



RWE

One Group.
Multi Utilities.

Projekt Brennstoffzellen
Dr. Hans-Jürgen Krabbe

Brennstoffzellen

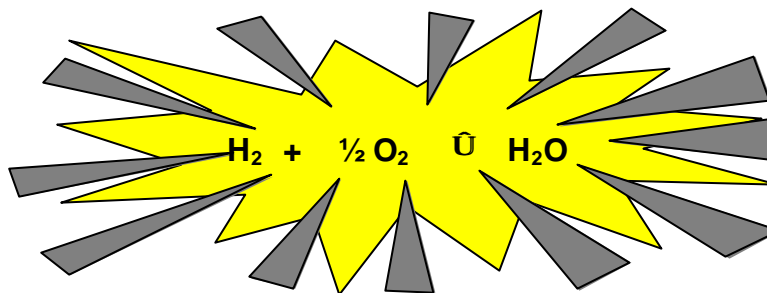
Inhalt

- 1 Einleitung**
- 2 Aufbau einer Brennstoffzelle**
- 3 Typen von Brennstoffzellen**
 - 3.1 Die alkalische Brennstoffzelle
 - 3.2 Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle
 - 3.3 Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle
 - 3.4 Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle
 - 3.5 Die Festoxid-Brennstoffzelle
- 4 Die Brenngasaufbereitung**
 - 4.1 Die externe Reformierung
 - 4.2 Die interne Reformierung
- 5 Elektrochemische Grundlagen**
 - 5.1 Wirkungsgrad
- 6 Brennstoffzellenmarkt**
 - 6.1 Das Engagement von RWE
 - 6.2 Wirtschaftlichkeit von Brennstoffzellen für den Haushaltsbereich
 - 6.3 Wirtschaftlichkeit von Brennstoffzellen für den Industriebereich
 - 6.4 Die Ökologische Bilanz
- 7 Ausblick**

1 Einleitung

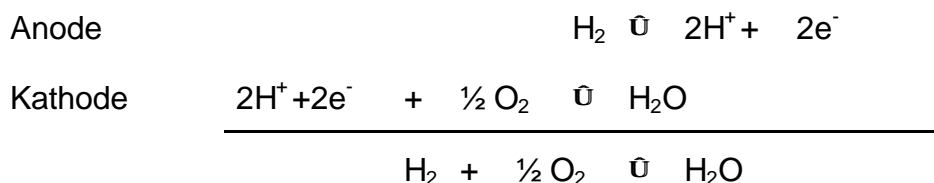
Die erste Brennstoffzelle (Gaskette) wurde von dem Engländer Sir William Robert Grove (1811 - 1896) hergestellt. Die Weiterentwicklung zu einer leistungsfähigen Stromquelle erwies sich als so schwierig, dass diese Technologie nicht weiter verfolgt wurde. Dies muss aber auch vor dem Hintergrund gesehen werden, dass mit der Entdeckung des dynamoelektrischen Prinzips (1866) eine Stromquelle gefunden wurde, die Strom in beliebiger Menge zur Verfügung stellen konnte. Erst die verstärkte Einsicht zu den schwindenden Rohstoffressourcen, die stärker werdende ökologische Betrachtung der Energieumwandlung und die nicht zuletzt in jüngerer Zeit geschaffenen wissenschaftlichen Grundlagen der Materialforschung für die kostengünstigere Produktion der Brennstoffzellen brachten den Durchbruch dieser Technologie.

In den Brennstoffzellen wird die chemische Energie des Brennstoffs (H₂) direkt in elektrische Energie umgewandelt. Grundsätzlich läuft die Reaktion zwischen Wasserstoff und Sauerstoff wie bei der Knallgasreaktion ab,



aber durch die Trennung der Reaktionsräume wird die Reaktionsenergie nicht nur in Form von Wärmeenergie abgegeben.

So werden z. B. bei der Phosphorsäurezelle (PAFC) an der Anode die Wasserstoff-Moleküle (H₂) in Wasserstoff-Ionen (H⁺) gespalten und geben dabei ihre Elektronen ab. Die H⁺-Ionen diffundieren durch den Elektrolyten zur Kathode. An der Kathode reagieren die Wasserstoffionen mit dem Sauerstoff unter Aufnahme von Elektronen zu Wasser.



Der von der Brennstoffzelle erzeugte Gleichstrom wird durch einen Wechselrichter in Wechselstrom umgesetzt und kann dann in das Stromnetz eingespeist werden.

2 Aufbau einer Brennstoffzelle

Vom System her betrachtet ist die Brennstoffzelle eine „black box“, der Brennstoff und Sauerstoff / Luft zugeführt werden und die wie eine Verbrennungskraftmaschine, Strom und Wärme liefert. Die Oxidation des Brennstoffs erfolgt jedoch nicht durch Verbrennung, sondern über elektrochemische Reaktionen. Ein Teil der verfügbaren chemischen Energie wird direkt in Gleichstrom umgewandelt.

Im Fall der PAFC wird der Elektrolyt durch gasdichte aber protonenleitende Elektroden abgeschlossen. An der Anodenseite wird der Brennstoff (Wasserstoff) dem System zugeführt. Der Wasserstoff dissoziiert an der mit Edelmetallen – z. B. Platin - dotierten Anode und die gebildeten Protonen migrieren durch den Elektrolyten. Die freigesetzten Elektronen werden stromleitend an die Anode abgegeben und fließen über den äußeren Stromkreis zur Kathode.

An der ebenfalls mit Edelmetallen dotierten Kathode werden die Sauerstoffmoleküle (O_2) unter Elektronenaufnahme zu Sauerstoffionen (O^{2-}) dissoziiert und reagieren mit den Wasserstoffionen zu Wasser.

Jede Einzelzelle besteht aus einer Anode, dem Elektrolyten, der Kathode und dem Gas- bzw. Luftzuführungssystem. Je nach Bauart der Brennstoffzelle sind die Gaszuführungssysteme bipolar aufgebaut, das heißt diese verbinden die Anode elektrisch mit der Kathode der nächsten Zelle.

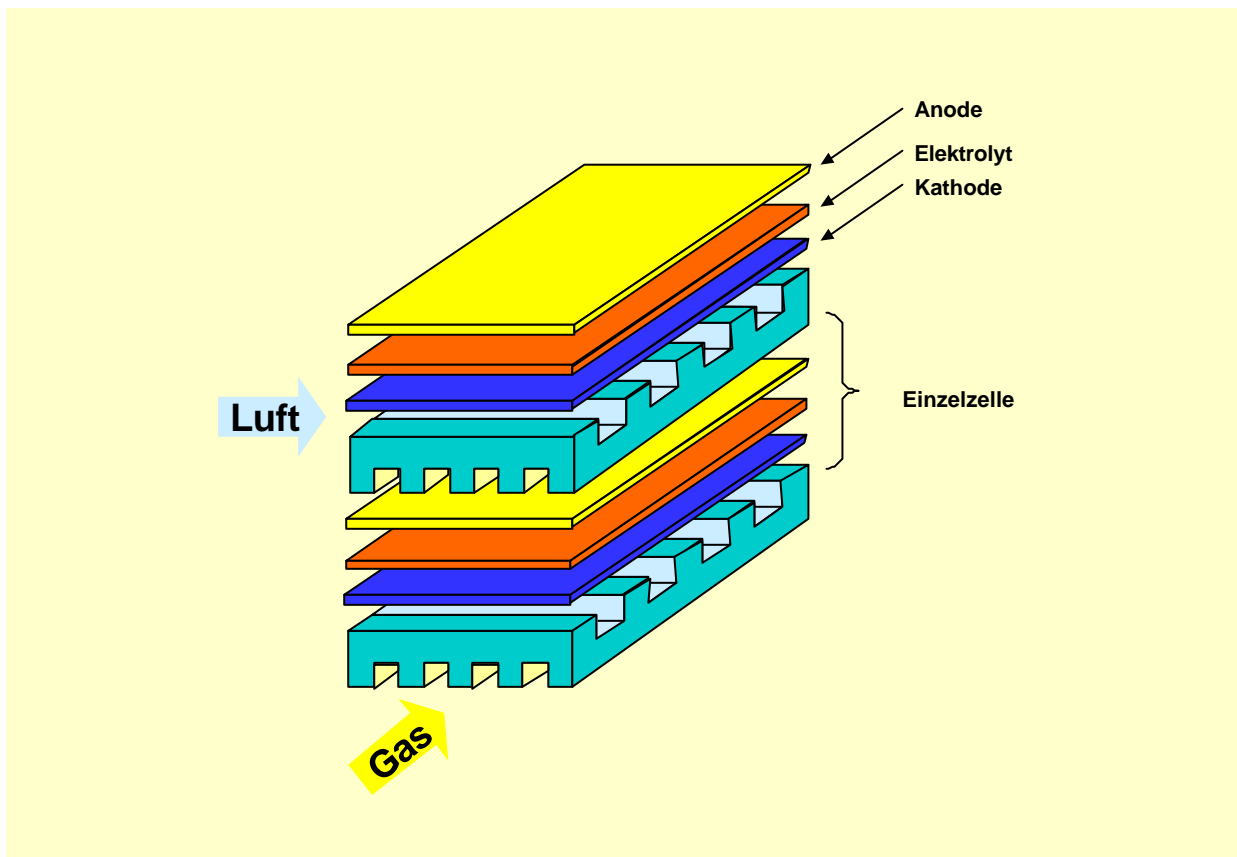


Bild1: Schematischer Aufbau einer Zelle

So werden eine Anzahl von Zellen übereinandergestapelt, also zur Erhöhung der Spannung in Reihe geschaltet.

3 Typen von Brennstoffzellen

Zur Zeit unterscheidet man fünf Typen von Brennstoffzellen, die sich hinsichtlich der Ionenleitung und Betriebstemperatur, aber auch bezüglich der Brennstoffversorgung, des Wirkungsgrades und der möglichen Einsatzgebiete unterscheiden.

AFC	Alkaline Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell bzw. Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

Unterschieden werden Brennstoffzellen nach der Art des Elektrolyten in alkalische Brennstoffzellen, phosphorsaure Brennstoffzellen, Brennstoffzellen mit Protone-naustauscher-Membran, Schmelzkarbonatbrennstoffzellen und keramische Festoxid-Brennstoffzellen. Hinsichtlich ihrer Betriebstemperatur unterscheidet man Niedertemperatur-Brennstoffzellen (NTBZ) und Hochtemperatur-Brennstoffzellen (HTBZ).

Die NTBZ verwenden in der Regel Wasserstoff als Brenngas und zeichnen sich durch ein sehr gutes dynamisches Verhalten aus. Daher sind NTBZ besonders für den mobilen Bereich geeignet. Der Einsatz von Erdgas ist durch eine vorgeschaltete Reformierungsstufe möglich.

	Niedertemperatur-Brennstoffzellen			Hochtemperatur-Brennstoffzellen	
	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Arbeitstemperatur	80°C	80°C	200°C	650°C	800°C bis 1000°C
Elektrolyt	KOH	Polymermembran	H ₃ PO ₄	Karbonatschmelze Li ₂ CO ₃ / K ₂ CO ₃	Oxidkeramik ZrO ₂ / Y ₂ O ₃
Elektroden	Ni (Anode) Ag(Kathode)	Kohlenstoff (Platin, Ruthenium)		Ni (Anode) NiO (Kathode)	Ni-YSZ-Cement (Anode) La(Sr)MnO ₃ (Kathode)
Oxidant	Sauerstoff	Luft			Luft
Brenngas	Wasserstoff	Wasserstoff			Wasserstoff Methanol Kohlenstoffmonoxid Methan Erdgas

Die HTBZ haben den Vorteil, dass sie neben Wasserstoff auch Kohlenstoffmonoxid, Methan und weitere Kohlenwasserstoffe umsetzen können. Durch die hohen Betriebs-

temperaturen kann beim Einsatz von Erdgas die Reformierung direkt in der Zelle durchgeführt werden, was die Gasbehandlungsstufe deutlich reduziert. Da die Abwärme auf einem deutlich höheren Niveau anfällt als bei der Niedertemperatur-Brennstoffzelle ist eine andere Wärmenutzung (z. B. Dampfproduktion) möglich.

3.1 Die alkalische Brennstoffzelle

Die alkalische Brennstoffzelle verwendet einen Elektrolyten aus Kalilauge und wurde bereits in den fünfziger Jahren für die Raumfahrt entwickelt. Die Anforderungen an die zugeführten Gase sind sehr hoch. Insbesondere beeinträchtigen schon geringe Mengen an Kohlenstoffdioxid (CO_2) die Leistungsfähigkeit der Zelle erheblich (Bildung von Kaliumkarbonat). Durch den Einsatz in der Raumfahrt und für militärische Zwecke ist diese Brennstoffzellentechnologie entsprechend ausgereift, aber ihr wird für die wirtschaftliche Verwendung keine große Chance eingeräumt.

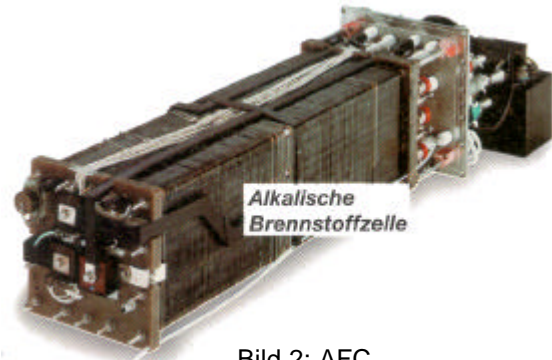


Bild 2: AFC

In Belgien, England, Österreich und in Deutschland, durch die englische Firma Zetek in Köln, wird diese Technologie noch verfolgt.

3.2 Die Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle

Bei den PEM-Brennstoffzellen ist der Elektrolyt eine 50 - 200 μm dicke Polymermembran, die beispielsweise aus einem Fluorpolymer mit integrierten Sulfonsäuregruppen (SO_3H) besteht. Kommt die Membrane mit Wasser in Kontakt, dissoziiert die Sulfonsäure-Gruppe und die Membrane erhält so ihren sauren Charakter und somit ihre Protonenleitfähigkeit. Deshalb muss die Polymermembran ständig feucht gehalten werden.

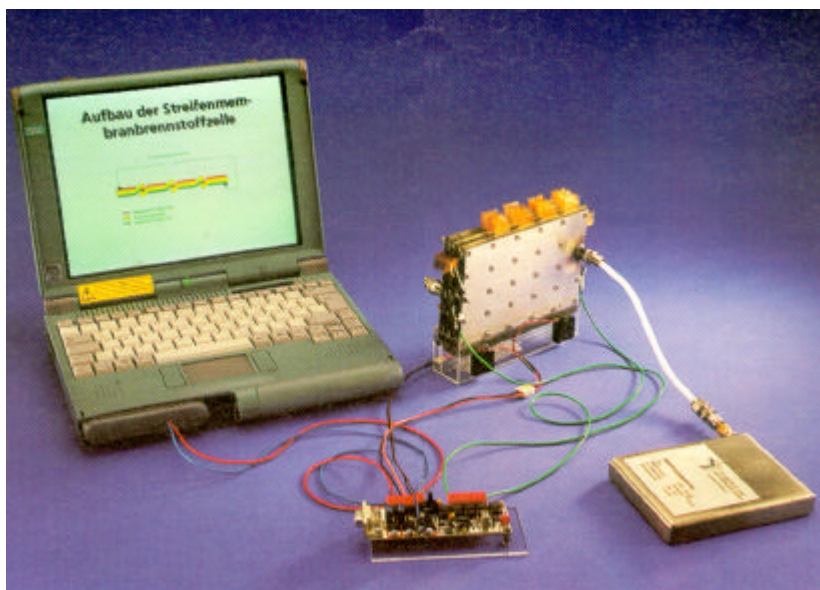


Bild 3: PEMFC zur Versorgung eines Laptops

Als Brenngas wird technisch reiner Wasserstoff eingesetzt als Oxidant kann Sauerstoff oder Luft verwandt werden. Betriebstemperaturen von $>100^\circ\text{C}$ sind nur im Druckbetrieb möglich (Wasserdampfdruck). Die Elektroden sind Edelmetall dotiert um die Dissoziation der Gase bei diesen Temperaturen zu ermöglichen. Weitere Forschungsarbeiten

befassen sich mit der Reduktion des Edelmetallkatalysators und der Entwicklung anderer Membranmaterialien.



Bild 4: Der Necar3 mit einer PEMFC und Methanol als Brennstoff

Die PEMFC gilt als aussichtsreiche Energiequelle für die mobile Anwendung.

Eine Weiterentwicklung der Membrantechnologie ist die Direkt-methanol-Brennstoffzelle (DMFC – **d**irect **m**ethanol **f**uel **c**ell). Das Forschungszentrum Jülich hat eine DMFC für flüssiges Methanol mit einer Leistung von 500 W vorgestellt.

3.3 Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle

Die Phosphorsäure-Brennstoffzelle ist die derzeit einzige kommerziell verfügbare



Bild 5: PAFC-Kraftwerk in Tokio (Leistung 11 MW_e)

Brennstoffzellentechnologie. Als Elektrolyt befindet sich Phosphorsäure zwischen zwei Edelmetall dotierten Kohlenstoffelektroden. Die Betriebstemperatur beträgt etwa 200°C. Die Reinheitskriterien an die zugeführten Gase ist ebenfalls, wie bei der PEMFC recht hoch.

Die Marktchancen dieser Brennstofftechnologie werden für die Zukunft wegen nicht vorhandener Einsparpotentiale als gering bewertet.

3.4 Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle

Bei dem MCFC wird als Elektrolyt eine Salzschnmelze verwendet, die in der Regel aus einem $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{K}_2\text{CO}_3$ -Gemisch besteht. Da der Schmelzpunkt bei etwa 480°C liegt, sind zum Betrieb Temperaturen von 600-660°C erforderlich. Der Sauerstoff der Luft und Kohlendioxid lösen sich im Elektrolyten und bilden dabei CO_3^{2-} -Ionen, die durch die Elektrolyt-Matrix zur Anode wandern und dort mit Wasserstoff zu CO_2 und Wasser rea-

gieren. Deshalb muss der MCFC auf der Kathodenseite neben Sauerstoff auch ständig CO_2 zugeführt werden.



Bild 6: MCFC von MTU („hot module“)

Die Salzsäure wirkt stark korrosiv und führt zu Dichtungsproblemen. Durch die hohe Betriebstemperatur ist eine interne Reformierung möglich.

In den USA und Deutschland werden MCFC-Kraftwerke mit einer Leistung von 250 kW_{el} getestet.

Im Herbst d. J. wird im Brennstoffzellenpavillon am Meteoriten in Essen eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle mit einer Leistung von 250 kW_{el} aufgestellt werden.

3.5 Die Festoxid-Brennstoffzelle

Bei der SOFC kommt ein keramischer Festelektrolyt in der Regel aus Yttrium-dotiertem Zirkoniumoxid zum Einsatz, der für O^{2-} -Ionen leitfähig ist. Die Arbeitstemperatur der SOFC liegt bei 800-1000°C.

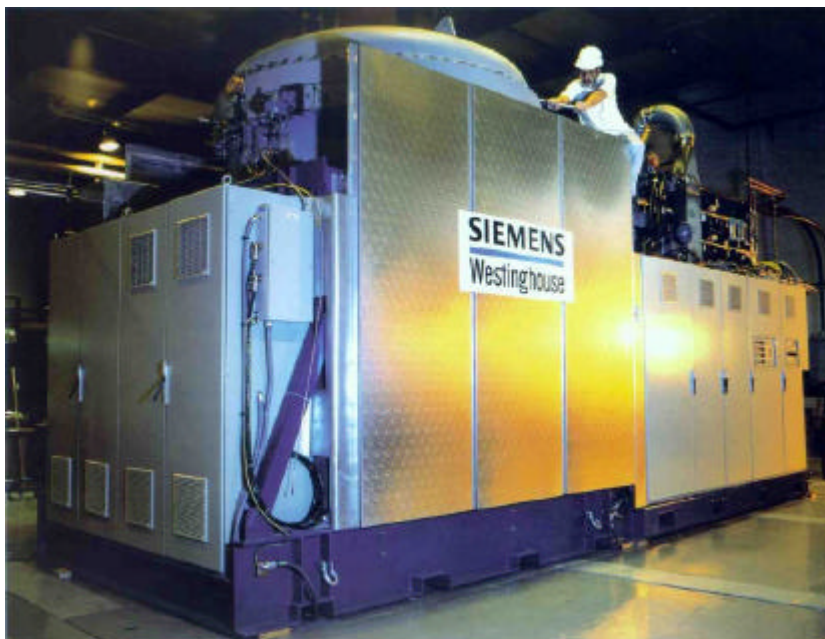


Bild 7: SOFC von Siemens-Westinghouse

Wie bei der MCFC kann Erdgas intern zu Wasserstoff reformiert werden. Die SOFC-Technologie hat zur Zeit den Entwicklungsstand der MCFC-Technologie noch nicht erreicht. Die sehr hohen Temperaturen stellen noch höhere Anforderungen an das Material als bei der Schmelzkarbonat-Zelle. Daher suchen die Entwickler nach Wegen die Betriebstemperatur weit unter 1000°C abzusenken.

Die Firma Siemens stellte 1995 einen planaren SOFC-Brennstoffzellenstapel vor, der im Wasserstoff / Sauerstoff-Betrieb 20 kW_{el} abgab. Die Übernahme der Firma Westinghouse durch die

Siemens AG änderte die Firmenphilosophie und man entwickelte die tubulare Brennstoffzelle der Firma Westinghouse weiter.

Eine Brennstoffzelle mit einer Leistung von 100 kW_{el} hat im Juli 2001 den Betrieb im Brennstoffzellenpavillon am Meteoriten in Essen aufgenommen. Sie wird im Jahr 2002 durch eine Brennstoffzelle mit einer Leistung von 300 kW_{el} und einer integrierten Gasturbine ersetzt.

Für den Haushaltsbereich hat die Firma Sulzer-Hexis eine Brennstoffzelle mit einer Leistung von 1 kW_{el} entwickelt, die bei verschiedenen Firmen getestet wird.

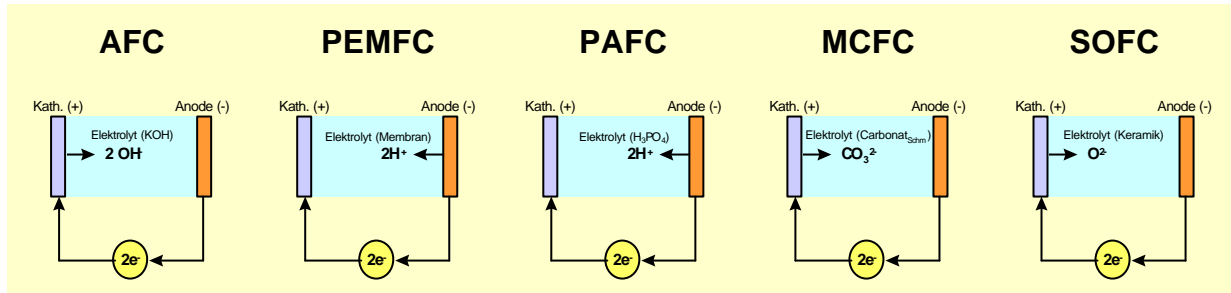


Bild 8: Schematische Darstellung des Ionentransports

Typ	Ladungstransport	h _{el} [%]	Spezifikation
AFC	Anode: $H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	H ₂ : < 40	CO ₂ < 1 ppm S < 1 ppm
	Kathode: $H_2O + \frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^-$		
PEMFC	Anode: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	Erdgas: 40	S < 1 ppm CO < 1% N ₂ < 4%
	Kathode: $2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$		
PAFC	Anode: $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	Erdgas: 40 H ₂ : 50 - 60	S < 1 ppm CO < 10 - 100 ppm
	Kathode: $2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$		
MCFC	Anode: $H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	Erdgas ^① : 50-55	S < 1 ppm
	Kathode: $\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$		
SOFC	Anode: $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O + 2e^-$	Erdgas ^{②③} : 50-55	S < 1 ppm
	Kathode: $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2^{2-}$		

① Nutzung der Abgasenthalpie in Dampfturbinen η_{el} = 62 - 65 %

② Nutzung der Abgasenthalpie in Dampfturbinen η_{el} = 70 - 75 %

③ In Kombination mit einer Mikrogasturbine η_{el} = 60 - 65 %

2 Die Brenngasaufbereitung

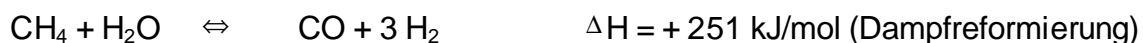
Die verschiedenen Brennstoffzellentypen stellen unterschiedliche Anforderungen an Beschaffenheit und Reinheit der verwendeten Gase. Sollen Kohlenwasserstoffe wie z. B. Erdgas als Brennstoff dienen, müssen diese mittels einer Gasaufbereitungsanlage (fuel processor) in Wasserstoff und CO₂ umgesetzt werden. Vorher müssen im Erdgas enthaltene Schwefelverbindungen aus dem Erdgas bis auf Konzentrationen von unter 1 ppm entfernt werden, um die in den nachgeschalteten Anlagenteilen eingesetzten Katalysatormaterialien nicht zu schädigen. Bei niedrigen Konzentrationen an Schwefelverbindungen erfolgt die Entschwefelung mittels chemischer Bindung z. B. an Zinkoxid. Die ZnO-Patronen werden in regelmäßigen Abständen ausgetauscht.

2.1 Die externe Reformierung

Die Reformierungsreaktionen sind in der Regel endotherm. Der Reformer muss deshalb beheizt werden durch:

- Verbrennung eines Teils des zugeführten Brennstoffs
- Nachverbrennung des ungenutzten Brennstoffs
- Abwärmenutzung auf hohem Temperaturniveau

Die Gasaufbereitung für PAFC und PEMFC erfolgt bei Verwendung von Erdgas in der Regel mit einem Dampfreformer und nachgeschaltetem CO-Shiftreaktor. Dabei entsteht durch Zufuhr von Wasserdampf und Anwesenheit von Katalysatoren ein wasserstoffreiches Synthesegas. Bei der Dampfreformierung finden im Reformer folgende Teilreaktionen statt:



Die Dampfreformierungsreaktion ist endotherm. Das Reaktionsgleichgewicht wird deshalb bei höheren Temperaturen in Richtung der Produkte verschoben. Zur Aufrechterhaltung der Reaktion muss durch Heizen Energie zugeführt werden. Bei Verwendung von Erdgas wird der Dampfreformer bei ca. 700-800°C betrieben.

Die CO-Shiftreaktion hingegen ist exotherm. Durch Temperaturerhöhung verschiebt sich das Gleichgewicht in Richtung der Edukte. Deshalb muss dem Reformer ein separater CO-Shiftreaktor nachgeschaltet werden um das bei der Dampfreformierungsreaktion entstehende CO (theoretisch 25% im trockenem Produktgas) in Wasserstoff und CO₂ umzusetzen. Die Betriebstemperaturen im CO-Shiftreaktor liegen im Bereich von 190 - 260°C. Am Auslass des CO-Shiftreaktors enthält das Produktgas noch etwa 0,5 - 1 % CO.

Kommen PEM-Brennstoffzellen zum Einsatz, ist eine weitergehenden H₂-Gasreinigung erforderlich, um den CO-Gehalt im Brenngas auf 10 - 100 ppm zu senken. Dabei werden als Reinigungsverfahren hauptsächlich die Oxidation durch Zuführen geringer Luftmengen in Anwesenheit von Edelmetallkatalysatoren oder die Entfernung des CO aus

dem Gasstrom mittels Membranverfahren in Betracht gezogen. Als Membranen eignen sich Metallmembranen z. B. auf Basis von Pd-Ag-Legierungen.

Die Empfindlichkeit von PEM-Brennstoffzellen gegen CO beruht auf der Blockierung des Platinkatalysators der Anode. Dadurch verringert sich die Umsetzungsgeschwindigkeit und somit auch die Zellspannung. Das hat wiederum zur Folge, dass der elektrische Wirkungsgrad der Brennstoffzelle sinkt.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht für CO in Richtung Desorption. Daher vertragen die bei höheren Temperaturen betriebenen phosphorsauren Brennstoffzellen vergleichsweise höhere CO-Konzentrationen im Eduktgas von bis zu 1 %. Durch Legieren von Platin (Pt) mit Ruthenium (Ru) kann die CO-Verträglichkeit von PEM-Brennstoffzellen verbessert werden. Entwicklungsziel sind zulässige CO-Konzentrationen von 200-250 ppm im Brenngas. Durch Ru-Zusatz von 40 - 60% wurden bis jetzt ca. 100 ppm erreicht.

4.2 Die interne-Reformierung

Schmelzkarbonat-Brennstoffzellen (MCFC) und oxydkeramische Brennstoffzellen (SOFC) können sogar direkt mit Erdgas oder anderen kohlenwasserstoffhaltigen Brenngasen betrieben werden, da die Reformierung zellintern in der Anodenkammer stattfinden kann. Die Gasreinigung beschränkt sich somit auf die Entfernung von Schwefelverbindungen und eventuell vorhandenen Halogenen im zugeführten Brennstoff. Da der Aufheizvorgang dieser Brennstoffzellen mehrere Stunden in Anspruch nimmt und ihre Zyklenfestigkeit relativ schlecht ist, eignen sich die HTBZ besser für den Grundlastbetrieb.

Bei jedem Aufheizvorgang treten große Wärmespannungen im Stack und bei der MCFC eine Phasenänderung im Elektrolyten auf. Deshalb ist es zur Verlängerung der Lebensdauer sinnvoll, diese Brennstoffzellen ständig auf Betriebstemperatur zu halten. Die Reformierung verläuft bei Betriebstemperaturen von 600 - 660°C bei den MCFC und 900 – 1000°C bei den SOFC nahezu vollständig, da sich durch den Abbau des Wasserstoffs das Reformiergleichgewicht ständig zur Wasserstoffseite hin verschiebt.

Sowohl MCFC, als auch SOFC sind unempfindlich gegen CO. Die Gasreinigung beschränkt sich bei Erdgasbetrieb auf die Entfernung von Schwefelverbindungen.

Zur Vermeidung von Kohlenstoffablagerungen in Gaskanälen und Anodenkammern muss das zugeführte Erdgas (Methan) bei den Hochtemperatur-Brennstoffzellen SOFC und MCFC wenigstens zum Teil reformiert werden.

Die endotherme Dissoziation von Methan



beginnt bei etwa 600°C. Unreformiertes Methan kann deshalb nicht auf die Betriebstemperatur einer SOFC oder MCFC gebracht werden.

Folgende Reformierungsreaktionen werden genutzt:

- Methanreformierung durch partielle Oxidation (exotherm)
Teilverbrennung des zugeführten Methans mit Luft



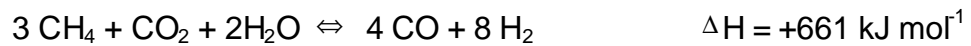
- Methanreformierung mit Wasserdampf (endotherm)



- Methanreformierung mit Kohlenstoffdioxid (endotherm)



- Reformierung mit dem Anodenabgas



In den drei letzten Fällen liegt die summierte Reaktionsenthalpie des Reformats etwa 30% über der Reaktionsenthalpie des Methans.

Bezogen auf das zugeführte Methan ergibt sich eine höhere Systemeffizienz, da die Zelle bei gewähltem Wirkungsgrad einen energiereicheren Brennstoff umsetzt.

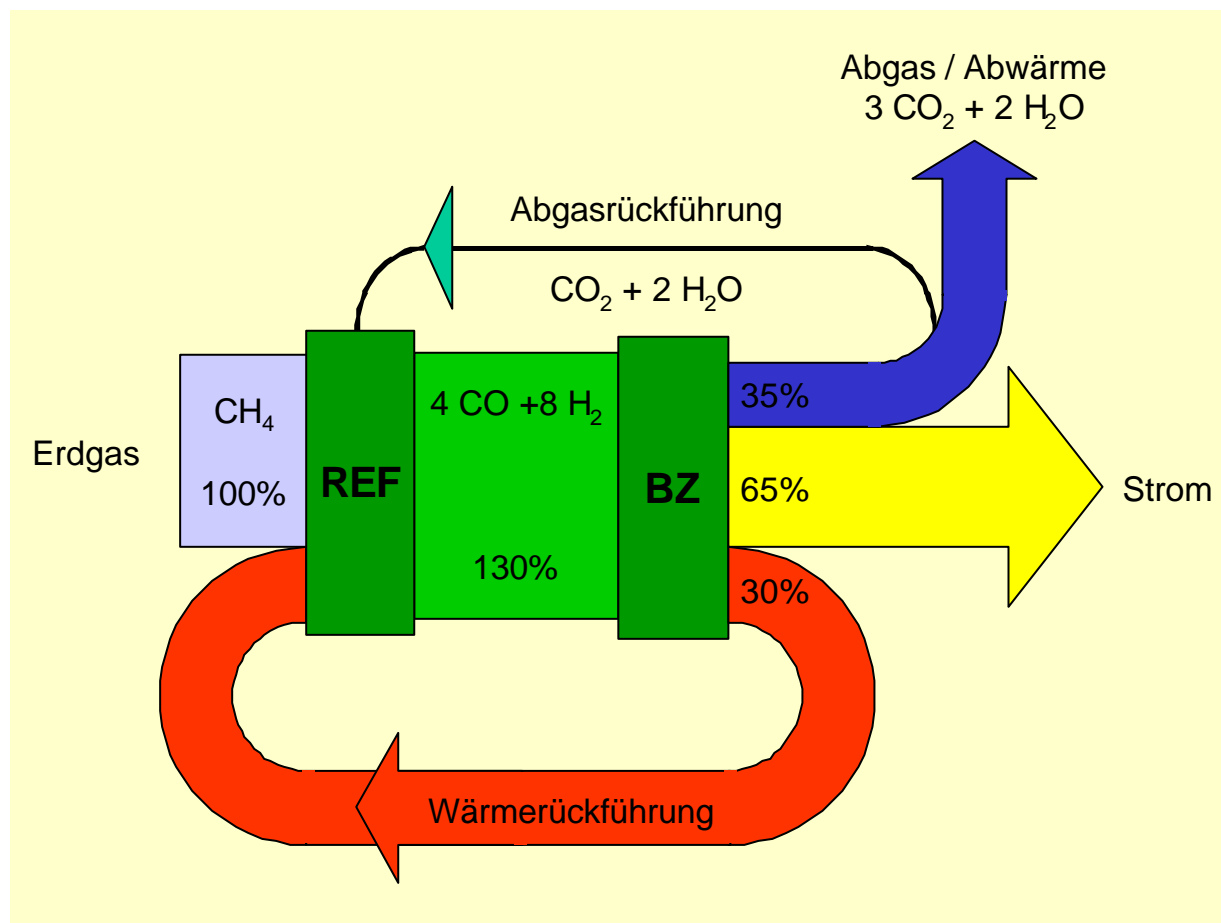


Bild 9: Reformierung mit Anodenabgas: Stoff- und Energiebilanz

5 Elektrochemische Grundlagen

Bei der Brennstoffzelle wird die freie Energie [ΔG] als elektrische Energie abgegeben.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -n \cdot F \cdot E_r^0$$

Für die Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff sind die Reaktionsbildungsenthalpien (ΔH) und Standardentropien (S) aufgeführt:

	H ₂	+	½ O ₂	⇌	H ₂ O
ΔH [kJ • mol ⁻¹]	0		0		-286
S [J • K ⁻¹ • mol ⁻¹]	130,8		205,4 • 2 ⁻¹		70,1

$$\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \left(-130,8 - \frac{205,4}{2} \right) + 70,1 = -163,4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = -286 - (298,15 \cdot -163,4 \cdot 10^{-3}) = 237,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \left[\frac{\text{J}}{\text{mol}} + \frac{\text{K} \cdot \text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \right]$$

$$E_r^0 = \frac{\Delta G}{-n \cdot F} = \frac{-237,3 \cdot 1000}{-2 \cdot 96484,6} = 1,2296 \text{ V} \quad \left[\frac{\text{V} \cdot \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{mol}}{\text{mol} \cdot \text{A} \cdot \text{s}} \right]$$

ΔG : freie Energie

ΔH : Standardbildungsenthalpie

S : Standardentropie

E_r^0 : Potenzial der Zelle (reversibel)

n : Anzahl bewegter Elektronen

F : Faraday-Konstante [96484,6 C • mol⁻¹ ⇒ 96484,6 A • s • mol⁻¹]

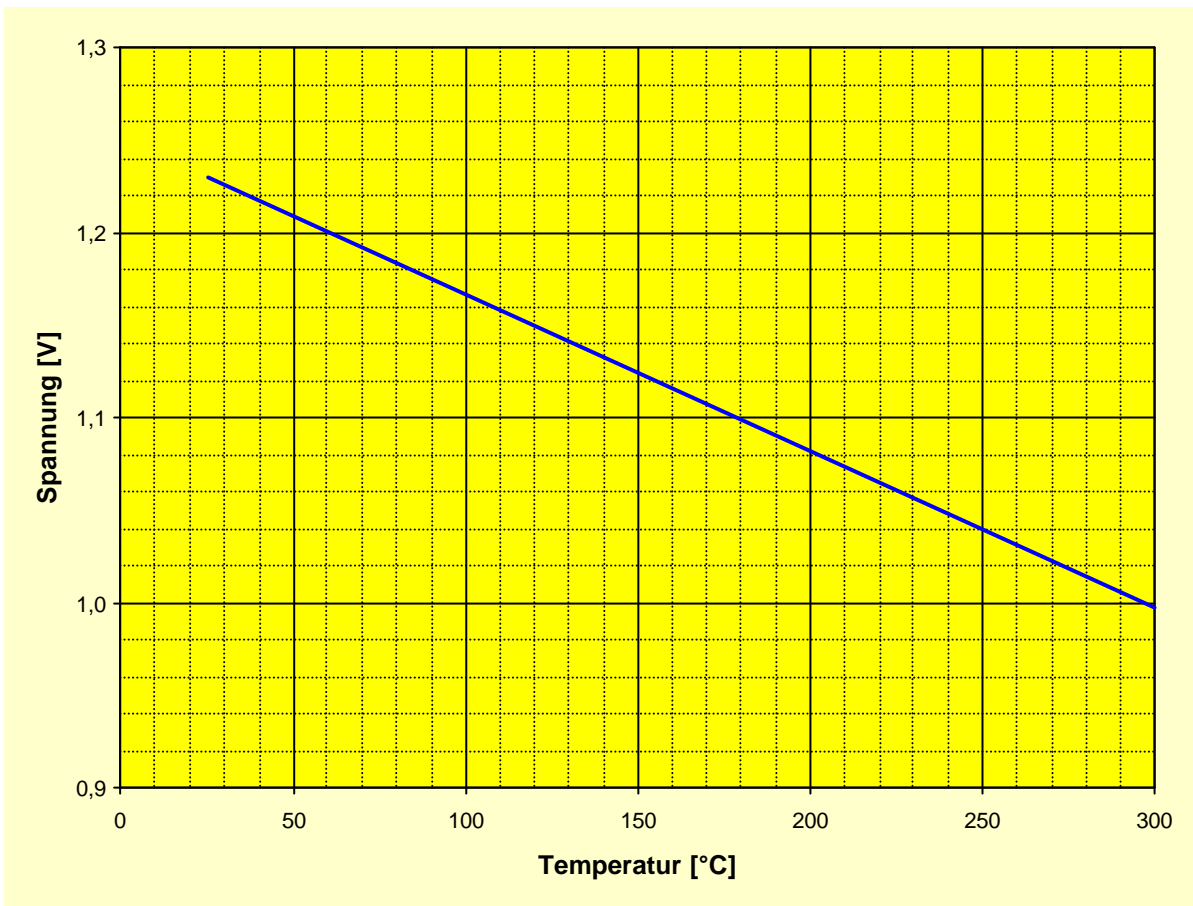


Bild 10: Abhängigkeit der Zellenspannung von der Temperatur

5.1 Wirkungsgrad

In der Brennstoffzelle wird nur die freie Enthalpie in elektrische Energie umgesetzt.

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

Entsprechend der Reaktionsgleichung beträgt

$$\Delta G = -237,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -285,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Es kann daher nur der Anteil

$$\frac{\Delta G}{\Delta H} = 0,83$$

des Brennwertes in elektrische Energie umgewandelt werden. Die restlichen 17 % werden als Wärmeenergie freigesetzt. Der tatsächliche elektrische Wirkungsgrad liegt in diesem Beispiel (PAFC) bei $\approx 37\%$ und weitere $\approx 40\%$ sind als Wärmeenergie nutzbar.

Folgende Gründe sind dafür maßgebend (Abhängig vom Brennstoffzellentyp und den Betriebsbedingungen):

- Die Umsetzung von CH_4 in H_2 ist nicht vollständig [$\eta_1 \approx 0,97$]
- H_2 wird an der Anode nicht vollständig umgesetzt [$\eta_2 \approx 0,85$]
- Die Zellspannung U ist kleiner als theoretisch möglich, da an den Elektroden Polarisationswiderstände entstehen. Statt der Spannung von 1,23 V bei 298 K werden nur 0,7 V bei der Betriebstemperatur von 200°C erreicht. [$\eta_3 \approx 0,57$]
- Verluste des Wechselrichters [$\eta_4 \approx 0,97$]

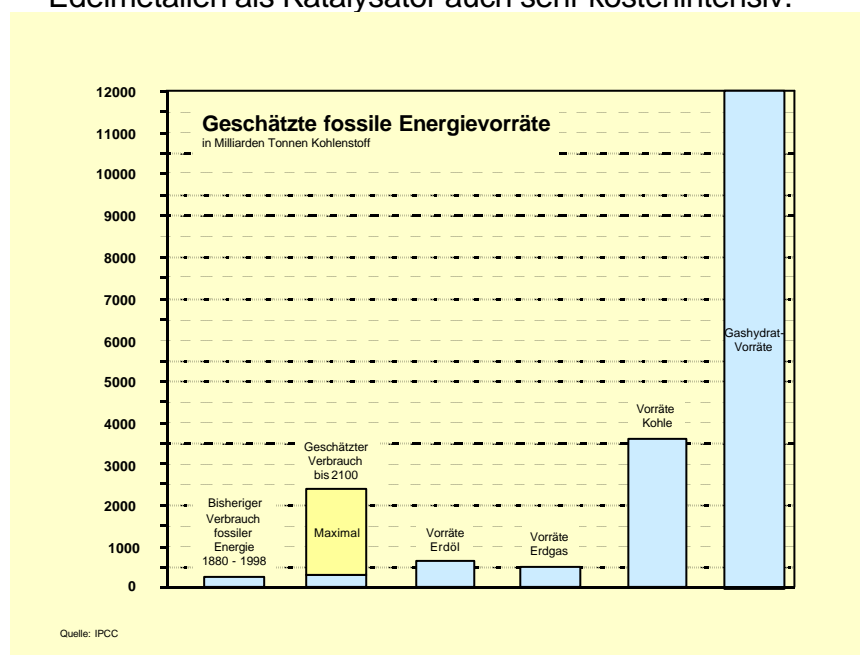
Daraus ergibt sich ein elektrischer Wirkungsgrad von:

$$\Delta\eta = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \eta_4 = 0,83 \cdot 0,96 \cdot 0,85 \cdot 0,57 \cdot 0,97 = 0,37$$

6 Brennstoffzellenmarkt

Die Entwicklung der Brennstoffzelle, die vor 160 Jahren begann, steht heute vor dem Markteintritt. Die Gründe weshalb der Durchbruch nicht schon zu einem früheren Zeitpunkt stattfand sind vielfältig.

- Durch die Erfindung des Drehstromgenerators war die Notwendigkeit einer weiteren Stromquelle nicht gegeben, zumal die elektrische Energie in ausreichendem Maße zur Verfügung stand.
- Die Technik der Brennstoffzellentechnologie war schwierig und durch den Einsatz von Edelmetallen als Katalysator auch sehr kostenintensiv.



Erst die verstärkte ökologische Betrachtung der Umwelt sowie der schwindenden Rohstoffressourcen ergaben eine Sensibilität für die umweltschonende Energieumwandlung. Neben der stärkeren Nutzung der Wind- und Sonnenenergie wurde auch die Brennstoffzelle als Energiequelle reaktiviert. Die intensive Forschung, insbesondere auf dem Gebiet der Materialtechnolo-

Bild 11: Fossile Rohstoffressourcen

gie versprochen einen wirtschaftlichen Einsatz dieser Form der Energieumwandlung. Als elektrochemischer Energiewandler unterliegt die Brennstoffzelle nicht dem Carnot'schen Kreisprozess, der den Wirkungsgrad von Wärmekraftmaschinen grundsätzlich begrenzt. Daher sind bei der Brennstoffzellentechnologie höhere Wirkungsgrade erreichbar. Dies gilt aber nur wenn gleichzeitig Strom- und Wärmeenergie genutzt werden. So sind bei der Nutzung der chemischen Energie durch Brennstoffzellen, in Abhängigkeit vom Brennstoffzellentyp Gesamtwirkungsgrade von >80% möglich.

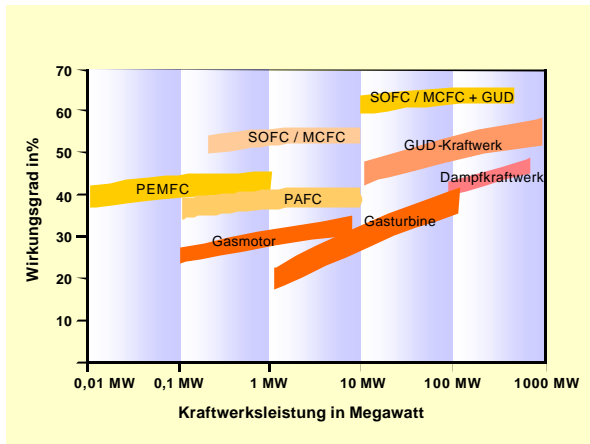


Bild 12: Leistungsbereiche von Kraftmaschinen

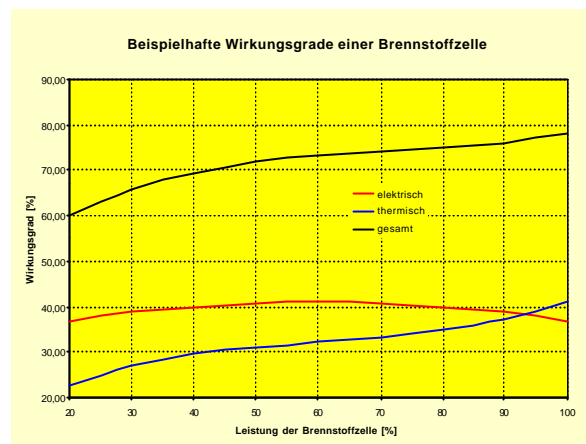


Bild 13: Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle

Der große Vorteil liegt aber, neben dem ökologischen Nutzen, in der Tatsache begründet, dass auch im Teillastbereich der Wirkungsgrad sehr hoch ist. Die Brennstoffzelle kann sich damit den Schwankungen des Strombedarfs besser anpassen als Wärmekraftmaschinen, die erst bei Vollast ihre volle Effizienz entfalten.

Werden Brennstoffzellen als Blockheizkraftwerk (BHKW) betrieben ist sowohl eine „stromseitige“, als auch eine „wärmeseitige“ Führung möglich. Im Fall der stromseitigen Führung ist die Führungsgröße der Strombedarf und die Wärmemenge stellt sich entsprechend der Leistung ein, während im Fall der wärmeseitigen Führung der vorgegebene Wärmebedarf gedeckt wird und die Stromerzeugung entsprechend schwankt.

Der ökologische Vorteil der Brennstoffzellen ist die Tatsache, dass neben Wasser und

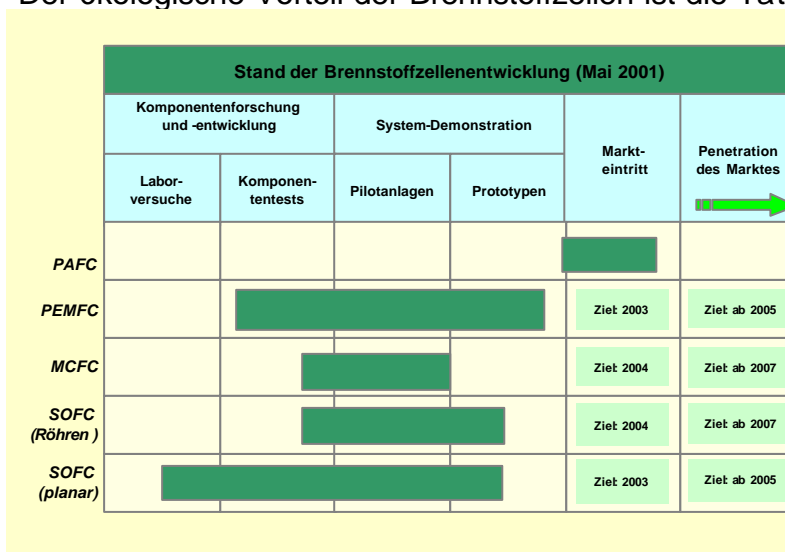


Bild 14. Stand der Brennstoffzellenentwicklung

CO₂ – beim Einsatz von Erdgas als Brennstoff – keine nennenswerten weiteren Schadstoffe entstehen. Sowohl NO_x als auch SO_x sind nur im Spurenbereich messbar. Die Lärmemissionen sind ebenfalls vernachlässigbar, da die Brennstoffzelle als statisches System keinen Lärm erzeugen kann und nur eingebaute kleine Pumpen bzw. Gebläse Geräusche verursachen können.

Der Entwicklungsstand der verschiedenen Brennstoffzellentypen unterscheidet sich teilweise sehr deutlich. Mit einem Markteintritt ist in den nächsten Jahren zu rechnen, wenn die Serienfertigung beginnt und eine politische Anschubfinanzierung gewährleistet ist. Heute ist ein wirtschaftlicher Einsatz der Brennstoffzellentechnologie noch nicht möglich.

6.1 Engagement von RWE

Grundsätzlich stellt sich die Frage, warum ein Energieversorgungsunternehmen wie die RWE eine solche Technologie unterstützt und vorantreibt.

Die Energieumwandlungstechnologien werden sich in der Zukunft ändern und es wird sich die Frage nach den günstigsten ökologischen und ökonomischen Energieumwandlungstechniken stellen. Dies vor allem vor dem Hintergrund der sich verändernden Rohstoffressourcen. Die Kernkraft wird aus Gründen der geringen Akzeptanz nicht den Stellenwert einnehmen können der ihr gebührt. Es werden sich also zwangsläufig neue Energieumwandlungstechnologien entwickeln müssen. Eine dieser Technologien könnte die Brennstoffzellentechnologie sein. Wird sich diese Technologie etablieren, ist ein frühzeitiges Engagement von Vorteil. Daher nimmt RWE aktiv an der Entwicklung teil, um bei erreichter Wirtschaftlichkeit die entsprechenden Marktsegmente mit Produkten zu versorgen.

So wird RWE als Kundendienstleister sowohl die Anwendungsmöglichkeiten für die Kundensegmente Gewerbe und Industrie als auch für den Haushaltsbereich abdecken. Zur Demonstration der Leistungsfähigkeit dieser Technologie ist im Juni d. J. eine SOFC mit einer elektrischen Leistung von 100 kW im Brennstoffzellenpavillon am Meteoriten in Essen in Betrieb gegangen. Diese Anlage wird im Frühjahr 2002 durch eine druckaufgeladene SOFC mit einer elektrischen Leistung von 300 kW und einer integrierten Gasturbine ersetzt. Im Herbst 2001 wird im gleichen Gebäude eine Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle mit einer elektrischen Leistung von 300 kW aufgebaut. Zusätzlich werden auch noch einige Kleinstbrennstoffzellen für den Haushalt ihren Betrieb aufnehmen. Unser Ziel ist es, frühzeitig Betriebserfahrungen mit dieser Technologie zu sammeln, Schwachstellen zu erkennen und unseren Kunden die Möglichkeit zu geben, diese Technologie bei uns kennenzulernen.

Weitere Demonstrationsprojekte sind geplant (z. B. NRW-Landesvertretung Berlin). Auf dem Gebiet der Zusammenarbeit mit Herstellern von Brennstoffzellen wird RWE sowohl mit Herstellern von Niedertemperaturzellen als auch mit Herstellern von Hochtemperaturbrennstoffzellen zusammenarbeiten. Eine Zusammenarbeit mit der US-amerikanischen Firma Nuvera Fuel Cells, ein führender Hersteller auf dem Gebiet der PEMFC-Technologie, wurde bereits vereinbart.

In einem Joint Venture mit der Firma Nuvera plant RWE beispielsweise einen Feldtest mit 25 PEMFC-Brennstoffzellen für den Haushaltsbereich, der Mitte 2002 starten wird.

6.2 Wirtschaftlichkeit von Brennstoffzellen für den Haushaltsbereich

Die Wirtschaftlichkeit der Brennstoffzellentechnologie für den Haushaltsbereich wird an einem Beispielhaus mit sieben Wohneinheiten dargestellt. In dem Haus leben 36 Bewohner auf einer beheizten Grundfläche von 365 m².

In der Berechnung werden gegenübergestellt:

- Die Stromversorgung aus dem öffentlichen Netz und die Wärmeversorgung über einen konventionellen Heizkessel
- Die Strom- und Wärmeversorgung durch die Brennstoffzelle mit einem Zusatzheizkessel und der Spitzenstromversorgung aus dem öffentlichen Netz.

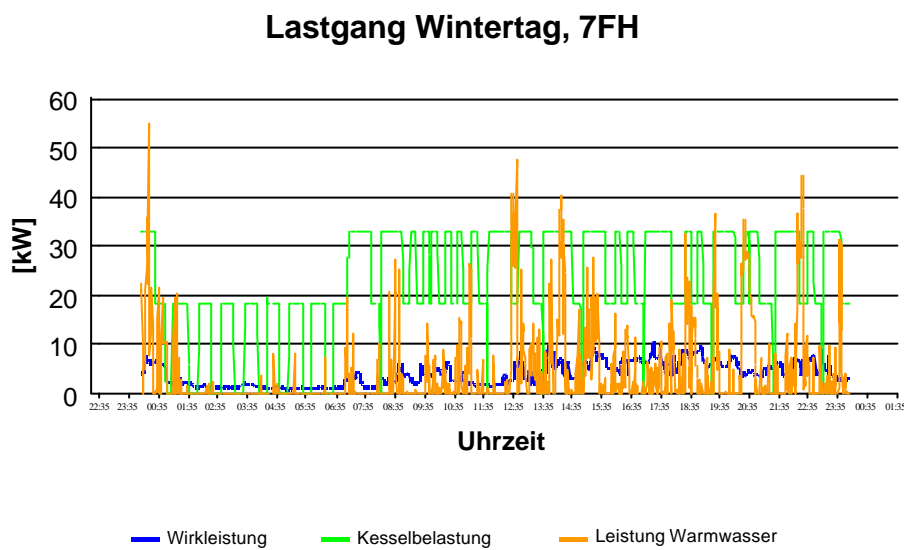


Bild 15: Lastgang an einem Wintertag

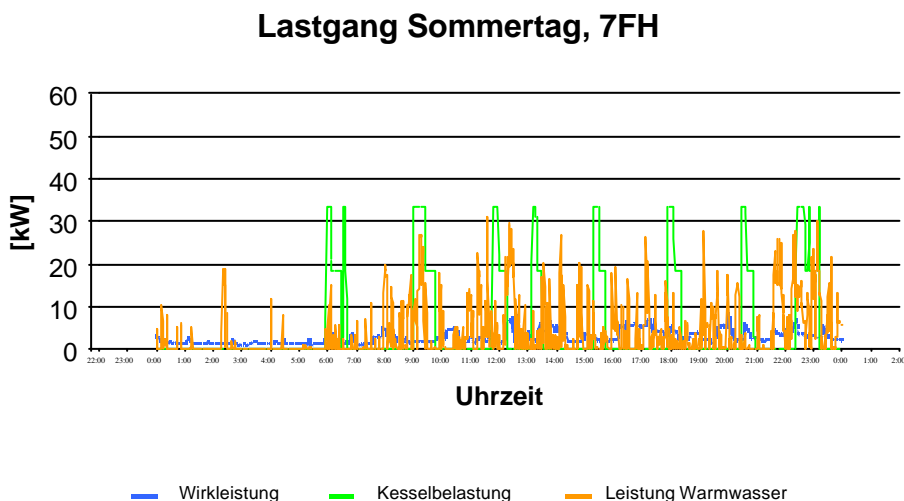


Bild 16: Lastgang an einem Sommertag

Für die Wirtschaftlichkeitsberechnung gelten folgende Annahmen:

Strombedarf [kWh/a]	31.466
Wärmebedarf [kWh/a]	95.501
Gaspreis [DM/kWh _{th} (Ho)]	0,060
Gaspreis für KWK [DM/kWh _{th} (Ho)]	0,052
Gaspreis fix [DM/a]	251
Stromkosten Haushalt var. [DM/kWh]	0,258
Stromkosten fix [DM/a]	486
Abschreibungsdauer [Jahre]	15
Zinssatz	8,6 %

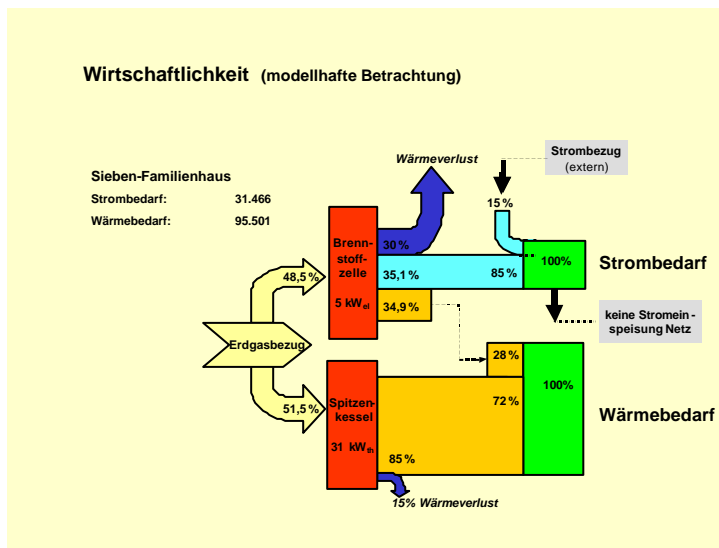
Brennstoffzelle	
Leistung Brennstoffzelle [kW _{el}]	1 kW min 5 kW max
Wirkungsgrad der Brennstoffzelle bei 3,5 kW [η_{el}]	40 %
Wirkungsgrad der Brennstoffzelle bei 3,5 kW [η_{th}]	40 %
Kosten Brennstoffzelle [DM/kw _{el}]	2.500
Lebensdauer Stack [h]	40.000
Kosten des Stacks	$\frac{1}{3}$ vom BZ-Invest
Wartung und Instandhaltung [DM/a]	750
Wärmespeicher (500 l) [DM]	6.000
Wärmeversorgung mit einem Heizkessel	
Leistung(zweistufig) [kWh _{th}]	31/22
Mittlerer Wirkungsgrad [η_{th}]	85 %
Investitionskosten Kessel [DM]	7.000
Wartung und Instandhaltung [DM]	677
Wärmespeicher (300 l)	4.500

Die Brennstoffzelle wird stromgeführt gefahren. Dabei erfolgt keine Stromeinspeisung in das öffentliche Netz. Die produzierte Wärme wird im Haushalt eingesetzt. Entsprechend der vorliegenden Lastkurven ergeben sich für die Brennstoffzelle folgende Betriebsbedingungen:

Betriebsstunden/a	8.700
Volllaststunden/a	7.830
Deckung Strombedarf	62 %
Deckung Wärmebedarf	41 %

Aus den obigen Annahmen resultieren folgende abgeschätzten Gesamtkosten pro Jahr:

	Brennstoffzellen- system [DM/a]	konventionelles System [DM/a]
Investitionskosten		
Brennstoffzelle	1.514	
Spitzenkessel	848	848
Warmwasserspeicher	727	545
Betriebskosten (fix)	806	806
Betriebskosten (variabel)		
Erdgaskosten für Brennstoffzelle	3.969	
Erdgaskosten für Spitzenkessel	4.863	7415
Stromkosten über das öffentliche Netz	1.205	8.132
Service		
Stackwechsel	733	
Wartung/Instandhaltung	750	677
Kosten gesamt	15.415	18.423



Unter den obigen Annahmen ergibt sich daher ein wirtschaftlicher Vorteil beim Einsatz der Brennstoffzellentechnologie.

Bild 17: Stoff- und Massenbilanz

6.3 Wirtschaftlichkeit von Brennstoffzellen für den Industriebereich

Für diese Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wird ein Industriekunde angenommen, der einen Strombezug von 3 Mio kWh/a aufweist und Prozesswärme von 4 Mio kWh bei 200°C benötigt.

Folgende Energieversorgungsvarianten wurden dabei verglichen.

- Strombezug aus einem zentralen GuD-Kraftwerk über das öffentliche Netz
- Strom- und Dampfbezug aus einer Brennstoffzelle mit einem Zusatzstrombezug aus dem öffentlichen Netz
- Strom- und Dampfbezug aus einer Mikrogasturbine mit einem Zusatzstrombezug aus dem öffentlichen Netz
- Strom- und Dampfbezug aus einem Gasmotor mit einem Zusatzstrombezug aus dem öffentlichen Netz

Zur zentralen Stromerzeugung wurde ein modernes GuD-Kraftwerk mit einer Leistung von 1.000 MW_{el}, einem elektrischen Wirkungsgrad von 60% und Investitionskosten von 750 DM/kW angenommen. Die Stromerzeugungskosten bei 8.000 Volllaststunden/a und einem Gasbezugspreis von 0,02 DM/kWh_{Ho} liegen bei etwa 0,05 DM/kWh_{el}. Für die dezentrale Stromerzeugung wird von folgenden Annahmen ausgegangen.

	MCFC	Mikrogasturb.	Gasmotor
Technische Daten			
Elektrische Leistung [kW]	300	300	300
Thermische Leistung [kW]	200	600	550
Nutzbare thermische Leistung [kW]	200	300	150
Volllaststunden [h]	6.000	6.000	6.000
Elektrischer Wirkungsgrad [%]	50	30	32
Wirtschaftliche Daten			
Spezifische Investitionskosten [DM/kW _{el}]	2.000	1.500	1.500
Stackwechsel nach 40.000 Betriebsstunden	1/3 des BZ-Invest		
Bemerkung	Temperatur _{Abgas} bis 800°C	Temperatur _{Abgas} max. 250°C	Temperatur _{Vorl.} max 90°C

Bei der stromgeführten Fahrweise der drei dezentralen Erzeugungsanlagen ergibt sich die Kostenreihenfolge

$$\text{Brennstoffzelle} < \text{Mikrogasturbine} < \frac{\text{GuD-Kraftwerk (Strom)}}{\text{konventionelle Heizung}} \ll \text{Gasmotor}$$

Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Brennstoffzellentechnologie auch im Bereich der Industriekunden wirtschaftlich darstellen lässt.

6.4 Ökologische Bilanz

Neben den oben dargestellten ökonomischen Vorteilen beim Einsatz von Brennstoffzellen zur Strom- und Wärmeversorgung gibt es auch noch ökologische Vorteile beim Einsatz dieser Technologie.

Neben der Tatsache, dass die Brennstoffzelle keine bzw. nur in vernachlässigbaren Größenordnung Schadkomponenten wie NO_x, SO_x, Halogene, Schwermetalle und Lärm emittiert, ist auch beim Einsatz von Erdgas als Brennstoff die CO₂-Bilanz gegenüber der konventionellen Technik positiv.

So werden bei der stöchiometrischen Verbrennung von Erdgas pro kWh (Ho) etwa 0,198 kg CO₂ (abhängig von der Erdgasbeschaffenheit) emittiert. Bei der Verstromung von Steinkohle und einem Kraftwerkswirkungsgrad ($\eta_{el} = 35\%$) werden pro kWh etwa 0,97 kg CO₂ emittiert.

Daraus ergeben sich bei den Verbrauchsdaten

- Strombedarf: 31.466 kWh
- Wärmebedarf: 95.501 kWh

und den unter Punkt 6.2 angegebenen Bedingungen folgende CO₂-Emissionen:

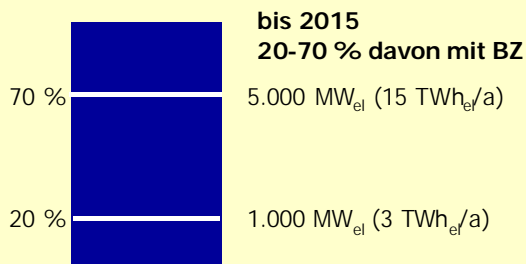
	Brennstoffzellen-system [t _{CO2} /a]	konventionelles System [t _{CO2} /a]
Brennstoffzellen (Strom/Wärme)	13,27	
Strombezug aus dem öffentlichen Netz	4,58	30,52
Wärme	16,02	22,25
Summe CO₂-Emissionen	33,87	52,77

Somit sind sowohl ökonomische als auch ökologische Vorteile zur Nutzung der Brennstoffzellentechnologie gegeben.

Marktpotenzial bis 2015 in D (Abschätzung)

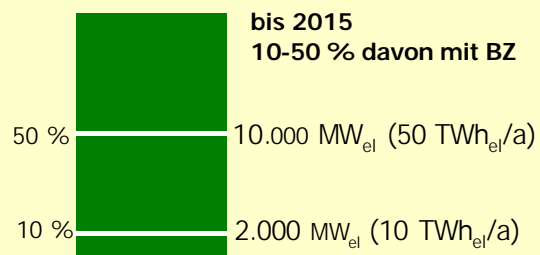
Hausenergieversorgung

Jährlicher Erneuerungs-/Zusatzbedarf ca.
400.000 Heizungsanlagen/a



Gewerbe und Industrie < 3 MW_{el}

Mögliches KWK-Potenzial in 2015:
100 TWh_{el} und 250 TWh_{th}
ca. 20.000 MW_{el} bei 5.000 Vlh/a



Summe Potenzial Brennstoffzellen bis 2015

3.000 - 15.000 MW_{el}
13 - 65 TWh_{el}/a

mögliche CO₂-Einsparung rund 16 - 70 Mio. t/a

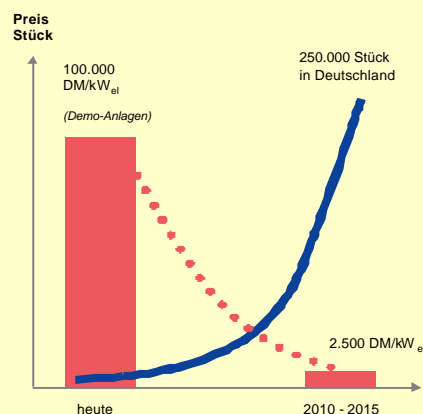
Bild 18: Marktpotenzial in Deutschland

7 Ausblick

Kostenabschätzung für Brennstoffzellen-Einsatz in Deutschland

Hausenergieversorgung, BZ 5 kW_{el}

- Investitionskosten für Demonstrationsanlagen derzeit rund 100.000 DM/kW_{el}
- Kostensenkung auf 2.500 DM/kW_{el} für Wettbewerbsfähigkeit erforderlich
- Bis zur Wettbewerbsfähigkeit Mehrkosten im Vergleich zu herkömmlichen Systemen



Die Brennstoffzellentechnologie ist in der Lage aufgrund der hohen Brennstoffausnutzungsgrade sowohl im Haushaltsbereich als auch im Bereich der Industrie- und Gewerbetunden umweltfreundlich und kostengünstig Strom und Wärme zur Verfügung stellen. Die Frage ist nur wie schnell kann dieser Einstieg erfolgen.

Während wir bei den Brennstoffzellen für den Haushalt eine wirtschaftliche Markteinführung in den nächsten Jahren erwarten, wird die Einführung im Bereich der Industrie- und Gewerbekunden etwas später einsetzen. Die Wirtschaftlichkeit ist abhängig von der produzierten Stückzahl. Eine geeignete politische Förderung, z. B. in Form einer Anschubfinanzierung würde die Marktsituation nachhaltig für die Brennstoffzelle verbessern.

d 19: Kosten- Fertigungsentwicklung in Deutschland



Bild 20: Brennstoffzellenentwicklung

Die Einsatzmöglichkeiten der Brennstoffzellentechnologie im Haushalt und in der Industrie- und Gewerbeanwendung werden auch weitere Technologien verstärken, z. B. durch den

- Einsatz der Wärme aus der Brennstoffzelle zur Kühlung über Absorptions-Kühlaggregate
- Warmwassereinsatz in Spül- und Waschmaschinen