# **Band 2: Lastenheft**

# Projektitel:Realisierung eines mikrostrukturierten Reformersystems zur<br/>Wasserstofferzeugung aus BioethanolZuwendungsgeber:Deutsche Bundesstiftung UmweltAktenzeichen:22420Kurztitel:BioethanolreformerProjektlaufzeit:01.05.2005 – 30.06.2007

Verfasser:

Dr. Ludwig Jörissen Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)



Geschäftsbereich 3

Ulm, 2005

#### Inhaltsverzeichnis

Abbilo	dungsverzeichnis	2
Tabel	lenverzeichnis	2
1. E	Einführung	3
<b>2. F</b> 2.1 2.2 2.3 2.4	Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC) Katalysatoren Membranen Benötigte Brennstoffmengen Gasbefeuchtung	<b>5</b> 7 8 11 12
3. T	ypische Betriebsbedingungen für ZSW PEFC-Stacks im	
	Reformatbetrieb	12
3.1	Elektrische Daten	13
3.2	Technische Daten	13
3.3	Medienversorgung Anode	14
3.4	Medienversorgung Kathode	14
3.5	Medienversorgung Kühlmittel	15
3.0 27	Emptoniene Betriebsbedingungen	15
3.8	Weitere Betriebsempfehlungen	16

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Funktionsprinzip einer PEFC	3
Abbildung 2:	Komponenten eines Brennstoffzellensystems am Beispiel	
Fahrzeugar	ntrieb	6
Abbildung 3:	Schematische Zeichnung einer Elektrodenmikrostruktur	6
Abbildung 4:	Einfluss von CO auf die Kennlinie einer PEFC	7
Abbildung 5:	Strukturmodell von Nafion <sup>®</sup>	9
Abbildung 6:	Wasseraufnahme und ionische Leitfähigkeit von Nafion <sup>®</sup>	
Abbildung 7:	Wassertransport innerhalb der Elektrolytmembran	11
Abbildung 8:	ZSW-Stack Typ BZ-100	12

### Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Anwendungsfelder von Brennstoffzellentechnologien	4
Tabelle 2:	Wirkungen verschiedener Kontaminanten auf die Leistung von PEFC.	8
Tabelle 3:	Technische Entwicklung von Polymermembranmaterialien	9

#### Anforderungen an Gasmenge und Gasqualität in Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen

#### 1. Einführung

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler. Durch sie ist es möglich, den Energieinhalt eines Brennstoffs ohne den Umweg über eine Wärme-Kraftmaschine direkt in elektrische Energie umzusetzen.

Die Arbeitsweise einer Brennstoffzelle kann am einfachsten am Beispiel der elektrochemischen Umsetzung von Wasserstoff in einer Brennstoffzelle mit saurem Polymerelektrolyten erklärt werden (Abbildung 1). Wasserstoff (H<sub>2</sub>) wird einer Elektrode zugeführt, die einen Katalysator (z. B. fein verteiltes Platin) belegt ist. Am Katalysator wird das Wasserstoffmolekül in Atome dissoziiert und nach Abgabe je eines Elektrons ionisiert. Es entstehen Wasserstoff-Ionen (H<sup>+</sup> bzw. Protonen). Die Elektrode ist ebenfalls im Kontakt mit einem Elektrolyten, in dem gelöste, elektrisch geladene Teilchen (Ionen) vorhanden sind, die den elektrischen Strom leiten können.



Abbildung 1: Funktionsprinzip einer PEFC

Die an der Wasserstoffelektrode erzeugten Protonen können in den Elektrolyten übertreten und hinterlassen Elektronen in der Elektrode, die dadurch ein negatives Potential annimmt.

An der Sauerstoffelektrode werden Sauerstoffmoleküle (O<sub>2</sub>) dissoziiert und können Elektronen aus der Elektrode aufnehmen. Die an der Sauerstoffelektrode gebildeten negativen lonen können mit den Protonen des Elektrolyten zu Wasser (H<sub>2</sub>O) reagieren. Demzufolge bildet die Sauerstoffelektrode ein positives Potential aus.

Werden die beiden Elektroden über eine externe Last miteinander verbunden, so kann ein elektrischer Strom fließen. Gleichzeitig mit dem elektrischen Strom durch den äußeren Stromkreis muss ein Protonenstrom durch den Elektrolyten fließen. Beide Ströme können

nur aufrechterhalten werden, solange die Versorgung der Elektroden mit Wasserstoff und Sauerstoff gewährleistet ist. Der Stromfluss wird direkt durch die Wandlung eines signifikanten Teils der chemischen Energie von Wasserstoff und Sauerstoff in elektrische Energie gespeist. Als Produkt entsteht reines Wasser. Die Entstehung weiterer Schadstoffe ist durch die Vermeidung von Flammverbrennungsvorgängen ausgeschlossen.

In der Brennstoffzelle finden also die folgenden Reaktionen statt:

Negative Elektrode (Anode):	$2 H_2 \longrightarrow$	4 H⁺ + 4 e⁻
Positive Elektrode (Kathode):	$O_2 + 4 e^- + 4 H^+ \longrightarrow$	2 H <sub>2</sub> O
Gesamtreaktion:	$2 H_2 + O_2 \longrightarrow$	2 H <sub>2</sub> O + Elektrizität + Wärme

Brennstoffzellen werden in der Regel nach dem verwendeten Elektrolyten und ihrer Arbeitstemperatur klassifiziert. Tabelle 1 zeigt eine Technologieübersicht und die zugehörigen Anwendungspotenziale.

System	Elektrolyt	Temperatur- bereich	Zellwir- kungsgrad	Anwendugsbereich
Alkalische BZ (AFC)	30-50 % KOH	60-90 °C	50-60%	Raumfahrt, U-Boot, Straßenfahrzeuge
Polymerelektro- lyt-membran BZ (PEFC)	Protonenleiten- des Polymer (z.B. Nafion <sup>®</sup> )	50-90 °C	50-60%	Raumfahrt, Straßen- fahrzeuge, U-Boot, dezentrale & portab- le Stromversorgung, Kraft-Wärme-
Phospor- saure BZ (PAFC)	Konzentrierte Phosphorsäure	160-220 °C	55%	Stromerzeugung, Kraft-Wärme- Kopplung, Busse
Schmelzkarbo- nat BZ (MCFC)	Geschmolzene Karbonate (Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	620-660 °C	45-60%	Elektrizitätserzeu- gung, Kraft-Wärme- Kopplung
Óxidkerami- sche BZ (SOFC)	lonenleitende Keramik	750-1000 °C	55-65%	Elektrizitätserzeu- gung, Kraft-Wärme- Kopplung

Tabelle 1: Anwendungsfelder von Brennstoffzellentechnologien

Man erkennt, dass die Polymerelektrolytmembran Brennstoffzellen ein sehr weites Anwendungsfeld über einen weiten Leistungsbereich aufweisen. Die folgende Diskussion konzentriert sich daher auf diesen Brennstoffzellentyp.

#### 2. Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzellen (PEFC)

Der Elektrolyt in dieser Brennstoffzelle besteht aus einer dünnen, sauren Ionenaustauschermembran, die als Protonenleiter wirkt. Üblicherweise werden fluorierte Basispolymere verwendet, die durch den Einbau von Sulfonsäuregruppen ionenleitend gemacht wurden. Es wurden jedoch auch nicht fluorierte Ionenaustauschermembranen typischerweise auf der Basis von Polyarylenen hergestellt und erprobt. Die funktionellen Gruppen der Elektrolytmembran sind chemisch an das Polymergerüst gebunden. Daher befindet sich in der Regel keine freie Säure in der Brennstoffzelle.

Die Arbeitstemperatur der PEFC beträgt abhängig vom Betriebsdruck ca. 50 – 90 °C, da die lonenleitfähigkeit dieser Polymere entscheidend vom Wassergehalt abhängig ist. Wassermanagement ist daher eines der Schlüsselprobleme der PEFC. Das Austrocknen der Membran kann zu irreversiblen Schäden, bis hin zur Zerstörung der Zelle führen.

Als Katalysatoren wird in der Regel Kohle geträgertes Platin verwendet. In den letzten Jahren ist es gelungen die notwendigen Edelmetallgehalte auf deutlich unter 1 mg/cm<sup>2</sup> zu senken. Infolge des sauren Elektrolyten ist die PEFC CO<sub>2</sub>-abweisend. Sie kann infolge der geringen Arbeitstemperatur nur geringe Mengen an CO tolerieren (<10 ppm). Durch Zumischung geringer Mengen an Luftsauerstoff bzw. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zum Brennstoff kann die CO-Toleranz jedoch gesteigert werden.

Die PEFC ist bei Gewährleistung hinreichender Medienversorgung in der Lage dynamisch auf schnelle Lastwechsel zu reagieren. Ferner können hohe Leistungsdichten erzielt werden. Daher eignet sich dieser Brennstoffzellentyp besonders für den Fahrzeugantrieb. Ferner sind Anwendungen in der Kraft-Wärme-Kopplung bzw. zum Antrieb von Elektrogeräten möglich. PEFC-Systeme mit einer Leistung von bis zu 250 kW wurden realisiert.

Die PEFC erzeugt Elektrizität durch die "kalte, elektrochemische Verbrennung" von Wasserstoff in der Form von Gleichstrom. Ein komplettes System beinhalte demzufolge neben der eigentlichen Brennstoffzelle noch Komponenten, die der Bereitstellung von Wasserstoff und der Konditionierung der elektrischen Energie dienen. Eine Schemazeichnung eines Komplettsystems am Beispiel der Fahrzeuganwendung ist in Abbildung 2 gezeigt.

Das komplette Antriebssystem kann demzufolge in folgende Module untergliedert werden:

- Gasversorgungsmodul
- Brennstoffzellenmodul
- Elektrischer Modul mit Nutzerschnittstelle
- Steuerungs- und Regelungsmodul

Das Kernstück des Brennstoffzellenmoduls ist der Brennstoffzellenstapel (Stack), der aus mehreren elektrisch in Reihe geschalteten Einzelzellen besteht. Die elektrochemischen Reaktionen (Brennstoffoxidation, Sauerstoffreduktion) in den Elektroden finden typischerweise an platinhaltigen Katalysatoren statt. Die Elektroden selbst sind poröse Strukturen, die sowohl durchlässig für die Reaktanden, die Reaktionsprodukte als auch elektrisch leitfähig sein müssen. Hierzu wird ein Komposit aus elektrisch- und ionenleitender Phase hergestellt. In PEFC Elektroden kann davon ausgegangen werden, dass die Oberfläche des Katalysators mit einer dünnen Ionomerschicht bedeckt ist (Abbildung 3). Das Ionomer dient gleichzeitig als Binder.



Abbildung 2: Komponenten eines Brennstoffzellensystems am Beispiel Fahrzeugantrieb.



Abbildung 3: Schematische Zeichnung einer Elektrodenmikrostruktur

Im Folgenden wird näher auf die Eigenschaften der elektrochemisch aktiven Komponenten Katalysator und Ionomermembran eingegangen.

#### 2.1 Katalysatoren

Infolge der niedrigen Arbeitstemperatur und des sauren Elektrolyten benötigt die PEFC platinhaltige Katalysatoren. Seit Beginn der 80er Jahre gelang es durch konsequente Optimierung der Katalysatoren und der Elektrodenstrukturen den Edelmetallbedarf von 64 g/kW auf << 1g/kW zu senken.

Die eingesetzten Pt-Katalysatoren sind allerdings sehr anfällig gegen Vergiftung durch im Wasserstoff oder in der Luft enthaltene Spurenverunreinigungen. Da Platin ein sehr katalytisch sehr aktives Material ist, werden starke Wechselwirkungen mit einer Vielzahl an Verbindungen beobachtet.

Es ist wohl bekannt, dass Kohlenmonoxid bei den typischen Betriebstemperaturen der PEFC an der Oberfläche von Platinkatalysatoren stark adsorbiert wird. Es entsteht ein "Wettbewerb" um die katalytisch aktiven Plätze, wodurch ab einer bestimmten Oberflächenbelegung die Aktivität im Bezug auf die Wasserstoffoxidation stark verringert wird. Durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur der Zelle kann dieser Effekt verringert werden. Bei einer Betriebstemperatur von 70 °C sind ohne weitere Maßnahmen ca. 10 ppm CO verträglich.

Der Einsatz von Legierungskatalysatoren (Pt/Ru, Pt/Sn etc.) bzw. die Dosierung geringer Mengen von Luft oder  $H_2O_2$  zum Anodengas steigert die CO-Toleranz der Brennstoffzelle auf CO-Gehalte von ca. 20 bis 100 ppm. Bei Verwendung reiner Pt-Katalysatoren wird an der Anode auch die in-situ-Bildung von CO aus CO<sub>2</sub> beobachtet, die bei Legierungskatalysatoren nicht auftritt. Die weitere Optimierung der Katalysatoren muss zu einer weiteren Erhöhung der CO-Toleranz führen. Die Belegung der Katalysatoren mit CO führt in der Regel nicht zu einer dauerhaften Schädigung, da CO sowohl oxidativ als auch durch Verdrängung von der Katalysatoroberfläche entfernt werden kann. Generell wird jedoch eine stärkere Degradation der Elektroden in Reformat beobachtet.



Abbildung 4: Einfluss von CO auf die Kennlinie einer PEFC.

Der Einfluss weiterer Spurenbestandteile auf die katalytischen Eigenschaften platinhaltiger Katalysatoren ist weniger gut untersucht. In der Literatur wird über Experimente mit folgenden Verunreinigungen berichtet:

Tabelle 2:	Wirkungen verschiedener Kontaminanten auf die Leistung von PEFC.		
Stoff	Wirkung		
CO	Anodenseitig starke, reversible Verringerung der Zellleistung. Kathodenseitig geringe, reversible Verringerung der Zellleistung, da CO bei typischen Katho- denpotenzialen elektrochemisch zu CO <sub>2</sub> oxidiert wird.		
H <sub>2</sub> S	Anodenseitig sind Effekte bereits bei Gehalten von wenigen ppb spürbar. Sulfidischer Schwefel scheint sich quantitativ auf der Katalysatoroberfläche zu sammeln. Air-bleed, führt nicht zu einer erhöhten Toleranz in Bezug auf sulfidischen Schwefel. Eine Teilregeneration durch Spülen mit sauerstoffhal- tigen Gasen ist möglich. Kathodenseitig werden ebenfalls Beeinträchtigungen beobachtet.		
	Die Oxidation von sulfidischem (S <sup>2-</sup> ) Schwefel führt zu Sulfiten (S <sup>4+</sup> ) bzw. Sulfaten (S <sup>6+</sup> ), die ebenfalls auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert werden und dadurch die katalytische Aktivität beeinträchtigen.		
HCN	Kathodenseitig wurde eine irreversible Verringerung der Zellleistung beo- bachtet.		
SO <sub>2</sub>	Kurzfristige kathodenseitige Exposition bis 500 ppb ergab keine Beeinträchti- gung der Zellleistung. Eine Beaufschlagung mit 5 ppm SO <sub>2</sub> ergab eine irre- versible Verringerung der Zellleistung.		
NO <sub>x</sub>	Keine oder schnell reversible Effekt beobachtet.		
$NH_3$	Langsam reversible Verringerung der Zellleistung bei anoden- und kathoden- seitiger Exposition.		
CH <sub>4</sub>	Keine Beeinträchtigung bei anoden- und kathodenseitiger Exposition. Höhe- re, gasförmige aliphatische KW zeigen ebenfalls keine Beinträchtigungen.		
Ethylen	Bei kathodenseitiger Exposition vollständig reversible Verringerung der Zell- leistung beobachtet		
Benzol	Bei kathodenseitiger Exposition fast vollständig reversible Verringerung der Zellleistung beobachtet. Die Erholung wurde erst nach Belassen der Zelle ohne Last beobachtet.		
Toluol	Bei kathodenseitiger Exposition fast vollständig reversible Verringerung der Zellleistung beobachten		
Methanol	Wie CO. Anodenseitig erhebliche aber reversible Verringerung der Zellleis- tung. Kathodenseitig: spürbare, reversible Verringerung der Zellleistung		
Aldehyde / Ketone	Entstehen als Zwischenprodukte der Alkoholoxidation. Es wurde eine spürba- re Verringerung der Zellleistung beobachtet, quantitative Daten fehlen.		

#### 2.2 Membranen

Die Eigenschaften der Elektrolytmembran haben über die zulässige Betriebstemperatur, die Aufwendungen für den Wasserhaushalt und die Sensitivität im Bezug auf oxidativen Abbau entscheidenden Einfluss auf das Betriebsverhalten der PEFC. Als Elektrolytmembran werden überwiegend saure Kationenaustauscherpolymere verwendet. In Tabelle 3 ist die Entwicklungsgeschichte verschiedener Membranmaterialien dargestellt. Die hohe Leitfähigkeit der Polymere wird durch Quellung in Wasser erreicht.

Tabelle 3:	abelle 3: Technische Entwicklung von Polymermembranmaterialien		
Zeit	Membran	Leistungsdichte [mW/cm <sup>2</sup> ]	
1959-1961	Phenolsulfonsäure	5-10	
1962-1965	Polystyrolsulfonsäure	40-60	
1966-1967	Polytrifluorstyrolsulfonsäure	75-80	
1968-1970	Nafion <sup>®</sup> (experimentell)	80-100	
1971-1980	Nafion <sup>®</sup> (Produktion)	600-800	
1980-1996	Fluorierte (Experimentell)	1.000-1500	
1998	Nafion <sup>®</sup> (Produktion)	>> 900	
1998	Sulfonierte Polyphenylensulfone (Experimentell)	300-1.000	
2000	Verbesserte fluorierte Polymere	>> 900	



Abbildung 5: Strukturmodell von Nafion®

Die Sulfonsäuregruppen der Polymere werden durch einen Wasserfilm miteinander verbunden. Ein Modell dieser Struktur ist in Abbildung 5 am Beispiel des Nafions<sup>®</sup> gezeigt. In Kontakt mit Wasser in flüssiger Phase können bis zu 24 Moleküle Wasser pro Sulfonsäuregruppe aufgenommen werden (Abbildung 6).



Abbildung 6: Wasseraufnahme und ionische Leitfähigkeit von Nafion<sup>®</sup>

Die Dimensionsänderungen bei Quellung und Schrumpfung betragen bis zu 20 % in jede Raumrichtung. Abhängig vom Herstellungsprozess (Kalandrieren oder Folienguss) ist die Quellung anisotrop. Trocknet die Membran aus, so führt dies zur Schrumpfung der Folie, ferner sinkt ihre Leitfähigkeit.

Ein Austrocknen des Ionomers wird trotz Befeuchtung des umgebenden Gasraums bei hohen Betriebstemperaturen beobachtet. Das Absinken der Leitfähigkeit selbst bei 100 % relativer Gasfeuchte ist bei Nafion<sup>®</sup> ab einer Temperatur von ca. 70 °C zu beobachten. Wird die Membran jedoch im ständigen Kontakt mit flüssigem Wasser gehalten, so ist auch ein Einsatz bei höherer Temperatur möglich.

Infolge der starken Abhängigkeit der Leitfähigkeit und der Außenabmessungen der Elektrolytmembran vom Quellungszustand (Wassergehalt), muss beim Betrieb einer PEFC besonders auf den Wasserhaushalt geachtet werden. Austrocknung der Membran, auch wenn dies nur punktuell und an wenigen Stellen geschieht, kann zu deren Zerstörung führen. Die Membranzerstörung kann mechanische oder thermische Ursachen haben.

Eine weitere, charakteristische Eigenschaft ist der Transport von Wasser im Betrieb der PEFC (Abbildung 7). Die bei der Wasserstoffoxidation an der Anode entstehenden Protonen schleppen koordinativ gebunden ca. 3-4 Moleküle Wasser pro Proton durch die Membran (Migration). Die Wasser-Akkumulation auf der Kathode führt zu einer "Gegenbewegung" durch Diffusion.

Die Migration führt tendenziell zu einer Verarmung von Wasser auf der Anodenseite. De Wassertransport durch Migration ist abhängig von der elektrischen Stromstärke. Die Diffusion ist tendenziell von der Kathode zur Anode gerichtet und kompensiert den anodenseitigen Wasserverlust durch Migration. Die Auswirkung der Diffusion auf die anodenseitig verfügbare Wassermenge ist durch die Membrandicke bestimmt. Ferner haben Absolutdruck und Druckdifferenzen zwischen Anode und Kathode einen Einfluss auf den Wasserhaushalt.



Abbildung 7: Wassertransport innerhalb der Elektrolytmembran.

Die höchste Leitfähigkeit der Elektrolytmembran wird in der Protonenform erreicht. Als saurer Kationenaustauscher bindet die Elektrolytmembran jedoch kationische Spezies (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, mehrwertige Metallionen z.B. Korrosionsprodukte etc.). Diese Verunreinigungen beeinträchtigen die Leitfähigkeit der Membran durch Blockade der Ionenaustauscherplätze und durch Veränderung des Quellverhaltens.

#### 2.3 Benötigte Brennstoffmengen

Der zum Betrieb einer Brennstoffzelle benötigte Wasserstoffstrom ist gemäß Faraday'schem Gesetz proportional zum elektrischen Strom, der durch die Zelle fließt.

$$Flow(H_2) [ml/min] = 7 ml/min \cdot I_{el} [A] \cdot n_{Zelle}$$

- I<sub>el</sub>: Elektrischer Strom aus der Zelle in A
- n<sub>Zelle</sub>: Zellzahl im BZ-Stapel

Gewöhnlich wird nur ein Teil (ca. 70 %) des einströmenden Wasserstoffs umgesetzt, das heißt, der tatsächlich in die Zelle fließende Wasserstoffstrom muss entsprechend der Wasserstoffumsatzrate höher sein. Überschüssiger Wasserstoff kann rezykliert werden oder muss im Falle von Reformatbetrieb thermisch verwertet werden.

Wasserstoffunterversorgung in einem Brennstoffzellenstapel kann in weniger als einer Sekunde zu irreversiblen Schäden in den betroffenen Zellen führen, die auch bei punktueller Unterversorgung zu beobachten sind. In einem Brennstoffzellenstapel sind die Einzelzellen elektrisch in Reihe geschaltet, das heißt: jeder Zelle wird der gleiche elektrische Strom aufgeprägt. Bei Wasserstoffunterversorgung werden die in der Zelle betroffenen Bereiche gezwungen, in eine andere anodische Reaktion auszuweichen. Die wahrscheinlichsten Reaktionen unter diesen Umständen sind Sauerstoffentwicklung, Edelmetalloxidation und Kohlenstoffkorrosion. Als Folge kann sich die Polarität der betroffenen Zelle im Stack umdrehen.

Die Steuerungs- und Regelungstechnik der Brennstoffzelle muss daher gewährleisten, dass der Zelle nur Strom entnommen wird, wenn Wasserstoff in ausreichender Menge bereitsteht. Da die Zelle mit wenigen Millisekunden Verzögerungszeit auf eine Leistungsanforderung reagiert, müssen Gasbereitstellung und –verzehr über die Regelungstechnik eng miteinander gekoppelt sein.

#### 2.4 Gasbefeuchtung

Bei den typischen Betriebstemperaturen der PEFC liegt Wasser normalerweise in kondensierter Phase vor. Dies kann einerseits zu Flutungseffekten in den Elektroden, andererseits bei zu hohen Gasströmen zur Austrocknung der Membran führen. Kathodenseitig muss daher durch geeignete Befeuchtung des Zuluftstroms und durch Gewährleistung eines geeigneten Luftflusses sichergestellt werden, dass idealerweise genau die die elektrochemisch erzeugte Menge an Wasser aus der Zelle ausgetragen wird. Im Betrieb reagiert die PEFC üblicherweise sensibel auf Unzulänglichkeiten im kathodenseitigen Wasserhaushalt. Die kathodenseitig optimalen Befeuchtungsbedingungen und Umsatzgrade sind ebenfalls abhängig von der relativen Richtung der Gasflüsse zueinander (Gleich- vs. Gegenstrom) und der über den Stack beobachteten Temperaturerhöhung.

Die Reaktion der PEFC auf Variationen der anodenseitigen Befeuchtung ist in der Regel weniger sensitiv als auf der Kathodenseite. Abhängig von den relativen Druckverhältnissen, der Befeuchtung des Anodengases und der Auswahl an Gasdiffusionslagen werden Flutungs--bzw. in einigen Fällen auch Austrocknungseffekte beobachtet.

#### 3. Typische Betriebsbedingungen für ZSW PEFC-Stacks im Reformatbetrieb

Reformatbetriebene PEFC-Stacks Typ BZ-100 des ZSW werden üblicherweise wie folgt spezifiziert und unter folgenden Randbedingungen betrieben:



Abbildung 8: ZSW-Stack Typ BZ-100

#### 3.1 Elektrische Daten

Leistungsanschluss:	Vergoldete Kontaktlasche mit Schraube M6
Maximalstrom bei Nennbetriebsbe- dingungen	70A
Minimale Starttemperatur	5 °C
Maximalstrom bei Startbedingungen	Welche Temp.?
	5% bei 10°C
1 <sub>2</sub>	30% bei RT
(Kalter Stack)	
DC Nonn Loistung (Brutto)	
	500 W (bei 24 Zellen, mittlere Zellspannung 0,6 V)
Kurzfristige Überlast für 2 sec.	1,5 fache Nennlast
Leerlaufspannung	22 V
Nennspannung	0,6 V/Zelle (Mittelwert über alle Zellen)
Minimalspannung (bis Lastabwurf	0,5 V/Zelle (Mittelwert über alle Zellen)
erforderlich ist)	0,3 V (Einzelzelle)
Einzelzellmonitoring	Notwendig

#### 3.2 Technische Daten

Тур:		Polymermembran Brennstoffzelle (PEM-FC)	
Elektrolyt:		Perfluorierte Sulfonsäure	
		GORE Typ 57xx	
МЕА-Тур		3 - X Lagen	
Art der Bipol	arplatte	Grafit Komposite, thermoplastisch	
		Gasverteilerfeld zerspane	end bearbeitet
Degradation	srate pro Zelle	<15 µV/h pro Zelle @ 55 °C (100 % RH, H₂ / Luft)	
Anzahl Start	/Stopp-Zyklen bezogen	> 100 bis zu 80 % der Bruttoleistung	
auf Lebensdauer			
Anzahl der Zellen:		24	
Zellfläche:		100 cm <sup>2</sup>	
Abmessungen Aktivfläche 5-cm- Raster (lt. Empfehlung BERTA AK):		z.B. 100 × 100 mm	
Außenabmessungen:		Lichtes Maß einschl.	Maß über alles
		Endplatten	
	Länge	24,5 cm	< 28 cm
	Breite	14 cm	

	Höhe	17 cm	
	Gewicht / kg	6 kg	
Befestigungs	sart	Separate Halteklammern an der Endplatte	
Einbaulage		Kontaktfahnen seitwärts, H2-ein nach oben	
Einzelzellspa	annungsüberwachung	Kontakte vorhanden	
Kühlmedium	1	Luft / flüssig	
Oberflächentemperatur Max.		65°C an der Stackoberfläche	
Leckrate gemäß IEC 62282-2 Ed. 1.0 in cm <sup>3</sup> /min		Anodenseitig Kathodenseitig (wenn anwo Kühlmittelseitig (wenn anv	< 20 endbar) < 20 vendbar) < 15
Leckage nac	h außen in cm³/min	Alle Eingänge gleichzeitig schlossen < 20	bedruckt, Ausgänge ver-
Brennbare M 62282-2 Ed.	lasse (kg) gemäß IEC 1.0	< 5 kg	

# 3.3 Medienversorgung Anode

Medienzusammensetzung	Reformat > 70% H² (Taupunkt ~ 50°C)
Zulässige Verunreinigungen	< 10 ppm CO (Reformat ohne air-bleed)
Medienanschluss	Klemmring 12 mm
Position:	Endplatte Anodenseitig
Maximaler Gasumsatz	>= 70% (bezogen )
Gasumsatz (Nennlast / Teillast)	Herstellerempfehlung
Gasfluss bei Nennlast	I/min h2
Empfohlener Eingangsdruck	100 - 300 hPa
Max. Eingangsdruck	800 hPa
Druckverlust	< 50 hPa
	Druckabfall @ Nennlast / @ min. Umsatz
Maximale Eintrittstemperatur	80° <i>C</i>
Anodenauslass	Offen zum System

# 3.4 Medienversorgung Kathode

Medienzusammensetzung	Luft (Taupunkt ~60 °C)
Zulässige Verunreinigungen	N2, O2 < 1%, CO2, H2O
Medienanschluss	Klemmring 12 mm
Position:	Endplatte anodenseitig
Maximaler Gasumsatz	> 40 % (abhängig von Feuchte und Betriebspunkt)
Gasumsatz (Nennlast / Teillast)	40 % @ 55 °C

Empfohlener Eingangsdruck	200-500 hPa
Max. Eingangsdruck	800 hPa
Druckverlust	< 150 hPa Druckabfall @ Nennlast / @ min. Umsatz
Max. Eintrittstemperaur	80° <i>C</i>

# 3.5 Medienversorgung Kühlmittel

Medium	(demineralisiertes) Wasser Leitfähigkeit: < 10µS/cm
Medienanschluss	Klemmring 12 mm
Position:	Endplatte anodenseitig
Max. Eingangstemperatur	75 °C
Max. Temperaturdifferenz	10 K
Kühlmittelfluss in l/h bzw. m <sup>3</sup> /h	
Kühlmittelüberdruck	max. 100 hPa
Druckabfall über Kühlzone	< 100 hPa

# 3.6 Empfohlene Betriebsbedingungen

Lastbereich	50 - 500 W	
Anode	Gasfluss bei < 100 mA/cm <sup>2</sup> :	2,4 1/min (H2).
	Umsatz oberhalb 100mA/cm <sup>2</sup> :	70 %
	Taupunkt: 30 – 50 °C	
Kathode	Luftfluss bei < 100 mA/cm <sup>2</sup> :	10,5 l/min
	Umsatz oberhalb 100mA/cm <sup>2</sup> :	40 %
	Taupunkt: 55 °C	
Temperaturgradienten bei Lastwech- sel	< 10 K/min	
Umgebungstemperatur des Stack	2°C - 45°C	
Lagerbedingungen:	In Innenräumen bei Temperaturen von	
	+5 bis +60 °C	
Transportbedingungen Vibrationsfestigkeit, Schockfestigkeit	Derzeit keine Angaben	
Umgebungsbedingungen	Spritzwassergeschützt,	
	Atmosphärendruck	
	Umgebungstemperatur +5 °C bis	+ 60 °C
Gasdifferenzdruck Anode / Kathode	< 300 hPa	

#### 3.7 Testprogramm

Lecktest	
Isolationsprüfung	

#### 3.8 Weitere Betriebsempfehlungen

Brennstoffzellenstack und Gasversorgungseinheit sollten über eine abgestimmte Steuerungs- und Regelungeseinheit verfügen. Es wird empfohlen den Brennstoffzellenstack stromgeführt zu belasten, da so eine einfach Rückkopplung mit dem Gasversorgungssystem möglich ist. Folgende Betriebszustände sollten sicher vermieden werden:

- Mittlere Zellspannung < 400 mV für mehr als 2 Minuten
- Einzelne Zellspannung < 200 mV für mehr als 2 Minuten
- Einzelne Zellspannung < -200 mV für mehr als 20 sec
- Einzelne Zellspannung < -700 mV für mehr als 500 msec
- Zellspannungsoszillationen über mehr als 200 mV

Es wird empfohlen bei Auftreten der oben genannten Störungen bei konstantem Gasfluss und unveränderter Befeuchtung, die Stromentnahme am Brennstoffzellenstack auf ein Drittel zu reduzieren. Sollte die Störung anhalten sollte ein weiterer Versuch einer "Drittelung" gemacht werden. Verläuft dieser ebenfalls erfolglos, sollte der Stack außer Betrieb genommen werden. Bei Drittelung der Stromentnahme werden entsprechend weniger H<sub>2</sub> und Luft umgesetzt. Dies führt zu geringerer Wasser- und Wärmeproduktion im Stack, was eine Austrocknung bzw. Auskühlung zur Folge hat. Ferner ist der Heizwert des Anodenabgases höher. Dies muss bei der Dimensionierung der Verwertungseinheit für Restwasserstoff (Reformerbrenner, Abgasbrenner, Ventilation etc.) berücksichtigt werden. Wird der Fehler nicht mehr beobachtet, so kann die Last innerhalb eines Intervalls von 10 sec bis 10 min idealerweise über eine Rampenfunktion wieder auf den Ausgangswert gestellt werden.

Regelungstechnisch sollte vorgesehen werden, dass der Brennstofffluss der elektrischen Stromanforderung um etwa 0,5 bis 1 sec vorauseilt. Dies muss auch beim Durchlaufen von Lasttransienten zu beachtet werden. Generell ist empfehlenswert:

- Lasterhöhung: zunächst Erhöhung der H<sub>2</sub>-Erzeugung, nachfolgend Erhöhung der Strombelastung.
- Lasterniedrigung: zunächst Reduktion der Strombelastung, nachfolgend Reduktion der H<sub>2</sub>-Erzeugung.

Während des Durchlaufens von Transienten muss die Reaktion des Brennstofzellenstapels beobachtet werden.

Handelsübliche Pt/Ru-Katalysatoren tolerieren einen kontinuierlichen CO Gehalt von 10 ppm im Anodengas. Hierbei ist ein großer Anteil der verfügbaren Katalysatorplätze bereits besetzt. CO-Transienten sind grundsätzlich tolerierbar, da die CO-Vergiftung reversibel ist, sofern ein Umpolen der Zelle vermieden werden kann. Kurzfristig können höhere CO-Gehalte toleriert werden. Die CO-Toleranz bemisst sich an der verfügbaren Katalysatormenge.

- CO-Gehalte von 20 ppm werden typischerweise für Stunden vertragen
- Die Zufuhr von Gas mit mehr als 50 ppm CO über einen Zeitraum von mehreren Minuten sollte vermieden werden.

Wasserstoff und CO konkurrieren um freie Katalysatorplätze. Zur Regeneration einer CO vergifteten Elektrode genügt in der Regel der Betrieb mit "sauberem Gas" bei verringertem Umsatz. Unter Umständen kann zur Regeneration auch die Betriebstemperatur angehoben werden. Sofern keine andere Schädigung der Zelle vorliegt, ist eine vollständige Regeneration durch Spülen der Anodenseite mit Luft nach Außerbetriebsetzung der Zelle zu erwarten.

Die Belastung der Zelle mit H<sub>2</sub>S muss vermieden werden. Sulfidischer Schwefel wird auf der Katalysatoroberfläche kumuliert und belegt die Oberfläche quantitativ und irreversibel. Oxidative Entfernung von sulfidischem Schwefel führt zu Sulfiten bzw. Sulfaten, die ihrerseits auf der Edelmetalloberfläche haften und sie belegen.

Die Belastung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen sollte vermieden werden. Eine entsprechende Vergiftung der Katalysatoren ist nur "teilreversibel".

Olefine und Aldehyde sollten ebenfalls vermieden werden. Zwar sind kathodenseitige Vergiftungen reversibel, über anodenseitige Vergiftungen liegen bisher noch keine gesicherten experimentellen Daten vor.