

Brennstoffzellen für den Fahrzeugantrieb

Zusammenfassung

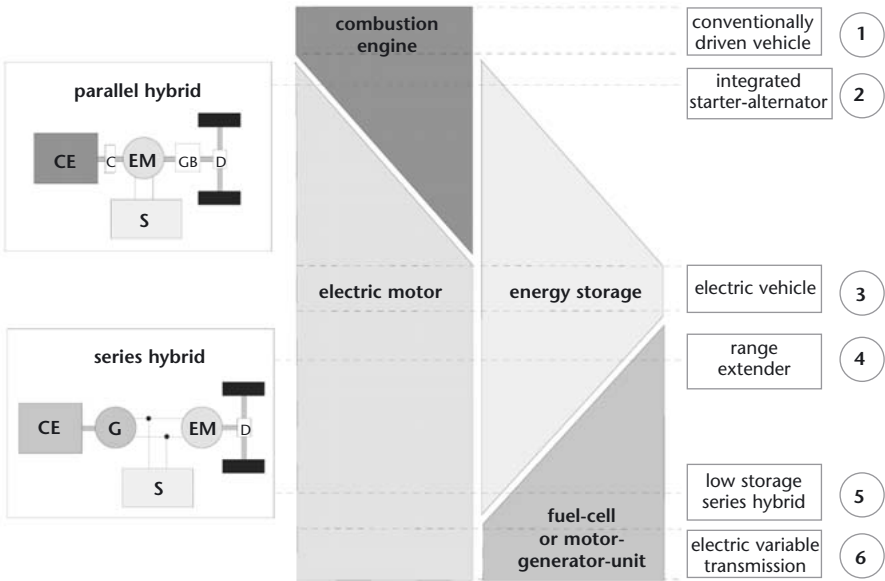
J. Garche,
L. Jörissen
ZSW
juergen.garche@zsw-bw.de

Der Vortrag gibt zuerst einen kurzen Überblick über alternative Antriebsvarianten auf der Basis des Elektroantriebs, um daraus die Notwendigkeit und Einsatzperspektiven von Brennstoffzellenfahrzeugen abzuleiten. Danach wird der Hintergrund für den Einsatz der PEMFC-Technologie herausgearbeitet und auf ihre meistens mit den Eigenschaften der Elektrolytmembran verbundenen Probleme eingegangen. Dann werden mögliche Treibstoffe für die PEMFC diskutiert. Dabei werden die Direkt-Brennstoffe Wasserstoff und Alkohol sowie die indirekten Wasserstoffspeicher, wie Kohlenwasserstoffe und salzartige Hydride, behandelt. Zum Abschluss werden einige Anwendungen dargestellt.

Einleitung

Die globalen Probleme Ressourcenverfügbarkeit, vor allem die Abhängigkeit von Mineralöl, und Umwelt (CO₂-Ausstoß und klassische Schadstoffe) zwingen im Fahrzeugantriebsbereich zu alternativen Lösungen. Eine wichtige Alternative ist das Elektrofahrzeug (EFZ). Die bisherigen EFZ-Konzepte rein auf Basis von Batterien bieten aufgrund der limitierten Reichweite trotz lokaler Schadstofffreiheit und vergleichsweise hohem Gesamtwirkungsgrade nur Nischenlösungen. Daher wurden weitere Konzepte entwickelt, die in der folgenden Abbildung aufgezeigt werden.

Mittelfristig zeichnen sich die Lösungen des Power Assist Hybrids und des Brennstoffzellenfahrzeugs ab. Bei den Brennstoffzellenfahrzeugen gibt es zwei Ansätze:



Reines Brennstoffzellenfahrzeug und Brennstoffzelle-Batterie-Hybrid-Fahrzeug. Bei letzterem übernimmt die Brennstoffzelle die Funktion eines on-board Ladegerätes der Batterie und dient im Wesentlichen zur Vergrößerung der Reichweite.

Abbildung 2: Fahrzeugtopologien nach Anteilen verschiedener Antriebe

Brennstoffzellenfahrzeuge

Brennstoffzelle

Von den verschiedenen Brennstoffzellentypen ist vor allem aufgrund des Start-up-Verhaltens und der hohen Last-dynamik die Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzelle (PEMFC) am geeignetsten.

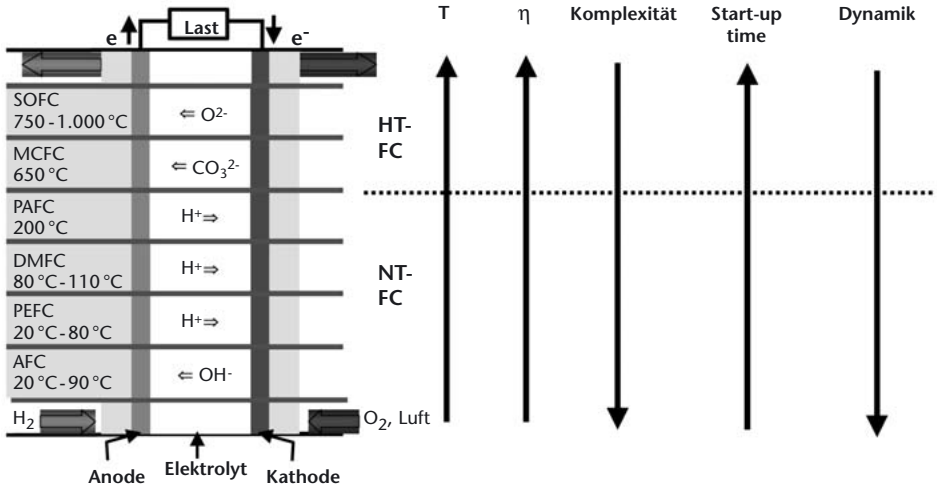
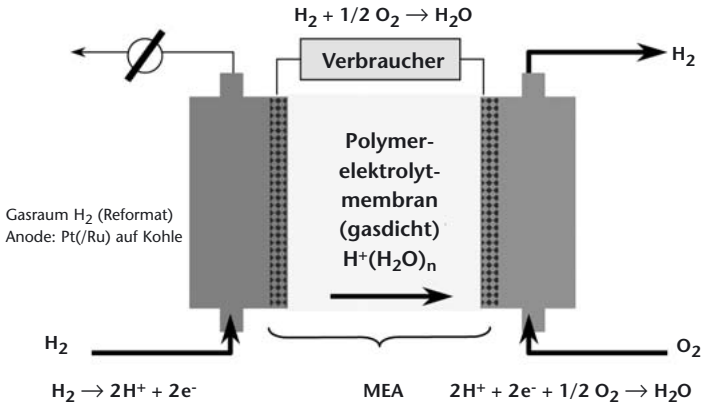


Abbildung 3: Brennstoffzellen und deren Eigenschaften

Kernstück der PEMFC ist die Membran-Elektroden-Einheit (Membrane-Electrode Assembly: MEA). Die Elektroden bestehen aus einer dünnen Schicht (ca. 25 µm) Kohlenstoff mit platinhaltigen Katalysatoren. Die Membran ist bevorzugt ein fluoriertes Polymer mit Sulfonsäure-Seitenketten, die in Verbindung mit Wasser für den Protonentransport verantwortlich zeichnen.

Die Fluorierung erfolgt um eine hohe Oxidationsstabilität des Polymers insbesondere an der Kathode zu erhalten. Allerdings ist die Herstellung fluorierter Polymere sehr aufwändig und damit die Kosten (z.Zt. [noch keinen Massenfertigung]: ca. 800 €/m²) hoch. Kostengünstigere Materialien, wie z.B. die Polyaryle, sind in der Entwicklung.

Die PEM weist eine nanoskalige Porenstruktur auf, die in Wasser quillt, damit steigen die Porengröße und die Leitfähigkeit. Bei Normaldruck verdampfen bei Temperaturen



oberhalb von etwa 60°C größere Mengen Wasser, sodass die Leitfähigkeit der Membran stark abnimmt. Durch Erhöhung des Systemdrucks kann der Betriebspunkt jedoch zu höheren Temperaturen verschoben werden. Daher liegt die durchschnittliche Arbeitstemperatur der PEMFC bei ca. 70°C , die nur ein geringes ΔT für die Systemkühlung zulässt. Eine Arbeitstemperatur von etwa 120°C würde die Kühlergröße um den Faktor von etwa 3 reduzieren. Entsprechende Hochtemperaturmembranen, z.B. auf der Basis anorganisch gefüllter Ionomere, werden entwickelt. Der Einsatz von Polybenzimidazol basierten Compositmembranen erlaubt/erfordert Arbeitstemperaturen oberhalb von 150°C .

Abbildung 4:
Prinzip der PEMFC

Da in den heute gebräuchlichen Membranen die Protonen hydratisiert sind, wird beim Protonentransport durch die Membran Wasser entfernt. In Anodennähe verarmt die Membran an Wasser, während in Kathodennähe Wasserüberschuss herrscht. Dieses Ungleichgewicht kann durch Rückdiffusion wieder ausgeglichen werden. Bei sehr dün-

nen Membranen ($<25\mu\text{m}$) reicht die Rückdiffusion gerade aus. In der Regel muss Wasser jedoch durch Gasbefeuchtung wieder nachgeliefert werden. Die Gasbefeuchtung trägt zu nicht unerheblichen Energieverlusten bei.

Da die Spannung der PEMFC auch von der Wasserstoff- und Sauerstoffkonzentration abhängt, wird versucht diese hochzuhalten. Das erfolgt über Kompressoren, die einen Zelldruck von bis zu 3 bar ermöglichen. Zur Gleichverteilung der Gase entlang des Stacks ist ein angemessener Druckabfall über die Zelle erforderlich. Ferner wird zur sicheren Entfernung kondensierender Wassertröpfchen auch eine relativ hohe Gaszuströmgeschwindigkeit angestrebt. Die dazu notwendigen Nebenaggregate (Pumpen, Kompressoren) tragen weiter zu Energieverlusten der PEMFC bei.

Welcher Brennstoff?

Wasserstoff direkt

Vom elektrochemischen Standpunkt ist für die PEMFC der Wasserstoff der günstigste Brennstoff. Er lässt sich jedoch schlecht speichern, was zumindestens bei PKWs ein Problem werden kann. Daher ist die Frage der H_2 -Speicherung unmittelbar mit dem BZ-Antrieb zu diskutieren. Gangbare Varianten sind die Speicherung unter hohem Druck (bis 700 bar) oder als tiefkalte Flüssigkeit. Als weitere Option bieten sich hydridbildende Metalle als Wasserstoffspeicher an. Man unterscheidet zwischen metallischen Hydriden, in denen der Wasserstoff im Metallgitter gespeichert ist und somit thermisch leicht freigesetzt werden kann und salzartigen Hydriden, die in der Regel hydrolytisch oder acidolytisch zersetzt werden. Vor allem die Flüssig- sowie Druckwasserstoffspeicherung stehen im Mittelpunkt der Entwicklungen.

Alkohole direkt

Neben dem Wasserstoff können auch Methanol und in begrenztem Umfang auch höhere Alkohole direkt in der PEMFC als Brennstoff dienen. Vor allem bedingt durch katalysatorvergiftende Zwischenprodukte der elektrochemischen Alkohoxidation (CO-ähnlich) und durch die unerwünschte Wanderung speziell des sehr wasserähnlichen Methanols durch die Membran (Methanol-Crossover) von der Anode zur Kathode, die wie ein Loch im Tank wirkt, kommt es zu Wirkungsgradeinbußen. Daher wird in absehbarer Zeit ein Einsatz von Direktmethanol/Alkoholzellen im Fahrzeugbereich nicht gesehen.

Wasserstoff indirekt – Kohlenwasserstoffe

Im Prinzip sind alle Kohlenwasserstoffe auch Wasserstoffträger. Durch entsprechende chemische Aufarbeitung (Reformierung) kann daraus ein wasserstoffreiches Gas gewonnen werden. In Abhängigkeit vom Kohlenwasserstoff und vom Reformierungsverfahren werden unterschiedliche Wasserstoffkonzentrationen erhalten:

*Tabelle 1:
Wasserstoffgehalt in
Abhängigkeit vom
Treibstoff in kg
H₂/kgTreibstoff*

Fuel	Steam Reforming	Partial Oxidation
Methanol (CH ₃ OH)	0.189	0.126
Ethanol (C ₂ H ₅ OH)	0.263	0.219
LNG (CH ₄)	0.503	0.377
LPG (C ₃ H ₈ /C ₄ H ₁₀)	0.456	0.316
Gasoline (C ₈ H _{15,4})	0.430	0.284
Diesel Fuel (C ₁₄ H _{25,5})	0.424	0.279

^a Includes CO conversion via water gas shift reaction

Problematisch ist insbesondere die thermodynamisch nicht vermeidbare Bildung des Katalysatorgifts CO bei der Reformierung (ca. 8 % bei der Erdgas-Dampfreformierung), das eine mehrstufige, sehr sorgfältige Abreicherung bis zu etwa 25 ppm CO über zum Teil mehrstufige Shiftreaktoren und

eine Feinreinigung verlangt, ehe es in der Brennstoffzelle zur Reaktion kommt.

Im PKW-Bereich hat man sich hauptsächlich auf Methanol und auch auf Benzin konzentriert. Da diese Gasprozesskette (Reformer, Shift, Feinreinigung) sehr kompliziert und aufwändig ist, hat man diese Entwicklungen vorläufig eingestellt und konzentriert sich jetzt auf den Wasserstoff.

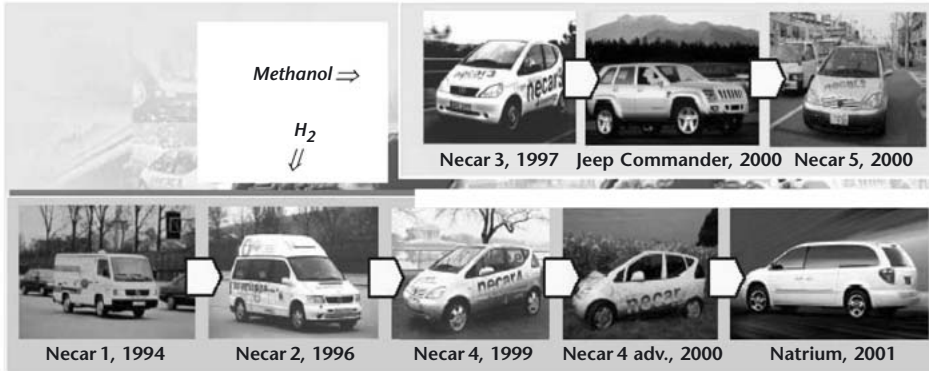
Wasserstoff indirekt – anorganische Substanzen

Eine Reihe anorganischer Substanzen reagieren mit Wasser zu Wasserstoff. In der Diskussion sind die salzartigen Hydride LiH , NaH , CaH_2 sowie die ternären Verbindungen LiBH_4 , NaBH_4 und LiAlH_4 . In technologischer Entwicklung befindet sich das NaH -System durch POWERBALL (NaH in Kunststoffhülle eingekapselt und in Wasser gelagert wird bei Bedarf mechanisch durch Aufbrechen der Hülle freigesetzt), das NaBH_4 -System durch MILLENIUMCELL (NaBH_4 als stabile wässrige Lösung wird am Katalysator hydrolysiert) und das LiH/CaH_2 -System durch die THERMO POWER CORPORATION (LiH - oder auch CaH_2 -Slurry in einem Kohlenwasserstoff oder Öl reagiert im Reaktor mit Wasser). DaimlerChrysler 2001 hat einen VAN mit dem NaBH_4 -MILLENIUMCELL-System ausgerüstet.

Die Reaktionsprodukte der salzartigen Hydride müssen nach dem Einsatz entweder verworfen oder nach der Entfernung aus dem Fahrzeug in teilweise energieaufwändigen Prozessen aufbereitet werden.

Fahrzeug-Anwendungsbeispiele

Die folgenden beiden Abbildungen zeigen die Entwicklung im PKW-Bereich bei Daimler-Benz bzw. DaimlerChrysler und den anderer weltweit agierender PKW-Hersteller.



Ford Fuel: CH2 Veh.basis: Focus Stack: Ballard	GM/Opel Fuel: CH2 Veh.basis: Zafira Stack: GM/Opel	Hyundai Fuel: CH2 Veh.basis: Santa Fé Stack: IFC	Honda Fuel: CH2 Veh.basis: EV Plus Stack: Ballard / Honda
Nissan Fuel: CH2 Veh.basis: XTerra Stack: Ballard / IFC	Toyota Fuel: CH2 Veh.basis: Kluger V Stack: Toyota	VW Fuel: CH2 Veh.basis: Bora Stack: Ballard / PSI	

Toyota und Honda haben in diesem Jahr erste Fahrzeuge in Kundenhand zur Erprobung gegeben. Neben der PKW-Entwicklung ist die Bus-Entwicklung zu nennen, bei der als Highlight DaimlerChrysler mit einem 30 Bus-Programm (CITARO) in Europa zu erwähnen ist.

Abbildung 5:
DaimlerChrysler-Entwicklungen im PKW-Bereich

Weiterhin finden BZ für den Antrieb von Motorrädern, Scootern, Booten, Lokomotiven, Flugzeugen und Luftschiffen Verwendung.

Abbildung 6:
Weitere BZ-PKW-Entwicklungen

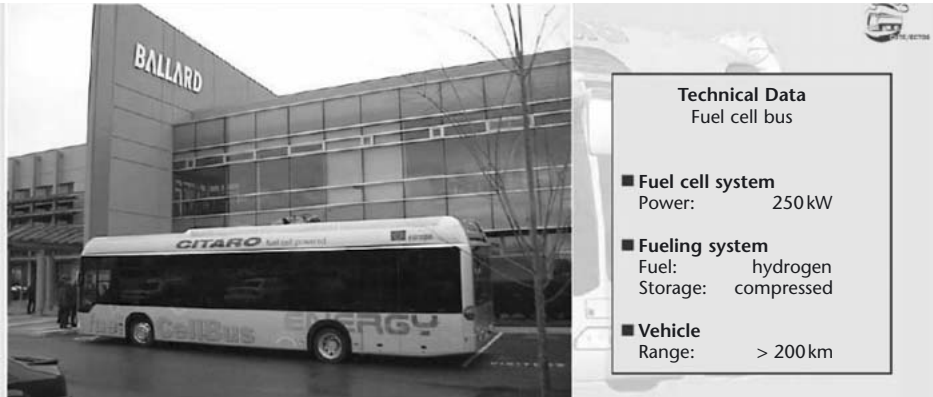


Abbildung 7:
BZ-CITARO-Bus

Ausblick

Brennstoffzellenfahrzeuge stellen aus Ressourcen- und Umweltgründen eine wichtige Alternative gegenüber der klassischen ICE-Technik dar. Bis zu Markteinführung sind insbesondere Kostenfragen und die Frage des Brennstoffs, dessen Speicherung und der damit verbundenen Infrastruktur zu klären. Mit einer Markteinführung im PKW-Bereich wird erst im Zeitraum >2010 gerechnet.