

Brennstoffzellen für die Mikroenergie-technik

Jedes zweite elektronische Gerät ist mittlerweile tragbar oder wird zumindest fern einer Steckdose betrieben. Üblicherweise liefern dann Batterien oder Akkus die nötige Energie. Während Mikroprozessoren im letzten Jahrzehnt um 3000 % schneller geworden sind, ist im gleichen Zeitraum die Energiedichte von Batterien lediglich um etwa 75 % gestiegen, was beispielsweise bei einem Laptop derzeit zu Betriebszeiten von etwa zwei bis maximal vier Stunden pro Akkuladung führt. Gleichzeitig wächst jedoch der Energiebedarf der elektronischen Geräte. Zwar konnte durch Verbesserungen der Prozessoren und intelligenteres Powermanagement der Stromverbrauch gesenkt werden, aber dieser Effekt wird überkompensiert durch weitere Funktionsmerkmale und kryptische Schlagworte wie: W-LAN, UMTS, Blue Tooth, GPS, personal networks, mobility, connectivity, wireless und always-on™. Dies sind in steigendem Maße die entscheidenden Begriffe für den „Nomadic Office Worker“ und auch für die Teenager von heute, wenngleich mit anderen Daten.

Eine Umfrage unter Nutzern des IBM-Laptop „ThinkPad“ ergab, dass die Betriebsdauer höher bewertet wird als die Leistung [1]. Da die Energiedichte von modernen Akkutechnologien nicht mit dieser Entwicklung Schritt halten kann, werden neue Energiewandler mit höheren Kapazitäten gesucht. Abhilfe, kann in Zukunft die Brennstoffzelle schaffen, da die Energiedichte von Wasserstoff oder Methanol die von Batteriesystemen um ein Vielfaches übersteigt.

Daher sind große Aktivitäten zur Entwicklung von portablen Brennstoffzellen bei den Herstellern mobiler elektronischer Geräte wie Laptops, Mobiltelefone oder Organizer zu verzeichnen. Aufgrund der hohen Leistungsdichte und des vorteilhaften Niedertemperaturverhaltens konzentrieren sich die Aktivitäten auf die Entwicklung von PEM-Brennstoffzellen (Polymer Elektrolyt Membran), die entweder mit flüssigem Methanol (Direktmethanol-Brennstoffzelle, DMFC) oder mit Wasserstoff als Brennstoff

versorgt werden. Methanol hat den großen Vorteil einer hohen Energiedichte, während Wasserstoff eine im Vergleich zum Methanolbetrieb eine mehrfach höhere Leistungsdichte des Brennstoffzellen-Stapels ermöglicht. Gegenüber der DMFC hat die mit Wasserstoff betriebene Brennstoffzelle deshalb das Potenzial, leistungsstarke Geräte allein, d. h. ohne Hybridisierung mit einem Akku zu betreiben. Ein Anwendungsschwerpunkt für portable Brennstoffzellen-Systeme ist derzeit die Entwicklung geräteexterner, und damit Netz unabhängiger Ladestationen. Längerfristig angelegte Entwicklungen sehen auch eine Integration von flachen, serienschalteten Brennstoffzellen mit selbstatmender Kathode¹ in das jeweilige Gerätegehäuse vor. Derartige Systeme sind als Hybridsysteme konzipiert, bei denen die Brennstoffzelle den geräteintegrierten Akku auflädt.

Eine Schwierigkeit liegt in der Miniaturisierung der verschiedenen Peripherieeinheiten. Bisher konnten zwar vielversprechende Labormuster präsentiert werden, noch fehlt jedoch ein integrationsfähiges Demonstrationssystem. In Nischenanwendungen wie Camping oder Fahrrad wurden bereits erste Produkte zur Markteinführung in 2005 vorgestellt. Massenanwendungen wie Laptops werden voraussichtlich vor allem von asiatischen Unternehmen ab dem Jahr 2006 erschlossen.

Vom Brennstoffzellen-Stapel zum portablen Gesamtsystem

Zur Reduzierung von Größe, Gewicht und Kosten wird in allen Anwendungsbereichen der Brennstoffzelle versucht, die Systemkomplexität zu reduzieren. Auch der Energieeigenverbrauch der Systemperipherie muss in der Praxis mit dem geforderten Leistungsbereich im Einklang stehen.

¹ ohne extra Sauerstoffzuführung

Fraunhofer ISE

Dr. Christopher Hebling

christopher.hebling@ise.fraunhofer.de

Ulf Groos

ulf.groos@ise.fraunhofer.de

Mario Zedda

mario.zedda@ise.fraunhofer.de

Marco Zobel

marco.zobel@ise.fraunhofer.de

Abbildung 1
Planare, serien-
verschaltete und
selbstatmende Brenn-
stoffzelle aus Leiter-
platten-Material

Quelle: Fraunhofer ISE



Planare, selbstatmende Brennstoffzellen erreichen zwar derzeit nicht die Leistungsdichte eines mit Pumpen betriebenen Systems, aber sie können wegen der Gehäuseintegration und der einfachen Systemarchitektur einen weiten Anwendungsbereich mit Leistungen ab wenigen Milliwatt abdecken.

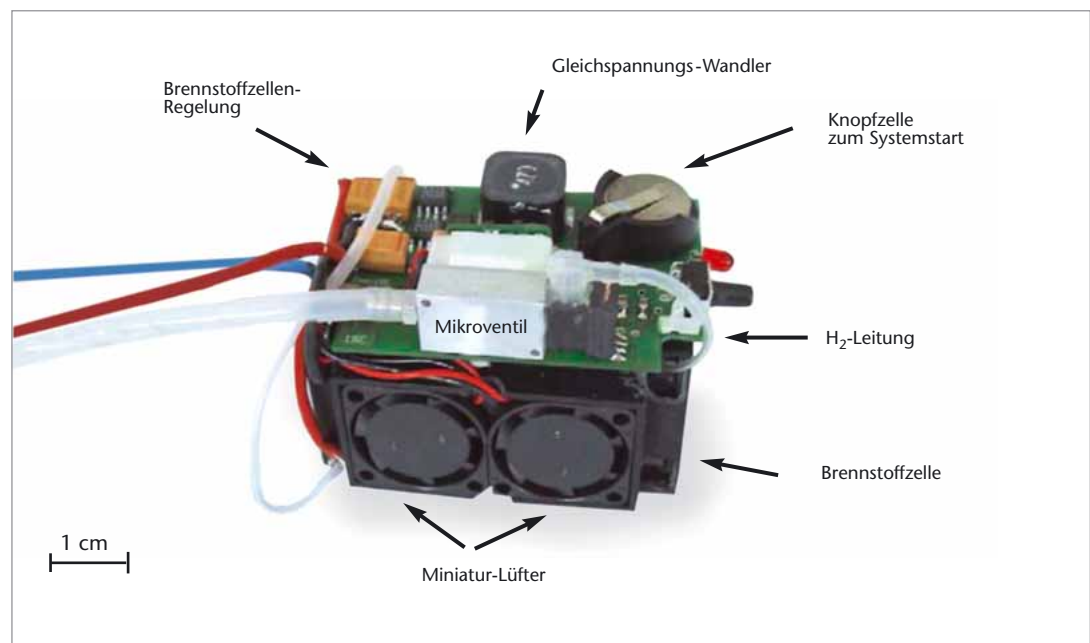
Ein mit geregelten Aktoren und Sensoren ausgestattetes Brennstoffzellen-System (Abb. 2) erlaubt große und schnelle Lastsprünge und übertrifft ein passives, selbstatmendes System im Hinblick auf dessen Betriebszuverlässigkeit.

Jede zusätzliche Systemkomponente besitzt jedoch den Nachteil der ihr eigenen begrenzten Lebensdauer. So können portable Brennstoffzellen eine höhere Lebenszeit haben als die Pumpen oder Ventile im System. Hersteller von Mini-Pumpen, kleinen Ventilen, Lüftern und anderen Komponenten sehen hier einen Markt und entwickeln in enger Zusammenarbeit mit Industrie und Forschungsinstituten angepasste Produkte [2].

Abb. 3 zeigt den Aufbau eines portablen, aktiv geregelten PEMFC-Brennstoffzellen-Systems.

Abbildung 2
Komplettsystem einer
Miniaturbrennstoff-
zelle. Im Beispiel ein
PEMFC-System der
Fraunhofer-Initiative
Mikro-Brennstoffzelle.

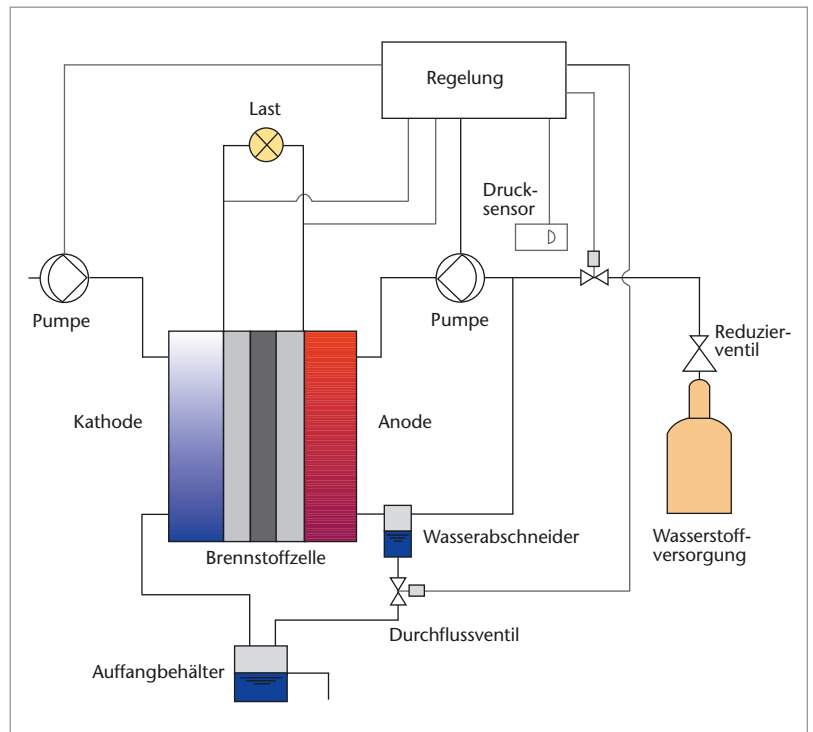
Quelle: Fraunhofer ISE



Wassermanagement

Die Kathodenpumpe saugt gefilterte Außenluft an und presst diese in den Brennstoffzellen-Stapel. Am Kathodenausgang wird der überschüssigen Luft die Feuchte entzogen, in einem Befeuchter gesammelt und rückgeführt. Wasserstoff wird aus einem Metallhydrid- oder Druckspeicher entnommen oder mittels chemischer Hydride erzeugt. Der Druck wird mit geeigneten Maßnahmen geregelt, wobei ein Mikrocontroller das Druckniveau überwacht. Die Minipumpe im Anodenkreislauf sorgt durch den Wasseraustrag für einen stabilen anodenseitigen Dauerbetrieb der Brennstoffzellen.

Das im Anodenkreislauf anfallende Wasser wird gesammelt und ausgetragen. Wichtige Anforderungen an alle Bauteile im Anodenkreislauf sind Korrosionsbeständigkeit und Dichtigkeit gegenüber Wasserstoff bei einem Druck bis etwa 2 bar.



Wärmemanagement

Auch portable Brennstoffzellensysteme im kleinen Leistungsbereich müssen über ein (passiv oder aktiv) geregeltes Wärmemanagement verfügen. Bei Umgebungstemperaturen von 40°C erreichen selbst moderat belastete Brennstoffzellen-Systeme ohne Kühlung Betriebstemperaturen von bis zu 80°C. Mit einer effektiven Kühlstrategie kann der Austrocknung der Membran-Elektroden-Einheiten (MEA) bei diesem Betriebspunkt entgegengewirkt werden. In der Regel ist eine Befeuchtung der Gase am Brennstoffzellen-Eingang unter den genannten Extrembedingungen jedoch unumgänglich, was zudem auch noch die Lebensdauer der MEA verlängert.

DMFC-System

Die Systemtechnik einer DMFC unterscheidet sich von der einer mit Wasserstoff betriebenen Brennstoffzelle durch die Zufuhr von flüssigem Methanol und demzufolge durch unterschiedliche elektrochemische Teilreaktionen in der Zelle (Abb. 4). Durch eine Pumpe wird die Methanolzufuhr realisiert. Der Vorteil der hohen

Energiedichte des Methanols kann bei der DMFC nur dann genutzt werden, wenn hochkonzentriertes Methanol getankt wird und die Einstellung des optimalen Mischungsverhältnisses mit Wasser erst vor der Anode erfolgt. Systemtechnisch elegant ist die Rückführung des kathodenseitig produzierten Wassers auf die Anode. Die Einstellung eines optimalen Methanolgehalts erfordert einen Methanolsensor, der die Konzentration misst und die Zudosierung des Wassers steuert.

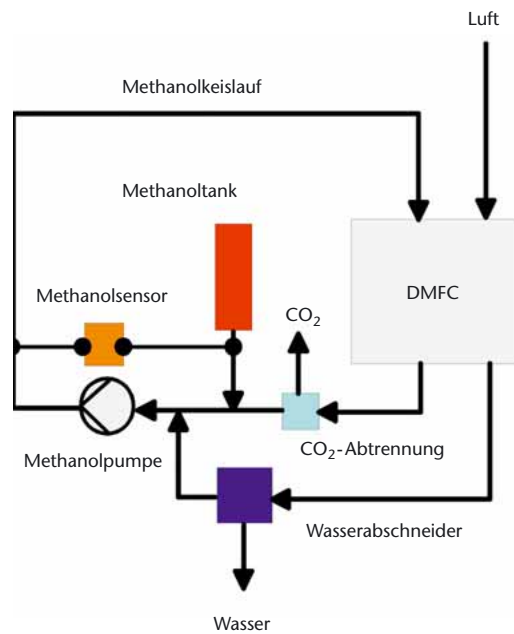
Je nach Leistungsbedarf der peripheren Systemkomponenten beträgt der Wirkungsgrad eines DMFC-Systems derzeit etwa 20-30%. Miniaturisierte und effiziente Komponenten, wie z. B. Anoden-Rezirkulationspumpen, Kathoden-Pumpen bzw. -Lüfter, Wassertanks, Gasabscheider und Methanolsensoren werden benötigt, um alle geforderten Funktionen möglichst kompakt zu realisieren [3].

Abbildung 3

Schematischer Aufbau eines portablen, aktiv geregelten und mit Wasserstoff versorgten Brennstoffzellen-Systems.

Quelle: Fraunhofer ISE

Abbildung 4
Prinzipschema eines
DMFC-Systems
Quelle: Fraunhofer ISE



Die DMFC ist stark temperaturabhängig. Mit steigender Temperatur nimmt die Blockierung der reaktiven Oberfläche des Anodenkatalysators durch Kohlenmonoxid ab, welches bei der chemischen Reaktion als Zwischen- bzw. Nebenprodukt entsteht und die Leistung der Methanolzelle steigt deutlich an. Ziel ist daher der Betrieb der DMFC bei Temperaturen von typischerweise 80-90 °C. Daher ist auch das Wärmemanagement weniger relevant als bei der PEMFC.

Markteinführung portabler Brennstoffzellen

Nachdem in den letzten Jahren zahlreiche Prototypen verschiedener Entwickler in der Öffentlichkeit präsentiert wurden, findet eine Markteinführung nun Schritt für Schritt statt. Einige Unternehmen konzentrieren sich auf autarke Energiesysteme zur Versorgung unterschiedlicher Elektrogeräte. Da Brennstoffzellen als externe Energieversorgung eingesetzt werden sollen, sind die Anforderungen an die Miniaturisierung etwas weniger streng als bei der Geräteintegration. In Deutschland sind in diesem Zusammenhang insbesondere die Unternehmen Masterflex und Smart Fuel Cell zu nennen. Masterflex hat zusammen mit dem Fraunhofer ISE auf der

Hannover Messe 2004 das PEMFC-System „Powerbox“ mit einer Nennleistung von 35 W vorgestellt. Brennstoffzelle und Peripherie wurden in ein funktionales Gehäuse integriert. Der Wasserstoffspeicher kann als externe Einheit angeschlossen werden, wodurch eine Anpassung des Systems an unterschiedliche Anwendungen möglich ist. Neben der Powerbox hat Masterflex auch ein Brennstoffzellen betriebenes Hybrid-Fahrrad vorgestellt.

Brennstoffspeicher für portable Anwendungen

Die Energiedichte eines PEMFC-Gesamtsystems hängt entscheidend von der Kapazität der Wasserstoffspeicher ab. Die Entwicklung der portablen Brennstoffzelle wird vor allem durch die hohe Energiedichte der Brennstoffe vorangetrieben, die im Vergleich zu Sekundärbatterien längere Gerätebetriebszeiten bei gleichem Volumen bzw. Gewicht versprechen. Im Folgenden werden die Energiedichten verschiedener Brennstoffe bei verschiedenen Speicherarten diskutiert.

Druckwasserstoff

Bei einer Speicherung von gasförmigem Wasserstoff mit Drücken bis zu 300 bar werden maximale Speicherdichten von ca. 0,5 kWh/l erreicht. In jüngster Vergangenheit wurden erste Wasserstoffdruckspeicher für Drücke bis 700 bar zugelassen. Handelsüblich sind heute Druckflaschen mit 200 bzw. 250 bar. In Kleinstanwendungen wurde Druckwasserstoff bisher kaum eingesetzt. In naher Zukunft wird jedoch damit gerechnet, dass auch Flaschen mit einer Größe unter 5 l mit Drücken bis 700 bar zur Verfügung stehen. Vorteile der Druckgasflaschen als etablierte und standardisierte Technologie sind eine für Industrieunternehmen bereits verfügbare Infrastruktur und im Betrieb die weitgehende Unabhängigkeit von der Außentemperatur. Ebenso könnten kleine Druckspeicher in einer Massenfertigung kostengünstig hergestellt werden.

Metallhydridspeicher

Metallhydridspeicher lagern Wasserstoff chemisch gebunden in das Metallgitter einer Legierung ein. Die Absorption von Wasserstoff erfolgt exotherm, der Speicher erwärmt sich. Umgekehrt muss zur Desorption Energie von außen zugeführt werden – die Reaktion ist endotherm.

Niedertemperatur-Metallhydride (MeH) können bis zu $0,7 \text{ l H}_2/\text{cm}^2 \text{ MeH}$ bzw. 1,5 Gewichtsprozent bei Umgebungstemperatur speichern. Dieses entspricht volumetrisch ungefähr einem Druckspeicher mit 400 bar. Metallhydridspeicher stellen wegen der notwendigen Wärmezufuhr bei der Freisetzung von Wasserstoff eine relativ sichere Art der Speicherung dar. Bei einer Leckage in der Speicherwandung führt ein rasches Austreten von Wasserstoff zur Vereisung und reduziert den Volumenstrom auf ein Minimum. Für portable Anwendungen werden häufig Legierungen gewählt, die eine Desorption von Wasserstoff bereits bei Raumtemperatur ohne aktive Wärmezufuhr erlauben.

Eine Wiederbefüllung der Metallhydridspeicher mit reinem Wasserstoff kann ohne nennenswerten Kapazitätsverlust mehrere hundert bis tausend Mal durchgeführt werden. Die Wiederbefüllung erfolgt dabei zum Beispiel durch Anschluss an eine Druckgasflasche und Einstellung des jeweiligen Beladungsdrucks. Dieser beträgt bei portablen Brennstoffzellensystemen typischerweise 10 bar. Metallhydridspeicher können heute bereits kommerziell erworben werden.

Chemische Hydride

Chemische Hydride setzen bei Zugabe von Wasser oder von Wärme Wasserstoff frei und zeigen hohe Energiedichten zwischen 9 und 20 Gewichtsprozent. Der Wasserstoff ist im Gegensatz zu den Metallhydriden chemisch gebunden. CaH_2 oder MgH_2 sind auch ökologisch unbedenklich. Die bei der Wasserstoffherstellung produzierten Schlämme können recycelt und erneut als Speicher verwendet werden. Bei den chemischen Hydriden handelt es sich heute allerdings um Spezialchemikalien mit hohen Kosten und teilweise hohem energetischen

Aufwand für die Herstellung. Grundsätzlich ist diese Technologie noch in der Entwicklung und noch nicht in Kombination mit Brennstoffzellen verfügbar. Einzelne Prototypen werden jedoch bereits auf Konferenzen und Messen vorgeführt.

Nanospeicher

Nanospeicher sind Gegenstand der Grundlagenforschung. Publikationen über deren Wasserstoffspeicherkapazitäten differieren beträchtlich. Bei dem Speichervorgang von Wasserstoff lagert dieser sich physikalisch in die Kohlenstoffstrukturen ein, weshalb keine Energiezufuhr zur Desorption erforderlich ist. Wegen der großen Oberfläche können hohe Speicherdichten erzielt werden. Theoretisch scheint ein Wasserstoffspeichervermögen bei Karbon-Nanomaterialien bis zu 14 Gewichtsprozent erreichbar zu sein.

Kohlenwasserstoffe und Mikroreformer

Mikroreformer bieten vor allem zwei wichtige Vorteile gegenüber den bisher vorgestellten Brennstoffspeichern. Zum einen könnte mit Hilfe von Mikroreformern auf eine bestehende Infrastruktur (z. B. Propangas) oder auf eine leicht aufzubauende Infrastruktur (z. B. Ethanol) zurückgegriffen werden. Zum anderen könnten Brennstoffe mit einer sehr hohen Energiedichte verwendet und dadurch die Größe und das Gewicht des Brennstoffspeichers bei einem gegebenen Energiebedarf verringert werden.

Reformer wandeln je nach verwendeten Brennstoffen zwischen Temperaturen von 200°C bis 1.000°C Kohlenwasserstoffe in Wasserstoff (H_2), Kohlendioxid (CO_2), Kohlenmonoxid (CO) und Wasser (H_2O) um. Da Katalysatoren von Membranbrennstoffzellen bereits bei Konzentrationen von wenigen 10 ppm Kohlenmonoxid „vergiftet“ werden, ist eine aufwändige Gasreinigung nach der Reformierung notwendig. Neuere Forschungsarbeiten untersuchen den Einsatz von metallischen oder keramischen Membranen zur Wasserstoffseparation. Um die technische Eignung eines Mikroreformers für den Betrieb portabler Brennstoffzellen einzuschätzen, müssen die zusätzlichen Baugruppen ebenfalls verkleinert werden.

Es muss auch beachtet werden, dass zum Start eine Aufheizzeit notwendig ist und auch das Abschalten definiert über einen gewissen Zeitraum erfolgen muss. Nach heutigem Stand der Technik erscheint die Reformierung in Kombination mit Membranbrennstoffzellen vor allem für stationär und kontinuierlich betriebene Energieversorgungen sinnvoll. Mikroreformer befinden sich derzeit im Stadium der Entwicklung und sind noch nicht produktreif.

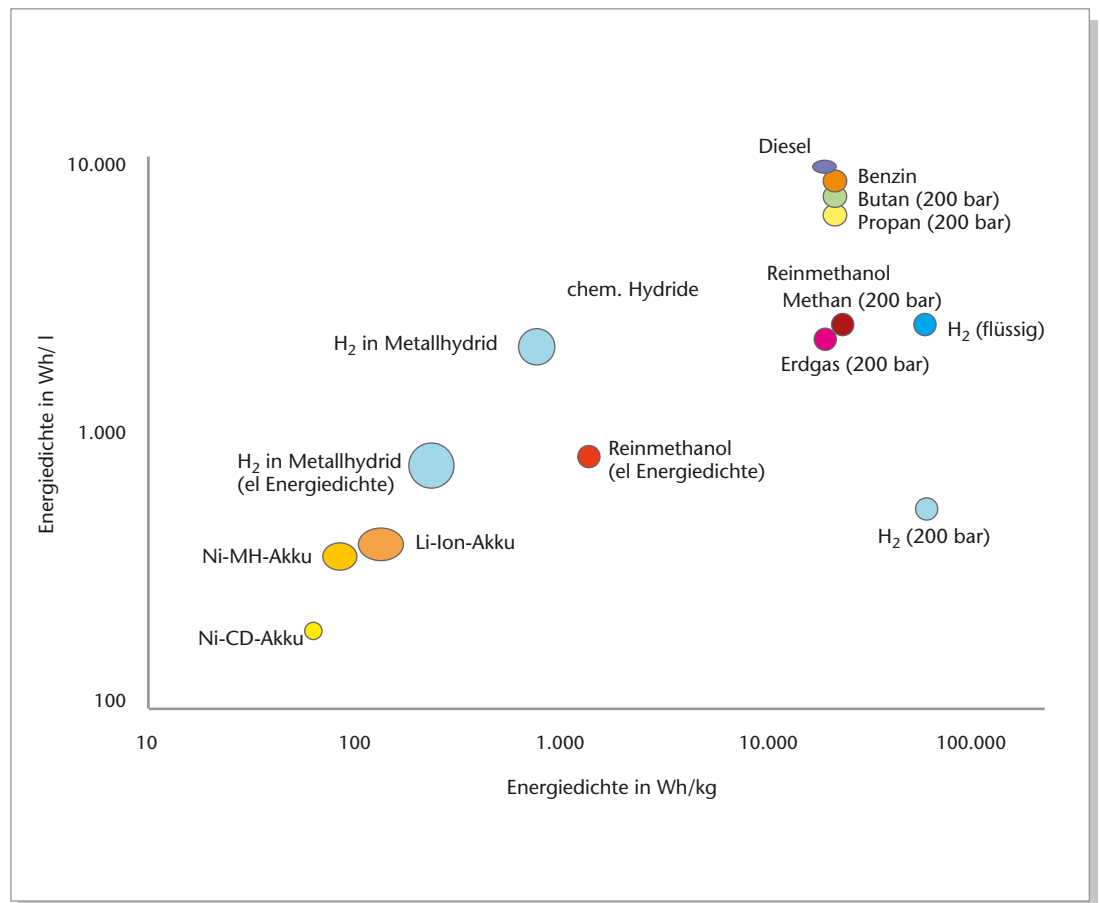
Methanol

Mit ca. 4.200 Wh/l bzw. 5.300 Wh/kg besitzt Methanol, ohne Einbezug eines Brennstoffzellensystems und Wirkungsgradverlusten, gegenüber einem Lithium-Ionen-Akku eine vielfach höhere chemische Energiedichte. Methanol ist eine Flüssigkeit, die sich leicht speichern, umfüllen und transportieren lässt. Des Weiteren kann eine Infrastruktur für Methanol vergleichsweise

einfach aufgebaut werden. Einige Unternehmen planen die Einführung von standardisierten Methanolbehältern, die direkt in den Brennstoffzellensystemen eingesetzt werden können.

In der Betrachtung von Gesamtsystemen muss allerdings beachtet werden, dass die derzeitige Leistungsdichte einer DMFC ein Vielfaches unter der einer PEMFC liegt, somit eine DMFC bei gegebener Ausgangsleistung entsprechend größer und schwerer ausfallen wird. Methanol könnte kostengünstig zur Verfügung gestellt werden, allerdings werden die Kosten einer DMFC aufgrund des höheren Materialbedarfs und der höheren Katalysatorbelastung deutlich über denen einer PEMFC liegen. Der Wirkungsgrad einer DMFC liegt mindestens 10% absolut unter dem einer PEMFC. Der technische Vergleich einer DMFC mit einer PEMFC kann deshalb nur für eine spezielle Anwendung durch eine Systembetrachtung inklusive Brennstoff, Brennstoffzelle und Peripherie erfolgen.

Abbildung 5
Energiedichten von Sekundärzellen und Brennstoffen. Die elektrische Energiedichte bei Wasserstoff bzw. Methanol wurde mit Systemwirkungsgraden von 35% (PEMFC) bzw. 20% (DMFC) angegeben.
Quelle: Fraunhofer ISE



Vergleich der Energiedichten

Im Folgenden werden die Energiedichten verschiedener Batterien mit den Speichermöglichkeiten für Brennstoffe ohne die Berücksichtigung von Brennstoffzellensystemen bzw. Tanks verglichen.

Die *Abb. 5* vergleicht die Energiedichte von Batterien mit Brennstoffen, die prinzipiell für den Einsatz in Brennstoffzellen geeignet sind. Es muss beachtet werden, dass die Energiedichten der Brennstoffe sich nicht auf Gesamtsysteme beziehen, während bei den Akku-Technologien eine direkte Leistungsentnahme möglich ist. Zur Stromgewinnung aus den Brennstoffen mit Hilfe von Brennstoffzellen muss noch die oben beschriebene Systemtechnik berücksichtigt werden. Da eine aggregierte Darstellung jedoch nur leistungsabhängig möglich ist, wurde hierauf verzichtet. Bei den für Metallhydrid und Methanol angeführten elektrischen Energiedichten wurden Wirkungsgrade von 35% beim Einsatz von Metallhydridspeichern in PEMFC-Systemen und 20% beim Einsatz von Methanol in DMFC-Systemen angenommen. Es wird deutlich, dass mit Hilfe der Brennstoffzellentechnologie in Abhängigkeit von der jeweiligen Systemkonfiguration Vorteile gegenüber Batterien bezüglich der Energiedichten bzw. Gerätelaufzeiten erreicht werden können.

Literatur

- [1] Kelty, K. R.:
Small Fuel Cells vs. Li-Ion Battery:
A Battery Manufacturer's View,
5th Annual International Symposium
Small Fuel Cells 2003, New Orleans,
7 - 9 Mai 2003
- [2] VDI/VDE-IT:
Verbundfaltblatt des Projekts
"Outdoor FC", Förderprogramm Innonet
- [3] Martin, C.:
Integration of Portable DMFC Systems,
6th Annual International Symposium
Small Fuel Cells 2004, Arlington,
5-7 Mai 2004