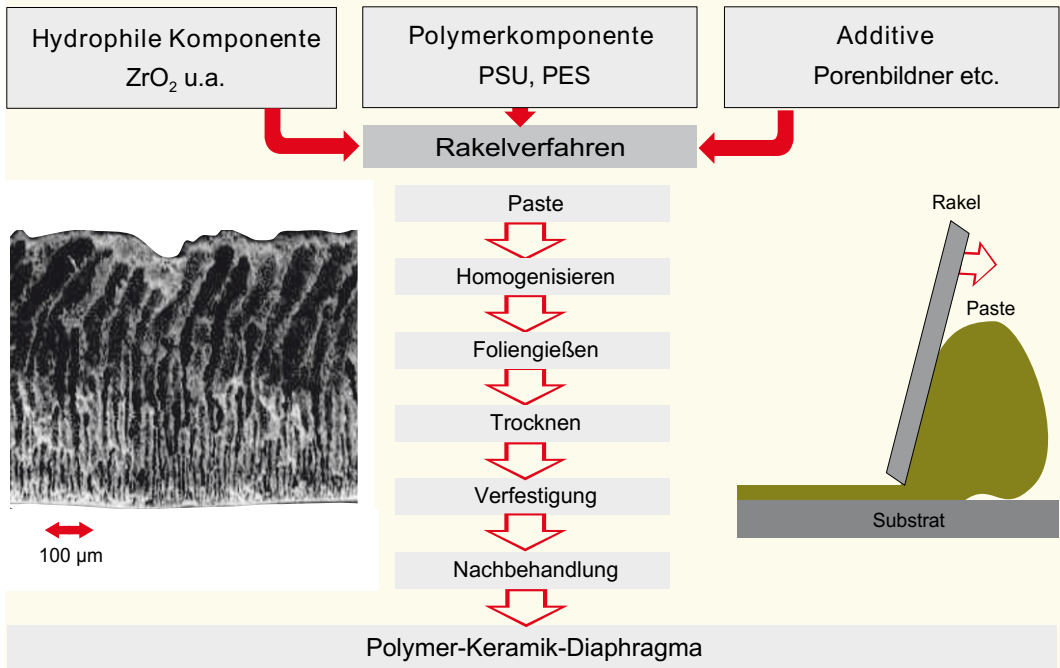


Ein **Separator** — als dünne, semipermeable = halbdurchlässige Trennwand – verhindert den elektrischen Kurzschluss der Elektroden und dient zur Speicherung des Elektrolyten. ▷Abb. 1.13

- Isolierende *Matrixmaterialien* aus porösen keramischen oder polymeren Werkstoffen fixieren flüssige Elektrolyte durch Kapillarkräfte. Das frühere Asbestpapier wurde durch keramische Faserewebe (z. B. aus Zirkoniumdioxid) und Polymere ersetzt, die zum Beispiel durch ein Foliengießverfahren hergestellt werden. ▷Abb. 1.14
- *Ionenaustauschermembranen* wie Nafion® separieren nach der Ionengröße: kleine Ionen passieren, große werden zurückgehalten. Eine Protonenaustauschermembran (PEM) transportiert praktisch nur Protonen und sperrt alle anderen Ionen.
- *Gelartige Elektrolyte* enthalten ein poröses Absorptionsmittel (Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Polyethylenoxid usw.), das die ionenleitende Lösung aufsaugt. Je nach Elektrolytgehalt dickflüssig bis pastös, wird das Gel auf die Elektroden aufgestrichen.

Als Abstandshalter (*Spacer*) in den oft nur Millimeter dünnen Gasräumen zwischen Elektroden und Bipolarplatte dienen Lochnetze aus PTFE. Moderne Brennstoffzellen verfügen über ausgeklügelte **Strömungsplatten**.

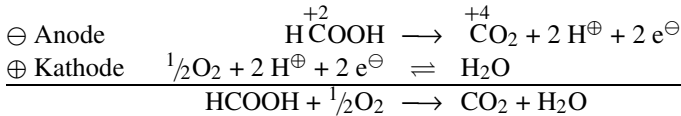
▷1.14 Keramikfolien für Brennstoffzellen mit flüssigen Elektrolyten.



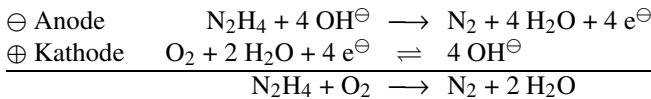
## 1.4 Verstromung von Flüssigbrennstoffen

*Luftatmende Brennstoffzellen* und *regenerative Zellen* verstromen flüssige Brennstoffe direkt. In einem *Füllelement*<sup>5</sup> wird der anorganische oder organische Brennstoff von der porösen Elektrodenrückseite zugeführt oder ist im Elektrolyten gelöst (▷ Abb. 1.15). Einfach und preiswert ist das Füllelement nachfüllbar, doch die Leistungsdichte ist gering wegen des großen Brennstoffvolumens gegenüber der Elektrodenfläche. Das *Oxidationsmittel* ist Luft, Salpetersäure (saure Zellen) oder Wasserstoffperoxid (alkalische Zellen). Für alkalische Elektrolyte eignen sich platinerte Nickelanoden und Kathoden mit Silberkatalysator. Die reversible Zellspannung liegt bei allen Brennstoffen um 1–1,2 V.

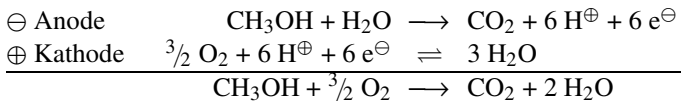
Die **Ameisensäure-Brennstoffzelle** ist nicht CO<sub>2</sub>-empfindlich<sup>6</sup>; im Gegensatz zur alkalischen *Formiat-Brennstoffzelle*, deren Zellreaktion außerdem Lauge (OH<sup>⊖</sup>) verbraucht. An Platinelektroden läuft die Oxidation der Ameisensäure über adsorbierte Zwischenstufen, an Palladium hingegen direkt und schnell. Theoretische Energiedichte: 2086 Wh/ℓ. Zellspannung (1,23 – 0,19) V = 1,04 V.



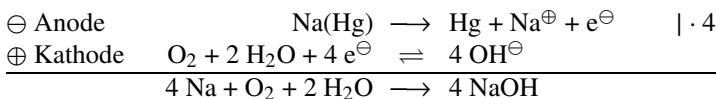
Die **Hydrazin-Brennstoffzelle** besteht mit einer Energiedichte von 3850 Wh/kg, doch ist der Brennstoff giftig und krebserregend.



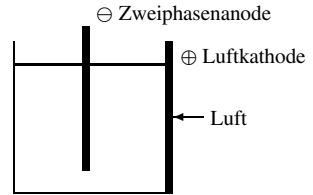
Die **Direkt-Methanol-Brennstoffzelle** (DMFC) (▷ Kap. 5) nutzt im Prinzip die Verbrennungsenthalpie des Methanols von 726 kJ/mol = 6300 Wh/kg = 4690 Wh/ℓ.



Die **Amalgam-Luft-Brennstoffzelle** birgt die Toxizität des Quecksilbers. Als Ersatz des Zersetzers in der früheren Chlor-Alkali-Elektrolyse (Amalgamverfahren) sollte die Natronlaugeproduktion Strom statt Wasserstoff als Beiprodukt erzeugen; doch Investitions- und Betriebskosten zehrten den Vorteil auf [12]. Flüssiger Brennstoff ist hier Natriumamalgam.



▷ 1.15 Prinzip eines Füllelements



▷ 1.16

### Flüssigbrennstoffe

Methanol	CH <sub>3</sub> OH
Ethylenglycol	HO-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH
Formaldehyd	HCHO
Ameisensäure	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
Kaliumformiat	HCOO <sup>⊖</sup> K <sup>⊕</sup>
Hydrazin	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{N}-\text{N} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
Ammoniak	NH <sub>3</sub>
Pflanzenöle und -ether	

### Chloralkali-Elektrolyse

Beim früheren *Amalgamverfahren* entsteht durch Elektrolyse von Kochsalzlösung an einer Quecksilber-Bodenkathode ein Natriumamalgam, das mit Wasser anschließend exotherm zu Natronlauge und Wasserstoff zersetzt wird. Diese Reaktionswärme wollte man elektrisch nutzen. An der dimensionsstabilen Titananode (DSA) entsteht Chlor. Beim heutigen *SPE-Membranverfahren* werden Sauerstoffverzehrkathoden zur Energieeinsparung eingesetzt.

<sup>5</sup> Nasszelle, im Gegensatz zum Trockenelement.

<sup>6</sup> Alkalische Lösungen absorbieren CO<sub>2</sub> unter Bildung von Carbonat.

## ▷1.17

**Katalysatoren**

Anode

Nickel

Kupfer

Platin

Palladium

Nickelborid Ni<sub>2</sub>B

Kathode

Silber/Nickel

Platin/Kohle

Mangandioxid MnO<sub>2</sub>

Hydrolyse

Platin/Kohle

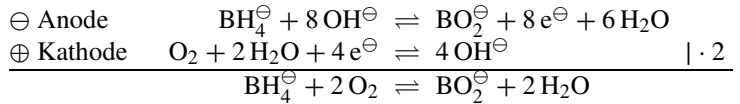
Platin/LiCoO<sub>2</sub>

Ruthenium-Nanocluster

CoCl<sub>2</sub> · 6 H<sub>2</sub>O, Co<sub>2</sub>B

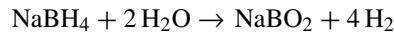
RANEY-Nickel und Cobalt

Die **direkte Verstromung von Metallhydriden**, z. B. Natriumborhydrid in 30-%iger, wässriger Lösung, vermeidet den Umgang mit Wasserstoffgas. Reversible Spannung:  $[(0,4 - (-1,24))] \text{ V} = 1,64 \text{ V}$ ; spezifische Energie: 9300 Wh/kg.



Praktisch werden Leerlaufspannungen von 0,8 bis 1,26 V und Leistungen bis 0,2 W/cm<sup>2</sup> erreicht. Die anodische 8-Elektronen-Oxidation erfordert Goldelektroden; an anderen Materialien (▷Tab. 1.17) laufen partielle Oxidation und Wasserstofffreisetzung ab.

Die Lösung ist bei pH 14 unter Stickstoffatmosphäre etwa ein Jahr lang haltbar. In neutraler Lösung und in Gegenwart eines Katalysators findet Hydrolyse in Metaborat und Wasserstoff statt:



## 1.5 Kohleverstromung

## ▷1.18

### Geschichte der Kohleverstromung

**1855** A.C. und A.E. BECQUEREL: ein Kohlestab in Natriumnitratschmelze; ein Platin- oder Eisentiegel als Gegenelektrode.

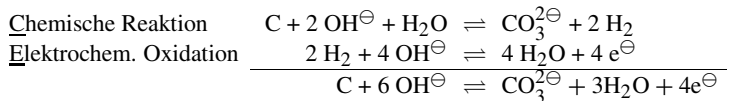
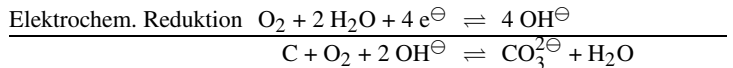
**1896** W. W. JACQUES: Brennstoffzellen für Schiffsantriebe (bis 100 V und 1,5 kW): KOH-Schmelze mit Reinkohleanode und Einblasen von Luft am Gefäßboden (Eisenkathode).

**1897** C. LIEBENOW, L. STRASSER (Accumulatorenfabrik AG, später VARTA AG): Potentialmessungen an Kohle und Eisen in KOH-Schmelze.

**1904/6** F. HABER *et. al.* [5]: Mechanismus der Kohleverstromung; Temperatur- und Druckabhängigkeit der Zellspannung an beidseitig mit Platin oder Gold beschichteten Glasfritten.

**1918-20** K. A. HOFMANN: Direktverstromung von CO am Kupferblech in Alkalilauge mit Platin-Luft-Elektrode.

Die *Direktverstromung von Kohle*, dem wichtigsten Primärrohstoff des 19. Jahrhunderts, gelingt bis heute nicht befriedigend. Die *Direkt-Kohle-Brennstoffzelle* stellt sich dazu als Knallgaszelle heraus. Kohlenstoff wird nicht durch den Anodenstrom zu Carbonat oxidiert, sondern in einer vorgelagerten chemischen Reaktion mit dem schmelzflüssigen Elektrolyten, wobei Wasserstoff entsteht [5]. Ein ähnlicher *CE-Mechanismus* erklärt die Direktverstromung von CO und Generatorgas.

**Anode****Kathode**

Kohlenstoff löst sich mit der Zeit in Alkalischmelzen auf. Der Ascheanteil der Kohle und Carbonat verunreinigen den Elektrolyten. Die beständige Zufuhr möglichst reiner Kohle in die Zelle ist technisch nicht trivial.

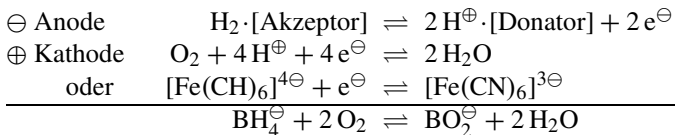
Passives Eisen und Platin bilden wohldefinierte Sauerstoffelektroden, besonders in Gegenwart kleiner Mengen *Manganat*, die früher als Verunreinigung im Kaliumhydroxid enthalten waren.

Moderne *Hochtemperaturbrennstoffzellen* zur Verstromung fossiler Energieträger werden in späteren Kapiteln ausgeführt.

## 1.6 Biologische Brennstoffzellen

Biologische Brennstoffzellen nutzen Organismen oder Enzyme als Biokatalysatoren für stromliefernde Redoxprozesse. Die Natur lässt Wasserstoff nicht explosionsartig verpuffen. Die *Atmungskette* liefert mit 1,135 V nahezu perfekt das Potential einer Knallgaszelle [27]. Wasserstoff ist im Körper an reduzierte Coenzyme<sup>7</sup> gebunden. Die Redoxsysteme NAD/NADH, FMN/FMNH<sub>2</sub>, Ubichinon, Cytochrome (b, c, und a) übertragen H<sub>2</sub> kaskadenartig auf Luftsauerstoff. Die Nutzenergie von 219 kJ/mol dient zum Aufbau von drei Mol ATP, der Energiewährung der Säugetierzelle.

**Mikrobielle Brennstoffzellen** ernten Elektronen aus dem Bakterien-Stoffwechsel. H-Akzeptor kann NAD sein. ▷ Abb. 1.19/20



- Zugesezte *Redoxmediatoren* übertragen Elektronen von der nichtleitenden Bakterienzellwand auf die anodische Membran (▷ Tab. 1.21). Bakterien wie *Pseudomonas aeruginosa* erzeugen selbst Phenazine und *Shewanella oenidensis* Chinone.
- Der *direkte Elektronentransfer* funktioniert bei Bakterien (*Geobacter*, *Shewanella*, *Rhodospirillum rubrum*) mit Transportproteinen. Cytochrom P<sub>450</sub> ist eine Enzymfamilie, die C–H-Bindungen oxidiert. Die proteingebundenen Eisenzentren übertragen Elektronen eher durch den Tunneleffekt<sup>8</sup> als durch Ligandenaustausch.

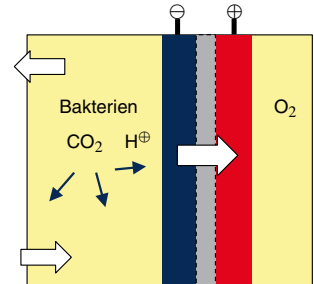
*Desulfuromonas*-Bakterienerlauben die *Stromerzeugung im Meer* [25]. An einer Grafitanode im sauerstoffarmen Meeresboden oxidieren sie organische Nährstoffe; daneben reagiert mikrobiell erzeugter Schwefelwasserstoff abiotisch zu Schwefel. An der Kathode im freien Meerwasser wird Gelöstsauerstoff reduziert. Die Leistung beträgt nur 3 bis 5 Milliwatt. *Desulfovibrio desulfuricans* reduziert Sulfat  $\text{SO}_4^{2\ominus} + 8 \text{H}^{\oplus} + 8 \text{e}^{\ominus} \rightleftharpoons \text{S}^{2\ominus} + 4 \text{H}_2\text{O}$  ( $E^0 = -0,22 \text{ V}$ ). Als Anodenmaterial eignet sich Wolframcarbid (WC). *Lepothrix discophora* vollbringt die mikrobielle Sauerstoffreduktion; das aus Mn(II) entstehende MnO<sub>2</sub> kann elektrochemisch wieder reduziert werden.

**Enzymatische Brennstoffzellen** nutzen Enzymelektroden. Auf leitfähigen Polymeren, Hydrogelen oder Kohlenstoffnanoröhrchen immobilisierte Enzyme erlauben den Bau von Brennstoffzellen ohne Membran. Das Enzym kann durch einen redoxaktiven, heterozyklischen Osmium(II/III)-Komplex direkt an die Elektrode gebunden werden (engl. *tethering* = Anbinden). ▷ Tab. 1.22

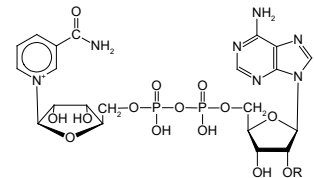
<sup>7</sup> *Coenzym*: an ein Enzymprotein gebundene niedermolekulare Substanz, die den Transport von Elektronen, Protonen oder Molekülgruppen bewerkstelligt.

<sup>8</sup> *Tunneleffekt*: Elektronentransport durch eine Energiebarriere, ähnlich wie beim Ladungsdurchtritt durch die elektrochemische Doppelschicht.

▷ 1.19 Biologische Brennstoffzelle mit Festelektrolytmembran



▷ 1.20 Coenzyme wasserstoffübertragender Enzyme



NAD (R = H), NADP (R = PO(OH)<sub>2</sub>)

▷ 1.21

### Redoxmediatoren

Phenazine (Neutralrot, Safranin)  
 Phenothiazine (Methylenblau u.a.)  
 Phenoxazine  
 Chinone  
 Ferrocen  
 [Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>4⊖</sup>

▷ 1.22

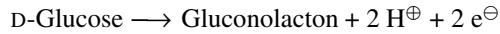
### Enzymelektroden

*Anode*  
 Dehydrogenasen  
 (für Lactat, Alkohol, Glucose)  
 Oxidasen (für Glucose)

*Kathode*  
 Oxidasen (für Cytochrom, Bilirubin)  
 Peroxidasen  
 Oxidoreduktasen (Laccase)



Eine *Glucose atmende Brennstoffzelle* zur Energieerzeugung im menschlichen Blut ist grundsätzlich möglich. Kinetische Hemmungen verhindern die vollständige Oxidation bis zu  $\text{CO}_2$  und Wasser.



## 1.7 Redoxprozesse in Lösungen

▷1.23

### Historische Redoxzellen

**1912** W. NERNST (DRP 264026, DRP 264424): mehrwertige Ionen (Ti, Tl, Ce) in saurer Lösung werden mit Sauerstoff und Wasserstoff oxidiert bzw. reduziert.

**1955/8** E. K. RIDEAL und Mitarbeiter erforschen Redoxzellen, finden aber kein schnelles Redoxsystem für eine Brennstoffzelle.

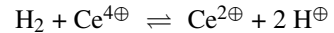
*Redoxzellen* nutzen Metallionen, die in mehreren Oxidationsstufen vorkommen und in wässriger Lösung Redoxreaktionen eingehen. Der elektrochemischen Stromerzeugung folgt eine chemische Rückoxidation bzw. -reduktion außerhalb der Zelle mit Sauerstoff und Wasserstoff. Eine Redoxreaktion mit  $z$  Elektronen liefert theoretisch die elektrische Ladung  $z \cdot 96485 \text{ As/mol} = 26,8 \text{ Ah/mol}$ .

### Anode

Elektrochem. Oxidation

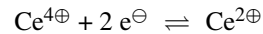


Chemische Reduktion

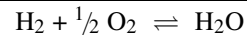
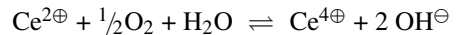


### Kathode

Elektrochem. Reduktion

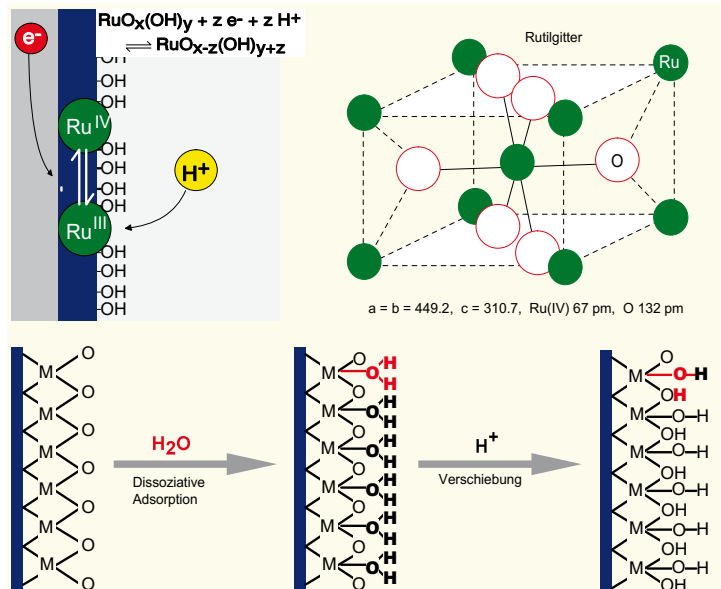


Chemische Oxidation



Der Elektrolyt durchströmt beide Hälften einer durch ein Diaphragma geteilten galvanischen Zelle. Die Leistungsdichte dieser *indirekten Knallgaszellen* ist leider gering. Redoxaktive Metalloxide wie  $\text{RuO}_2$  und  $\text{IrO}_2$  in *Doppelschichtkondensatoren* liefern kurzzeitig Leistungsdichten von 1–10 kW/kg [23]. Die Eignung für Brennstoffzellen steht Platinkatalysatoren nach.

▷1.24 Redoxvorgänge von Rutheniumdioxid in wässriger Lösung





## 1.8 Stationäre Brennstoffzellensysteme

**Stationäre Brennstoffzellensysteme** konkurrieren mit Dieselneneratoren und Gasturbinen; sie ergänzen diese sinnvoll und mit hohen Wirkungsgraden im Bereich von Kleinanlagen und der dezentralen Energieversorgung (Kraft-Wärme-Kopplung). Die Leistung und Zuverlässigkeit kombinierter Gas- und Dampfturbinenkraftwerke (GuD) für die *zentrale Stromerzeugung* müssen Hochtemperatur-Brennstoffzellen (MCFC, SOFC) noch erweisen. ▶ Abb. 1.25

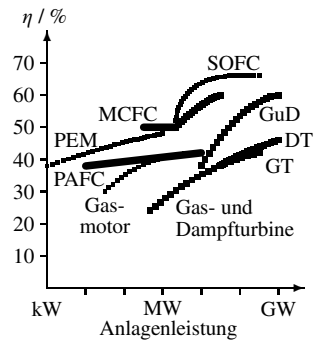
Die technische Stromerzeugung erfordert eine Peripherie aus Gasaufbereitung, Prozesstechnik, Abwärmenutzung und Betriebs-elektrik (▶ Abb. 1.26). Die Reinheitsanforderungen an das Brenngas zwingen zur Entstaubung, Entschwefelung und Entfernung von Halogenverbindungen und kondensierbaren Kohlenwasserstoffen.

Wasserstoff als Brenngas ist heute noch fossiler Herkunft; er wird durch *Dampfreformierung*, *partielle Oxidation* oder *Cracken* aus schwefelarmen Kohlenwasserstoffen oder Methanol erzeugt. Die Explosion des Luftschriftes LZ 129 „Hindenburg“ beim Landeanflug auf Lakehurst N. Y. im Jahr 1937 schürte das Unbehagen gegen die *Wasserstofftechnik*, obgleich Unfälle mit Kerosin und Benzin nicht weniger spektakulär verlaufen. Wasserstoff wird heute flüssig und in Druckgasflaschen gespeichert. Hydride und Kohlenstofffasern arbeiten noch nicht ausreichend reversibel und schnell. Aus Sicherheitsgründen können Roboter Wasserstoff aus Zapfsäulen tanken, was im Flottenbetrieb von Bussen erfolgreich erprobt wurde. Die Umrüstung der bestehenden Tankstelleninfrastruktur verschlingt Milliarden Euro. Umso mehr besteht der Wunsch, Wasserstoff bei Bedarf aus preiswerten Vorstufen wie Methanol zu erzeugen (▶ Kapitel 4 und 10).

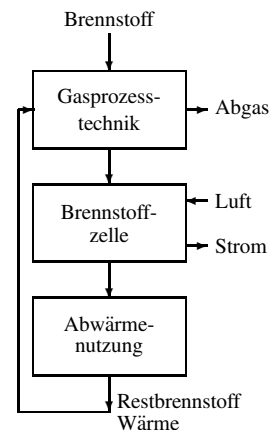
Ein **regeneratives Energiesystem**<sup>9</sup> vereinigt Brennstoffzellen und Elektrolyseure im Verbund oder dieselbe elektrochemische Zelle wird bifunktional betrieben. Solarstrom soll langfristig *Elektrolysewasserstoff* flächendeckend bereitstellen. Solarkraftwerke in den Wüsten Afrikas und supraleitende Kabel zum Stromtransport nach Europa bleiben noch fantastische Zukunftsvision.

**Energiespeicher.** Der zunehmende Anteil von Wind- und Solar-energie an der Energieversorgung gefährdet die Netzstabilität. Im Februar 2008 fielen durch eine 9-tägige Windstille 540 GWh im VATTENFALL-Hochspannungsnetz aus. Insbesondere Pumpspeicher gleichen in Deutschland etwa 7 GW Überproduktion und Lastspitzen für 4 bis 8 Stunden aus. Für kleine Leistungsschwankungen im Tagesrhythmus eignen sich Batteriespeicher.<sup>10</sup> Der saisonale Ausgleich großer Energiemengen mit Wasserstoff als chemische Speicherform setzt eine funktionierende Brennstoffzellentechnik im MW-Maßstab voraus. ▶ Tab. 1.27

▶ 1.25 Systemwirkungsgrade für Erdgas (GEC Alstom)



▶ 1.26 Brennstoffzellensystem



▶ 1.27

### Energiespeicher

#### Mechanische Speicher

Pumpspeicher, Schwungrad, Druckluft

#### Elektrische Speicher

Batterien, Kondensatoren, Magnetspulen

#### Thermische Speicher

Erdwärme  
Warmwasser (Solarthermie)  
Latentwärme-Speicher

#### Chemische Speicher

Wasserstoff, Methan, Methanol

<sup>9</sup> RFCS = Regenerative Fuel Cell System.

<sup>10</sup> z. B. BEWAG-Speicher für West-Berlin mit Bleibatterien, 1180 V (1986-1995).

## 1.9 Mobile Anwendungen

**Mobile Brennstoffzellen** für tragbare Elektronik und Fahrzeugantriebe konkurrieren mit Akkumulatoren; sie bieten jedoch schnelle Wiederauffüllbarkeit, nahezu unbegrenzte Kapazität, eine langfristig günstige Kostenentwicklung und die Nutzung von regenerativ erzeugtem Wasserstoff. Für die *Bremsenergieerückgewinnung* in Fahrzeugen sind Brennstoffzellen-Batterie-Hybride notwendig.

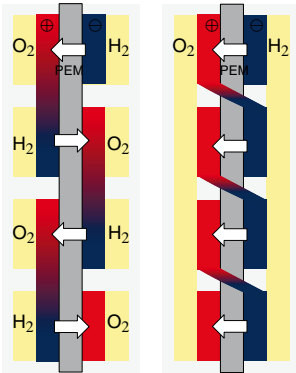
**Mikrobrennstoffzellen** [11]. Tragbare Brennstoffzellen als Batterieersatz für Mobiltelefone, Computer und Medizingeräte befinden sich in Entwicklung. Fotolithografisch hergestellte Brennstoffzellen-Chips bestehen aus einem  $p$ -dotierten Siliciumträger mit einer etwa  $0,5 \mu\text{m}$  dünnen  $\text{SiO}_2$ -Isolationsschicht, in die mit Fluss säure Strukturen geätzt werden. Stromableiter aus Titan/Gold und Elektroden aus Platin/Ruthenium werden durch Elektronenstrahlverfahren aufgebracht,  $\triangleright$  Abb. 1.28. Für kommerzielle Anwendungen sind insbesondere Mikro-Direktmethanol-Brennstoffzellen interessant. Die Miniaturisierung verspricht gegenüber herkömmlichen Batterien riesige Energiedichten. Die Herstellung zuverlässiger Systeme gestaltet sich jedoch schwierig.

**Hybridstromquellen** sind Kombinationen aus Brennstoffzellen mit Batterien oder Superkondensatoren. Bei schnellen Lastwechseln liefert die Brennstoffzelle große Stromspitzen, die eine Absicherung des Verbrauchers gegen Überströme erforderlich machen. Nimmt der Verbraucher pulsartig keine Energie ab, speist die Brennstoffzelle Überschussleistung in die trägere Batterie – was zu Lasten der Lebensdauer des Hybridsystems geht.  $\triangleright$  Abb. 1.29

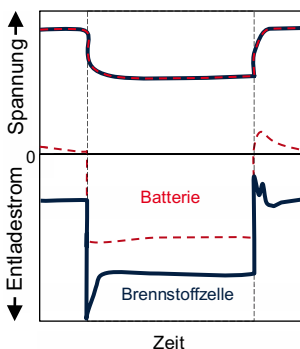
**Militärische Brennstoffzellen** sollen als tragbare Stromversorgung wenige Tage befristete Missionen unterstützen. Im Hinblick auf Wärmeabstrahlung, Geräuschpegel, Tauglichkeit in großer Höhe und Sicherheit des Brennstoffs zeigt die DMFC<sup>11</sup> Vorteile gegenüber PEM und SOFC-Systemen<sup>12</sup>. Als Brennstoffe wurden Wasserstoff (u. a. aus Natriumborhydrid), Methanol und Propan/Butan<sup>13</sup> erprobt. Mit Luft betriebene Zellen sind nicht unter Wasser einsetzbar und neigen zur Vergiftung der Elektroden durch Verunreinigungen auf dem Gefechtsfeld. Visionäre Projekte zielen auf Brennstoffzellen, die schwefelhaltigen Diesel verstromen.

In **Antriebssystemen** für Automobile und Busse dominieren mit Wasserstoff betriebene PEM-Brennstoffzellen. Die Wasserstoffherzeugung aus Erdgas an Bord gestaltet sich aufwendig. Die Wasserstoffversorgung aus Druckgasflaschen herrscht aus ökonomischen Gründen vor. Weltweit gab es 2006 bereits 140 Wasserstofftankstellen. Brennstoffzellen werden auch als Hilfsenergie-Aggregate<sup>14</sup> für die **Bordnetzversorgung** in Automobilen erprobt.

$\triangleright$  1.28 Mikrobrennstoffzelle



$\triangleright$  1.29 Parallelschaltung aus Brennstoffzelle und Batterie: Strom-Spannung-Kurve



<sup>11</sup> z. B. Direkt-Methanol-Brennstoffzelle von SFC SMART FUEL CELL

<sup>12</sup> z. B. mit Propan betriebene SOFC von ADAPTIVE MATERIALS Inc. (AMI), USA

<sup>13</sup> LPG = liquefied petroleum gas

<sup>14</sup> Auxiliary Power Unit (APU)

**Flugzeuge** mit Brennstoffzellen-Antrieb erfordern, anders als die schnellen Lastwechsel beim Automobil, eine über lange Zeit gleichbleibende Leistung. 2003 betrieb AEROVIRONMENT Inc. in Kalifornien den ersten unbemannten Flugkörper mit PEM-Aggregat und Natriumborhydrid-Speicher. Passagierflugzeuge erfordern eine um den Faktor 15 größere Leistungsdichte.

Die Entwicklung der Brennstoffzellentechnik zur Marktreife erfordert entscheidende Anstrengungen, um die Material-, Herstell- und Betriebskosten zu senken. Teure Edelmetallkatalysatoren und Festelektrolyte, unbefriedigende Ausbeuten bei der Brennstoffreformierung, mittelmäßige Leistungsdichte und die aufwändige Prozesstechnik und Zellüberwachung fordern technisch-ökonomische Lösungen, die vielleicht erst Mitte des Jahrhunderts bereit stehen.

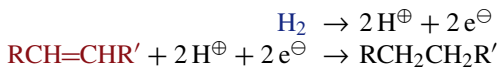
## 1.10 Stromerzeugung mit Elektrosynthese

Mit Hochtemperatur-Brennstoffzellen gelingt die gleichzeitige Nutzung von Elektrizität und Wärme. Die Herstellung von Chemikalien neben der Stromerzeugung ist möglich, wenn mit dem Brenngas weitere Reaktanden an die Gasdiffusionselektroden herangeführt werden [11]. Bei industriellen Synthesen wie der Hydrodimerisation von Acetonitril und der Alkalichlorid-Elektrolyse werden nennenswerte Energieeinsparungen erzielt. Elektrosynthesen erlauben niedrigere Reaktionstemperaturen als die heterogene Katalyse.

**Brennstoffzellen mit wässrigen Elektrolyten** können Verunreinigungen aus Rauchgasen in Wertstoffe umwandeln, zum Beispiel Stickstoffmonoxid in Hydroxylamin für die Nylon-6-Synthese.

▷ Tab. 1.32

**PEM-Brennstoffzellen** eignen sich an der Sauerstoffelektrode zur reduktiven Elektrosynthese von Wasserstoffperoxid (aus Sauerstoff), Cyclohexylamin (aus Nitrobenzol) und Propanol (aus Propanol). Auf der Wasserstoffseite entstehen von einer Wasserhülle umgebene Protonen.



**Phosphorsaure Brennstoffzellen** begünstigen elektrochemische Oxidationen, z. B. die Synthese von Acetaldehyd, Aceton, Phenol (aus Benzol) und Methylformiat (aus Ethanol). ▷ Tab. 1.33

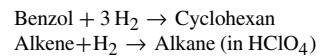
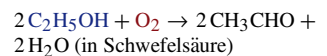
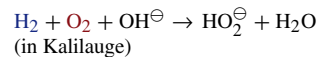
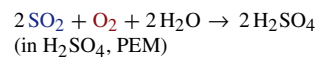
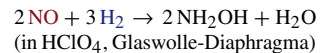
**Festoxid-Brennstoffzellen** (SOFC) erlauben interne Reformierungsprozesse und Oxidationen, z. B. die Synthese von Cyanwasserstoff (aus Methan und Ammoniak), Styrol (aus Ethylbenzol); Ethen, Ethan oder CO (aus Methan). An der Sauerstoffelektrode entstehen Oxidionen, die auf der Wasserstoffseite Wasser bilden. ▷ Tab. 1.34

▷ 1.30 Antriebsleistung für Fahrzeugantriebe

Luftwiderstand	$\frac{1}{2}\rho c_w A v^3$
+ Rollwiderstand	$\mu m g v$
+ Beschleunigung	$m v \frac{dv}{dt}$
+ Anstieg	$m g v \sin \alpha$

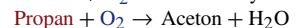
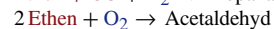
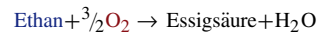
$\rho$  Dichte der Luft,  
 $c_w$  Widerstandsbeiwert,  
 $A$  Auftrittsfläche,  $v$  Geschwindigkeit,  
 $m$  Masse,  $g$  Fallbeschleunigung,  
 $\alpha$  Winkel.

▷ 1.31 Kombinierte Elektrosynthese in wässriger Lösung

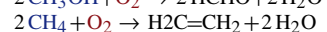
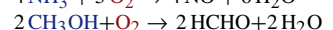
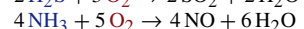
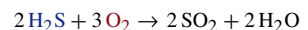


⊖ Oxidation, ⊕ Reduktion

▷ 1.32 Kombinierte Elektrosynthese in einer PAFC



▷ 1.33 Kombinierte Elektrosynthese in einer SOFC



## Literatur zu Kapitel 1

### Historischer Überblick

- [1] A. J. APPLEBY, F. R. FOULKES, *Fuel Cell Handbook*, Malabar FL, USA: Krieger Publishing Comp., 1993.
- [2] L. J. BLOMEN, M. N. MUGERWA (Hg.), *Fuel Cell Systems*, New York: Plenum Press, Reprint, 2013.
- [3] (a) K.-J. EULER, *Entwicklung der elektrochemischen Brennstoffzellen*, Thieme-Verlag, München 1974.  
(b) K.-J. EULER, *Energiedirektumwandlung*, München: Thiemig, 1967.
- [4] W. R. GROVE, *Philosophical Magazine* III **14** (1839) 127–130; **21** (1842) 417–420; **8** (1854) 405; und *Proc. Royal Soc. London* **4** (1833) 463–465; **5** (1845) 557–559.
- [5] F. HABER (mit L. BRUNNER, A. MOSER), *Z. Elektrochem.* **10** (1904) 697-713; **11** (1904) 593-609; **12** (1906) 78-79; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **51** (1906) 245-288, 289-314, 356-368; *Österr. Patent* 27743 (1907).
- [6] (a) A. K. KORDESCH, G. SIMADER, *Fuel cells and their applications*, Weinheim: Wiley-VCH, 1996.  
(b) K. KORDESCH, *Brennstoffbatterien*, Berlin: Springer, 1984.  
(c) K. KORDESCH et al. *Electrochem. Techn.* **3** (1965) 166; *Allg. u. prakt. Chem.* **17** (1966) 39.
- [7] (a) E. K. RIDEAL, *Z. Elektrochem.* **62** (1958) 325-327; (b) A. M. POSNER, *Fuel* **34** (1955) 330-338.
- [8] (a) A. SCHMID, *Die Diffusionsgaselektrode*, Stuttgart: Enke, 1923; (b) *Helv. Chim. Acta* **7** (1924) 370-373.
- [9] H. SPENGLER, *Brennstoffelemente*, *Angew. Chem.* **68** (1956) 689.
- [10] W. VIELSTICH, *Brennstoffelemente*, Weinheim: Verlag Chemie, 1965.

### Grundlagen und technologischer Überblick

- [11] *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, J. GARCHE, CH. DYER, P. MOSELEY, Z. OGUMI, D RAND, B. SCROSATI (Eds.), Vol. 1: Applications. Amsterdam: Elsevier; 2009.
- [12] C. H. HAMANN, W. VIELSTICH, *Elektrochemie*, Weinheim: Wiley-VCH, <sup>4</sup>2005.
- [13] G. KORTÜM, *Lehrbuch der Elektrochemie*, Weinheim: Verlag Chemie, <sup>4</sup>1970, S. 522-526.
- [14] P. KURZWEIL, *Chemie*, Kap. 9: Elektrochemie. Wiesbaden: Springer Vieweg, <sup>10</sup>2015.
- [15] P. KURZWEIL, B. FRENZEL, F. GEBHARD, *Physik-Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Wiesbaden: Springer Vieweg, <sup>3</sup>2014.
- [16] P. KURZWEIL, *Das Vieweg Einheiten-Lexikon*, Wiesbaden: Springer Vieweg, <sup>2</sup>2002.
- [17] K. LEDJEFF-HEY, F. MAHLENDORF, J. ROES, *Brennstoffzellen*, Heidelberg: C. F. Müller, <sup>2</sup>2001.
- [18] W. VIELSTICH, H. A. GASTEIGER, H. YOKOKAWA, A. LAMM (Hrsg.), *Handbook of Fuel Cells*, 6 Bände, Chichester: John Wiley & Sons, 2009.
- [19] T. HAUG, S. RAUSCHER, K. REBSTOCK, M. SCHEYDECKER, M. WALTERS, *Casting tool and method of producing a component*, EP 1183120 (2002).

### Portable und reversible Systeme

- [20] P.P. KUNDU, K. DUTTA, *Hydrogen fuel cells for portable applications*, in: *Compendium of Hydrogen Energy*, Vol. 4: Hydrogen Use, Safety and the Hydrogen Economy, Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publishing, 2016, S. 111-131.
- [21] V.N. NGUYEN, L. BLUM, *Reversible fuel cells*, in: *Compendium of Hydrogen Energy*, Vol. 3, Amsterdam: Elsevier, Woodhead Publishing, 2016, S. 115-145.
- [22] S. TRASATTI, *Electrodes of conductive metallic oxides*, Part A, pp. 332ff, Amsterdam: Elsevier, 1980.
- [23] (a) S. TRASATTI, P. KURZWEIL, *Electrochemical Supercapacitors as versatile energy stores*, *Platinum Metals. Rev.* **38** (1994) 46–56. (b) P. KURZWEIL, Precious Metal Oxides for Electrochemical Energy Converters: Pseudocapacitance and pH Dependence of Redox Processes, *Journal of Power Sources* **190**(1) (2009) 189-200.
- [24] U. BENZ, H. PREISS, O. SCHMID, FAE-Elektrolyse, *Dornier post*, No. 2 (1992).

### Biologische Brennstoffzellen

- [25] (a) D. R. BOND, *Electrode-reducing microorganisms that harvest energy from marine sediments*, *Science* **295** (2002) 483-485. (b) *Chem. unserer Zeit* **36** (2002) 355. (c) U. SCHRÖDER, *J. Solid State Electrochem.* **15** (2011) 1481-1486.
- [26] G. SQUADRITO, P. CRISTIANI, *Microbial and enzymatic fuel cells*, in: *Compendium of Hydrogen Energy*, Vol. 3, Woodhead Publishing, 2016, S. 147-173.
- [27] P. KARLSON, *Biochemie und Pathobiochemie*, Stuttgart: Thieme, <sup>15</sup>2005.