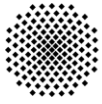


Praktikum

Betrieb eines Batterie-Brennstoffzellen-Hybridsystems





Einleitung

Der zunehmende Leistungs- und Energiebedarf mobiler Geräte erfordert Energiespeicher- und Energiewandlersysteme mit hohem Wirkungsgrad, hoher spezifischer Leistung und hoher Energiespeicherdichte. Zudem gewinnen regenerativ erzeugte Brennstoffe (z.B. Wasserstoff) aufgrund der begrenzten Vorkommen an fossilen Brennstoffen sowie den Klimaschutzziele (bspw. Reduktion der Treibhausgasemissionen) an Bedeutung. Vor diesem Hintergrund sind Batterien, v.a. Lithium-Systeme, und Brennstoffzellen (BSZ) wichtige Schlüsseltechnologien.

Aufgrund der spezifischen Betriebseigenschaften von Batterien und BSZ ist der Einzelbetrieb nur für einen Teil an Anwendungen sinnvoll. In vielen Anwendungsfällen lassen sich die Anforderungen durch den Hybridbetrieb jedoch besser erfüllen. Im Hybridbetrieb ergänzt die Batterie ein BSZ-System um kurzfristige Lastsprünge und Spitzenlasten abzudecken.

Im Rahmen dieses Praktikums wird ein Batterie-BSZ-Hybridsystem der Firma Heliocentris betrachtet. Der Fokus liegt dabei auf dem Studium des Betriebsverhaltens der BSZ. Das Demonstrationssystem kombiniert einen 1,2 kW-PEFC-Stack von Ballard mit zwei Blei-Batterien bzw. -Akkumulatoren, siehe Abb. 1.

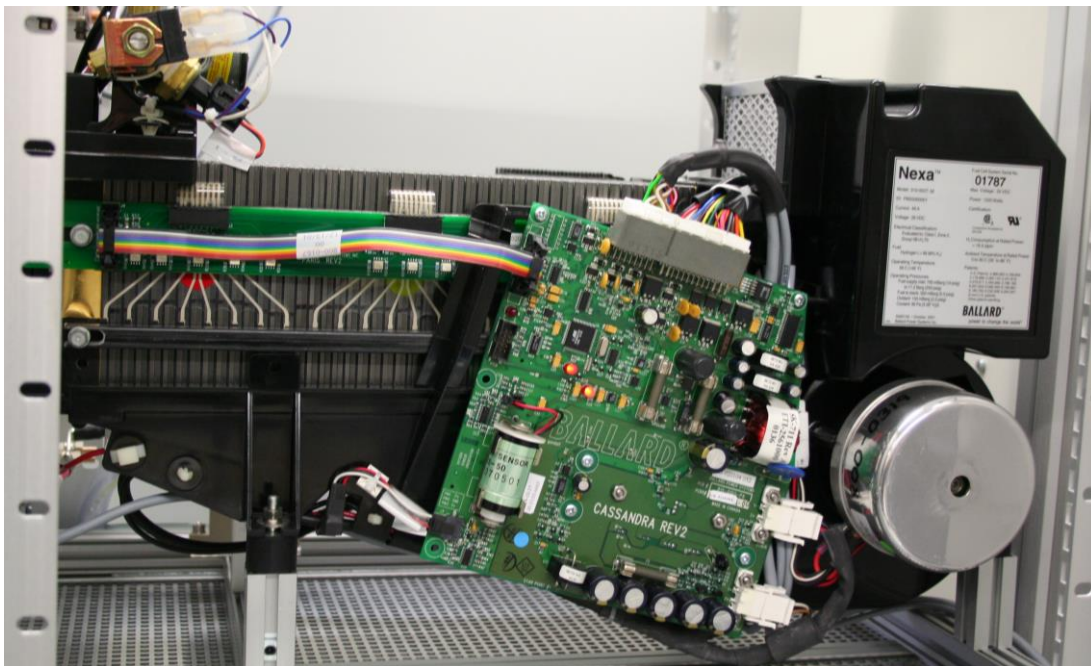


Abb. 1: PEFC-Stack von Ballard mit 1,2 kW Nominalleistung

Das Demonstrationssystem erlaubt die Einstellung verschiedener Betriebsweisen. Neben dem Hybridbetrieb von Batterie und BSZ kann das Betriebsverhalten der beiden Komponenten auch im Einzelbetrieb studiert werden. Hierzu lässt sich die elektrische Verschaltung über externen Kabelanschlüssen modifizieren. Die standardmäßige elektrische Verschaltung für den Hybridbetrieb ist in Abb. 2 dargestellt. Die elektrische Last kann durch ein integriertes Lastmodul simuliert und verändert werden.

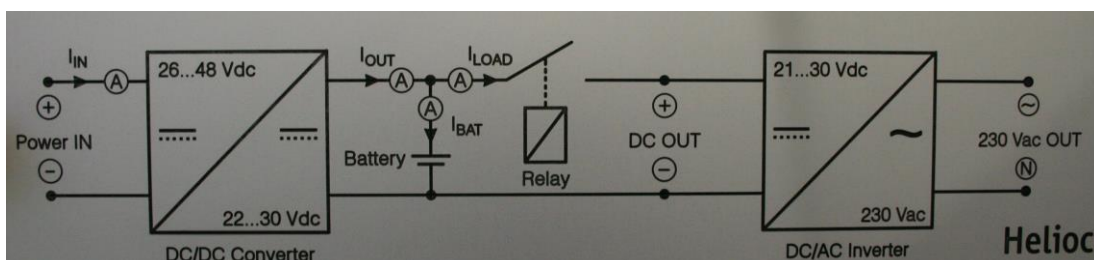
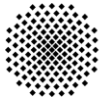


Abb. 2: Standardmäßige Verschaltung des Hybridsystems (,Power IN' entspricht dem BSZ-Stack)



Grundlagen

Brennstoffzellen

Die im Demonstrationssystem integrierte BSZ ist eine Polymer-Elektrolyt-BSZ (PEFC). Die PEFC wird bei relativ niedrigen Temperaturen von unter 100 °C betrieben. Die aktuelle Forschung beschäftigt sich mit der Anhebung der Betriebstemperatur (< 200°C) um die Degeneration des Katalysators zu reduzieren und das Water-Management zu optimieren.

In Abb. 3 (links) ist der schematische Aufbau einer einzelnen BSZ im Querschnitt dargestellt. Der Grundaufbau aller BSZ ist identisch und entspricht dem aller galvanischen Elemente, einschließlich Batterien. Auf Seite der Anode dissoziiert das Brenngas (H_2) an der Elektrode. Zur Beschleunigung dieses Vorgangs ist die Elektrode mit einem Katalysator versehen. Die Membran (allg. Elektrolyt) erlaubt die Diffusion der Ionen (H^+) nicht aber der Elektronen und der Gase. Hieraus resultiert das elektrische Potenzial der BSZ welches eine äußere Last versorgen kann. Auf Seite der Kathode erfolgt schließlich die Reaktion der Brenngas-Ionen mit dem Sauerstoff und den über die äußere Last geführten Elektronen. Das dabei anfallende Reaktionsprodukt (Wasser) dient einerseits der Befeuchtung der Membran während überschüssiges Wasser abtransportiert werden muss (Water Management). Üblicherweise werden mehrere BSZ in einem sogenannten BSZ-Stack zusammenschaltet, siehe Abb. 3 (rechts.)

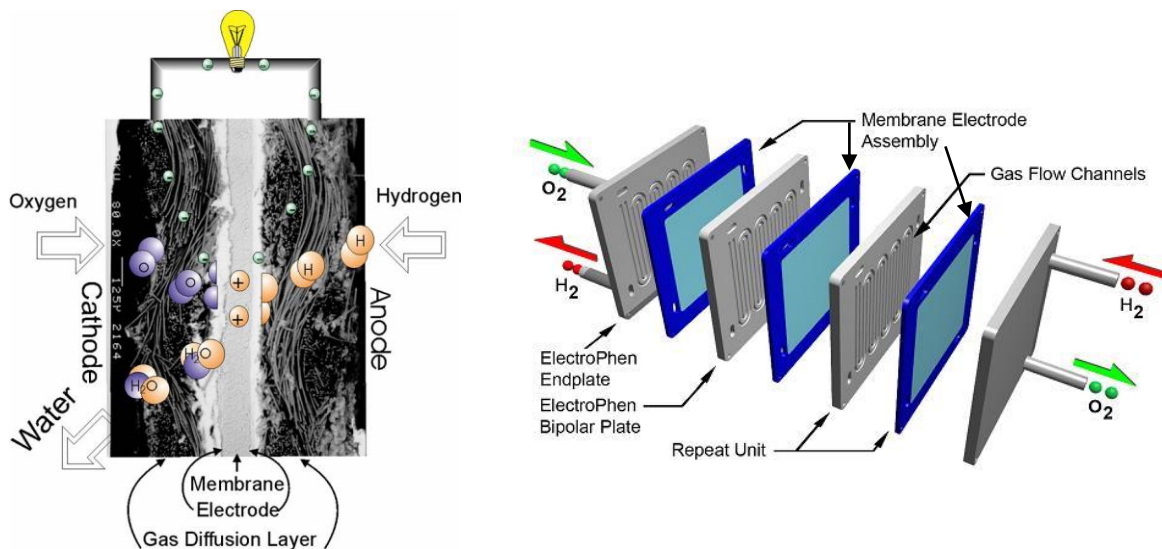
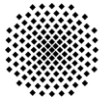


Abb. 3: Schematischer Aufbau einer BSZ (links) sowie Verschaltung in einem BSZ-Stack (rechts) [1]

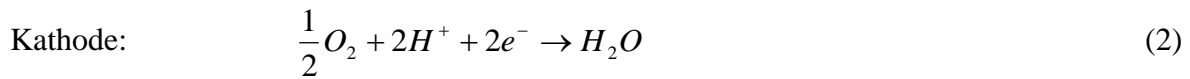
Die Komponenten einer PEFC und die am häufigsten eingesetzten Materialien sowie deren Aufgaben und Anforderungen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Komponenten einer PEFC und deren Materialien, Aufgaben und Anforderungen [2]

Komponente	Material	Aufgaben	Anforderungen
Bipolarplatte	Graphit	Abdichten der Zelle nach Außen	gasdicht
	Metall	Stromabnehmer	elektrisch leitfähig
		Festigkeit/Stabilisierung	mechanisch stabil
Gasdiffusions-schicht	beschichtetes Kohlegewebe	elektrische Kontaktierung	elektrisch leitfähig
	Kohlepapier (z. B. Toray)	gleichmäßige Verteilung der Gase	hydrophob
	Metall	Wasserhaushalt	porös
Elektroden	Katalysator und Additive (Pt, C, PTFE, Ionomer)	chemische Reaktionszone	katalytisch, porös, Leitfähigkeit
Membran (Elektrolyt)	Ionomer (z.B. Nafion)	Trennung Elektrodenräume	gasdicht
		Ionenleitung	Ionenleitend



Die (Teil-)Reaktionsgleichungen einer Wasserstoff-Sauerstoff-BSZ lauten:



Die maximal erreichbare elektrische Leerlaufspannung einer solchen einzelnen BSZ lässt sich nach der Nernst-Gleichung bestimmen:

$$E = E_{rev} + \left(\frac{R \cdot T}{2 \cdot F}\right) \ln \left[\frac{p_{H_2}}{p_{O_2}}\right] + \left(\frac{R \cdot T}{2 \cdot F}\right) \ln \left[\frac{p_{o_2}^{0,5}}{p_0^{0,5}}\right] \quad (4)$$

Die Auswertung für Normalbedingungen ergibt eine maximale Leerlaufspannung von:

$$E_0 = 1,229 \text{ V}$$

In realen Systemen werden jedoch nur maximale Leerlaufspannungen von rund 1 V erreicht. Ursächlich für die Reduktion gegenüber dem theoretischen Wert sind u.a. Verluste an Brenngas durch teilweise Diffusion durch die nicht-ideale Membran (Misch-Potenzial-Bildung).

Der Leerlauffall stellt nur den Grenzfall unendlich großer Last und verschwindend kleinem Stromfluss dar. Bei Anlegen einer realen Last mit begrenztem elektrischem Widerstand kommt es jedoch zur Abnahme der Spannung bei Zunahme des Stroms. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Strom bzw. Stromdichte charakterisiert die BSZ und wird als Polarisationskurve, oder auch U-I/j-Kennlinie bezeichnet. Ein typischer Spannungs-Verlauf einer BSZ über der Stromdichte ist in Abb. 4 (blaue Kurve) dargestellt. Die Stromdichte errechnet sich als Quotient aus Stromstärke und der Elektrodenfläche der BSZ. Zur besseren Vergleichbarkeit von BSZ erfolgt die Auftragung der Spannung über der Stromdichte, bei BSZ-Stacks hingegen über der Stromstärke, da hier das Gesamtleistungsverhalten im Vordergrund steht. Aus Abb. 4 (rote Kurve) geht der Verlauf der Leistung hervor.

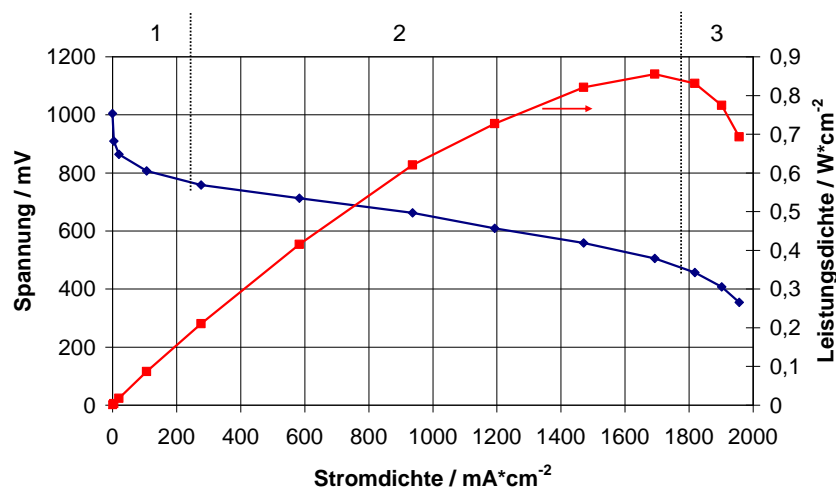
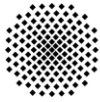


Abb. 4: Polarisationskurve bzw. U-j-Kennlinie einer H₂/O₂-PEFC

Die U-j-Kennlinie kann allgemein in drei Bereiche eingeteilt werden. In jedem Bereich dominiert ein anderer, limitierender Mechanismus. Im 1. Bereich dominieren Aktivierungsverluste. Die nicht-linearen Aktivierungsverluste resultieren zum einen aus der Gasdiffusion von H₂ durch die nicht-ideale Membran (Misch-Potenzial-Bildung). Zum anderen erreicht der Katalysator erst ab einer gewissen Stromstärke seine volle Wirkung.



Im 2. Bereich dominieren Ohm'sche Verluste aus den elektrischen Kontakt- und Durchtrittswiderständen (innere Widerstände) der BSZ. Diese limitieren sowohl die Elektronen- als auch die Ionenleitung in der Zelle. Die Ionenleitung wird bei PEFC wesentlich durch das Water-Management bestimmt. Aktuelle Membranen gewährleisten nur bei ausreichender Befeuchtung eine gute Ionenleitung. Allerdings reduziert ein steigender Wasseranteil die Gaszufuhr bzw. verhindert diese im Grenzfall vollständig. Folglich existiert ein Optimum für die Befeuchtung der PEFC.

Der 3. Bereich ist schließlich durch die Diffusionslimitierung der BSZ charakterisiert. In diesem Bereich reicht der Betriebsdruck nicht mehr aus um die erforderlichen Gasmengen durch die Gasdiffusionsschicht an die Membran zu transportieren. Der für die jeweilige Stromstärke erforderliche Brenngasstrom für eine einzelne BSZ kann mit Hilfe des Faraday-Gesetzes bestimmt werden:

$$Q = \frac{m}{M} \cdot z \cdot F = I \cdot t \quad (5)$$

Der erforderliche Gasstrom an Oxidationsmittel (z.B. Sauerstoff) errechnet sich dann anhand von Gl. (3). Übersteigt der theoretisch erforderliche Gasstrom an Brenngas den realisierbaren Gasstrom, kommt es zu einem starken Leistungsabfall. Durch Erhöhung des Betriebsdruckes oder Umgestaltung der BSZ-Geometrie (bspw. dünnere Gasdiffusionsschicht, Modifikation der Kanalstruktur der Bipolarplatten) kann der Gasstrom gesteigert und so die Diffusionslimitierung zu höheren Stromstärken verschoben werden.

Aus der praktischen Untersuchung von BSZ ergibt sich, dass für eine PEFC deutlich höhere Leistungen erzielt werden können, wenn die Gasströme höher als die gemäß Gl. (5) berechneten Werte sind (überstöchiometrischer Betrieb). Üblicherweise wird für das Brenngas der 1,5-fache Gasstrom und für das Oxidationsmittel der 2-fache Gasstrom angesetzt.

Darüber hinaus wird der in diesem Praktikumsversuch untersuchte PEFC-Stack anodenseitig im sogenannten Dead-End-Betrieb eingesetzt. Das bedeutet, dass es auf der Anodenseite nur eine Gaszufuhr, jedoch keinen Abgasstrang gibt. Durch diese Maßnahme lässt sich der Umsatz des Brenngases maximieren, da so der gesamte zugeführte Wasserstoff verbraucht werden muss. Allerdings erschwert diese Betriebsweise das Water-Management, da anodenseitig kein Abtransport des anfallenden Wassers möglich ist. Gelöst wird dieses Problem durch regelmäßiges, kurzzeitiges Unterbrechen des Betriebs und Spülen (Lüften mit Luftstrom) der Anodenseite. Auf der Kathodenseite wird Umgebungsluft als Oxidationsmittel verwendet.

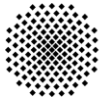
Neben der Polarisations- und Leistungskennlinie stellt der Wirkungsgrad eine wichtige Kenngröße zur Beurteilung von Energiewandlern dar. In der Literatur finden sich viele Ansätze die Effizienz einer BSZ zu beurteilen. Der theoretisch maximal erzielbare Wirkungsgrad bestimmt sich mit der freien Enthalpie und der Enthalpie der chemischen Reaktion gemäß:

$$\eta_{ideal} = \frac{\Delta G}{\Delta H} \quad (Gl. 6)$$

Unter Standardbedingungen ergibt sich damit für die PEFC ein maximaler Wirkungsgrad von 83 %. In der Praxis wird der reale Wirkungsgrad jedoch aus der abgegriffenen elektrischen Leistung und der zugeführten chemischen Energie bestimmt:

$$\eta_{BSZ} = \frac{P_{el}}{H_U \cdot \dot{V}_{H_2}} \quad (Gl. 7)$$

Unter optimalen Betriebsbedingungen lassen sich in der Praxis maximale Wirkungsgrade von 50 % für die einzelne BSZ erzielen.



Batterien

Wie in der Einleitung bereits erwähnt liegt der Fokus dieses Praktikums auf dem Studium des Betriebsverhaltens der BSZ bzw. dem Verhalten des Hybridsystems. Aus diesem Grund werden der Aufbau und die Funktionsweise von Batterien bzw. Akkumulatoren hier nicht dargestellt. Der Aufbau und die Funktionsweise sind jedoch ähnlich zu dem der BSZ und entsprechen im Allgemeinen dem der galvanischen Zelle.

Die wesentlichen Unterschiede zwischen Batterie und BSZ bestehen in zwei Punkten. Zum einen sind die chemischen Brennstoffe anstelle einer lokalen Membran durch einen verteilten Elektrolyt getrennt. Zum anderen werden die (flüssig/festen) Brennstoffe nicht von außen zugeführt sondern sind in begrenzter Kapazität in der Batterie integriert. Aus letzterem ergibt sich ein wesentlicher Unterschied im Betriebsverhalten von Batterien gegenüber BSZ. Während ein Betriebspunkt bei der BSZ zeitunabhängig gehalten werden kann, kommt es bei der Batterie aufgrund des Verbrauchs und der damit einhergehenden Abnahme an chemischen Brennstoffen bzw. Potenzial in der Batterie zu einer Verringerung der elektrischen Spannung mit der Zeit (Entladung).

In Abb. 5 sind beispielhaft einige Entladekurven (Batteriespannung über der Zeit) dargestellt. Die verschiedenen Kurven ergeben sich für unterschiedliche Entladeströme. Je höher der Entladestrom ist, desto schneller fällt die Batteriespannung ab. Statt des Entladestroms wird jedoch üblicherweise der sogenannte C-Koeffizient für jede Entladekurve angegeben. Der C-Koeffizient ist definiert durch den Quotient aus Entladestrom (A) und Batteriekapazität (Ah). Der C-Wert entspricht folglich dem Kehrwert der Entladedauer. Die meisten tragbaren Batterien sind für einen C-Wert von 1 h^{-1} ausgelegt. [3].

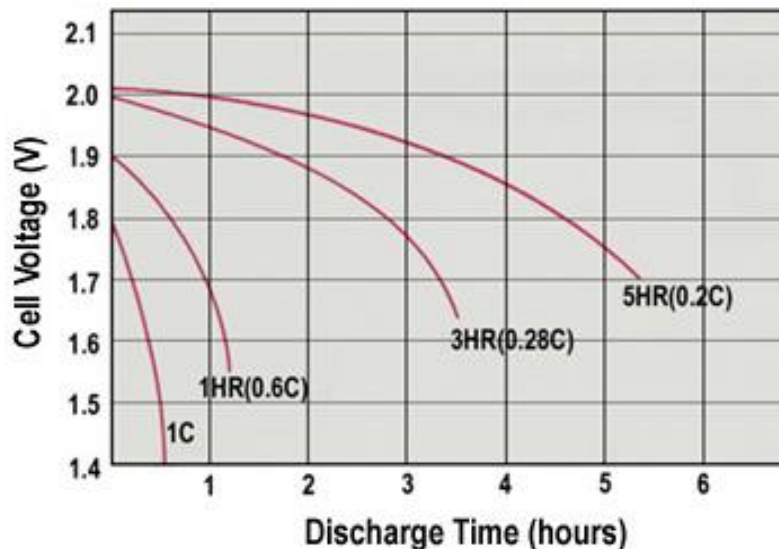
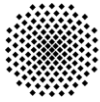


Abb. 5: Entladekurve Batterie unter verschiedenen Belastungen [3]

In diesem Praktikumsversuch werden zwei identische Blei-Akkus mit einer Kapazität von jeweils 18 Ah eingesetzt. Die Nennspannung liegt jeweils bei 12 V, im Betrieb werden die Batterien allerdings bis zu einem Maximum von 15 V geladen.



Versuchsdurchführung

Das Ziel der Versuche ist das Studium des stationären Betriebsverhaltens und die Bestimmung der U-I-Kennlinien der Batterie und des BSZ-Stacks im Einzelbetrieb sowie im Hybridbetrieb. Die Versuche sollen die Vorteile des Hybridbetriebs aufzeigen.

Vorbereitung:

- Starten Sie das Demonstrationssystem über das Power-Management-Modul (PMM) (Stromzufuhr anschalten, Gashahn öffnen, Hauptschalter betätigen).
- Starten Sie den PC zur Bedienung und öffnen Sie die Steuersoftware.
- Verbinden Sie den PC mit dem Demonstrationssystem und starten Sie die BSZ.
- Prüfen Sie den korrekten Betrieb anhand der Messwerte und machen Sie sich mit der Steuersoftware vertraut (dynamische Laststeuerung, verschiedene Ansichtsfenster, Datenaufzeichnung etc.).

Versuch 1: Stationärer Einzelbetrieb der Batterie

- Nehmen Sie die Einstellungen für die Be- und Entladung der Batterie vor. (minimal zulässige Batteriespannung, maximal zulässiger Ladestrom etc.)
- Stellen Sie den Einzelbetrieb der Batterie ein, indem Sie die BSZ manuell über das PMM ausschalten.
- Stellen Sie über den PC einen konstanten Laststrom von 25 A ein.
- Zeichnen Sie die Messdaten für 5 Minuten auf.
- Erläutern Sie weshalb die BSZ nach einer gewissen Zeit automatisch aktiviert wird.

Versuch 2: U-I-Kennlinie der Batterie

- Stellen Sie den Einzelbetrieb der Batterie mit einem initialen Laststrom von 0 A ein.
- Zeichnen Sie die Messdaten auf, während Sie den Laststrom jede Minute in den Schritten 10 A, 25 A, 40 A, 50 A erhöhen.
- Stellen Sie die U-I-Kennlinie in einem Excel-Diagramm dar und diskutieren Sie diese.

Versuch 3: Stationärer Einzelbetrieb der BSZ

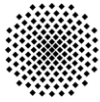
- Modifizieren Sie die Verkabelung am Demonstrationssystem, sodass die BSZ direkt mit dem Lastmodul verbunden ist.
- Führen Sie die Messung wie in Versuch 1 beschrieben durch.
- Diskutieren Sie das Betriebsverhalten im Vergleich zum Einzelbetrieb der Batterie.

Versuch 4: U-I-Kennlinie der BSZ

- Führen Sie die Messung und Auswertung wie in Versuch 2 beschrieben durch.

Versuch 5: U-I-Kennlinie des Batterie-BSZ-Hybridsystems

- Stellen Sie die ursprüngliche Verkabelung für den Hybridbetrieb ein.
- Führen Sie die Messungen und Auswertung wie in Versuch 2 beschrieben durch.



Schriftliche Auswertung

**Die schriftliche Auswertung ist erforderlich bei Belegung als SF-Praktikum.
Abgabe der schriftlichen Auswertung spätestens 1 Monat nach dem Praktikumstermin!**

A) Beschreiben Sie Ziel des Praktikums und Versuchsaufbau in eigenen Worten (1 Seite).

Versuch 1: Stationärer Einzelbetrieb der Batterie

1.1 Stellen Sie die zeitlichen Verläufe (min) der Größen Stromstärke (A) und Spannung (V) der elektrischen Last sowie H₂-Durchfluss grafisch dar und beschreiben sie diese knapp.

1.2 Zu welchem Zeitpunkt wurde die BSZ automatisch zugeschaltet? Woran ist dieser Umstand zu erkennen?

Versuch 2: U-I-Kennlinie der Batterie

2.1 Stellen Sie die zeitlichen Verläufe (min) der Größen Stromstärke (A) und Spannung (V) der elektrischen Last grafisch dar und beschreiben sie diese knapp.

2.2 Erstellen Sie die U-I-Kennlinie und diskutieren Sie diese.

Versuch 3: Stationärer Einzelbetrieb der BSZ

3.1 Stellen Sie die zeitlichen Verläufe (min) der Größen Stromstärke (A) und Spannung (V) der elektrischen Last sowie H₂-Durchfluss grafisch dar und beschreiben sie diese knapp.

3.2 Welche Unterschiede ergeben sich für den stationären Einzelbetrieb von Batterie und BSZ? Was ist die Ursache für diese Unterschiede?

3.3 Stellen Sie den zeitlichen Verlauf (min) der Stacktemperatur grafisch dar. Wie und weshalb ändert sich die Stacktemperatur mit zunehmender Belastung?

Versuch 4: U-I-Kennlinie der BSZ

4.1 Stellen Sie die zeitlichen Verläufe (min) der Größen Stromstärke und Spannung (V) der elektrischen Last sowie H₂-Durchfluß grafisch dar und beschreiben sie diese knapp.

4.2 Erstellen Sie die U-I-Kennlinie und diskutieren Sie diese. Wie und weshalb unterscheiden sich die U-I-Kennlinien von Batterie und BSZ?

4.3 Leiten Sie die Bestimmungsgleichung für den H₂-Durchflusses unter Normalbedingungen her und bestimmen Sie diesen für die 5 Betriebspunkte (Stack: 46 BSZn, Fläche: 100cm²). Vergleichen Sie den berechneten H₂-Durchfluss mit dem gemessenen H₂-Durchfluss und diskutieren Sie eventuell vorhandene Unterschiede.

4.4 Erstellen Sie den Wirkungsgradverlauf des Stacks über dem Laststrom. Wie und weshalb ändert sich der Wirkungsgrad des Stacks? Existiert ein optimaler Betriebspunkt?

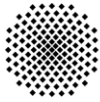
Versuch 5: U-I-Kennlinie des Batterie-BSZ-Hybridsystems

5.1 Stellen Sie die zeitlichen Verläufe (min) der Größen Stromstärke und Spannung (V) der el. Last, den Batteriestrom (A) und den H₂-Durchfluß grafisch dar und beschreiben sie diese.

5.2 Erstellen Sie die U-I-Kennlinie und diskutieren Sie diese.

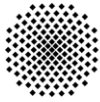
B) Fassen Sie die wesentlichen, allg. Vorteile des Batterie-BSZ-Hybridbetriebs zusammen.

C) Welche spezifischen Gründe sprechen für den Einsatz von Batterie-BSZ-Hybridssystemen in der Automobilindustrie bzw. für stationäre Anwendungen?



Formelzeichen, Konstanten und Abkürzungen

e^-	Elektron	
H_2	Wasserstoff	
H^+	Wasserstoffion / Proton	
H_2O	Wasser	
O_2	Sauerstoff	
C	C-Koeffizient (Entladungsfaktor) [-]	
E	Potential / Spannung [mV]	
H_u	unterer Heizwert [MJ/kg]	
I	Stromstärke [A]	
j	Stromdichte [A/cm ²]	
M	molare Masse [g/mol]	
m	Masse [kg]	
P_{el}	elektrische Leistung [W]	
p	Druck [MPa]	
Q	Ladung [C]	
T	Temperatur [K]	
t	Zeit [s]	
\dot{V}	Durchfluss [nl/min]	
z	Elektronenzahl (der Reaktion) [-]	
ΔG	freie Reaktionsenthalpie / Gibb'sche Enthalpie [J/mol]	
ΔH	Reaktionsenthalpie [J/mol]	
F	Faraday-Konstante	($F= 9,6485 \cdot 10^7$ C/kmol)
R	Gaskonstante	($R=8,31441$ J/mol*K)
BSZ	Brennstoffzelle	
nl	Normliter	
PEFC	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle	



Größe Messdatei	Bedeutung	Name in Abb. 2
Date	Datum	
Time	Uhrzeit	
Ambient Temperature	Umgebungstemperatur	
Nexa Oxygen Concentration	Sauerstoffkonzentration	
Nexa Hydrogen Concentration	Wasserstoffkonzentration	
Nexa Hydrogen Pressure	Wasserstoffdruck (Versorgung)	
Nexa Stack Temperature	Stack-Temperatur	
Nexa Stack Voltage	Stack-Spannung	
Nexa Stack Current	Stack-Strom	
Nexa Output Voltage	Eingangsspannung DC/DC-Wandler (vom Stack)	
DCDC Output Voltage	Ausgangsspannung DC/DC-Wandler	
DCDC Output Current	Ausgangsstrom DC/DC-Wandler	I_{out}
EL Voltage	Spannung elektrische Last	
EL Current	Strom elektrische Last	I_{load}
EL Power	Leistung elektrische Last	
H2 Flow	Wasserstoffdurchfluss (-verbrauch)	
DCDC Battery Current	Batteriestrom	I_{Bat}

Quellen

- [1] Wagner, N. *Impedance Spectroscopy in Electrochemical Porous Systems*. in *Electrochemistry Days*. 2006. Erlangen.
- [2] Friedrich, K.A., *Vorlesung Brennstoffzellentechnik*.
- [3] Buchmann, I. *Battery University*. 2008 01.09.2008 [cited; Available from: <http://www.batteryuniversity.com/>].
- [4] Heliocentris, *Bedienungsanleitung Nexa-Lernsystem*. 2008, Heliocentris Energiesysteme GmbH.

Für weitere Informationen zum Thema Brennstoffzelle:

1. Vorlesung „Brennstoffzellentechnik“
Prof. Dr. K. Andreas Friedrich (IES)
2. „Brennstoffzellentechnik“
Peter Kurzweil
ISBN: 3528039655
3. „Fuel Cell Handbook“
U.S. Department of Energy
<http://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/FCHandbook7.pdf>