



(19)
 Bundesrepublik Deutschland
 Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2008 025 966 A1** 2009.12.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2008 025 966.7**

(22) Anmeldetag: **30.05.2008**

(43) Offenlegungstag: **03.12.2009**

(51) Int Cl.⁸: **H01M 8/04** (2006.01)

(71) Anmelder:
elcomax membran es GmbH, 81737 München, DE

(74) Vertreter:
**Grättinger Möhring von Poschinger Patentanwälte
 Partnerschaft, 82319 Starnberg**

(72) Erfinder:
**Haufe, Stefan, Dr., 37083 Göttingen, DE; Metzner,
 Dieter, Dr., 37075 Göttingen, DE; Kial, Suzana, Dr.,
 37073 Göttingen, DE; Reiche, Annette, Dr., 37079
 Göttingen, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Brennstoffzellensystem**

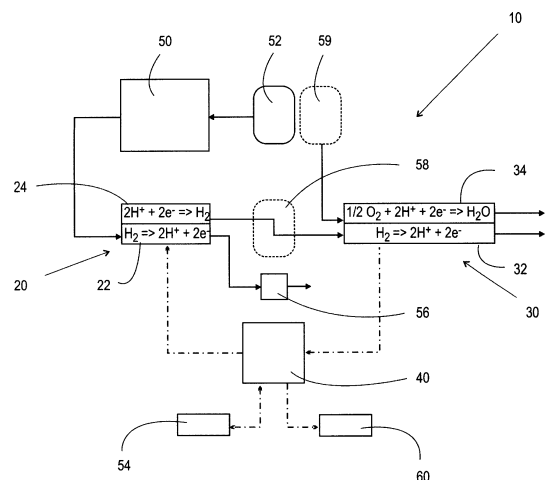
(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf ein Brennstoffzellensystem, umfassend

- eine Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (30), in der ein an einem Brenngaseingang eingeleitetes, wasserstoffhaltiges Brenngas mit einem an einem Oxidanzgaseingang eingeleiteten, sauerstoffhaltigen Oxidanzgas bei Temperaturen unterhalb 100°C katalytisch umsetzbar ist, wobei eine elektrische Leistung auskoppelbar ist,

- eine dem Brenngaseingang vorgeschaltete Reinigungsvorrichtung (20), die ein wasserstoffhaltiges und mit Kohlenmonoxid verunreinigtes Gas zu dem Brenngas aufreinigt, und

- eine Leistungselektronik (40), die die Einleitung von Brenngas in Abhängigkeit von einer Verbraucheranforderung nach elektrischer Leistung regelt.

Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die Reinigungsvorrichtung eine Hochtemperatur-Protonenpumpe (20) ist, in der unter Verbrauch elektrischer Leistung aus einem wasserstoffhaltigen Rohgas bei Temperaturen über 150°C aufgereinigter Wasserstoff gewinnbar ist und an einem Wasserstoffausgang der Protonenpumpe (20), der an den Brenngaseingang der Brennstoffzelle (30) angeschlossen ist, bereitgestellt wird, wobei die Leistungselektronik (40) eine die Wasserstoffgewinnung in der Protonenpumpe steuernde elektrische Stromzufuhr zu der Protonenpumpe (20) in Abhängigkeit von dem Brenngasbedarf der Brennstoffzelle (30) regelt.



Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Brennstoffzellensystem, umfassend

- eine Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle, in der ein an einem Brenngaseingang eingeleitetes, wasserstoffhaltiges Brenngas mit einem an einem Oxidanzgaseingang eingeleiteten, sauerstoffhaltigen Oxidanzgas bei Temperaturen unterhalb 100°C katalytisch umsetzbar ist, wobei eine elektrische Leistung auskoppelbar ist,
- eine dem Brenngaseingang vorgeschaltete Reinigungsvorrichtung, die ein wasserstoffhaltiges und mit Kohlenmonoxid verunreinigtes Gas zu dem Brenngas aufreinigt, und
- eine Leistungselektronik, die die Einleitung von Brenngas in Abhängigkeit von einer Verbraucheranforderung nach elektrischer Leistung regelt.

Stand der Technik

[0002] Derartige Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellensysteme sind allgemein bekannt.

[0003] Unter einer Brennstoffzelle versteht man eine Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Energie aus der Umsetzung von Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser. Diese Reaktion erfolgt katalytisch an einer Membran-Elektroden-Anordnung, kurz MEA, aus einer polymeren ionenleitfähigen, und gasdichten Elektrolytmembran, kurz PEM, und zwei Gasdiffusionselektroden, die an den beiden Seiten der Membran flächig anliegen. Die Gasdiffusionselektroden umfassen üblicherweise in Kontakt zur Elektrolytmembran eine Elektrodenschicht aus einem Elektrokatalysator, welcher auf einem porösen Trägermaterial, üblicherweise Ruß, fein dispergiert ist und eine Gasdiffusionslage aus einem Fasermaterial, üblicherweise einem Graphitvlies, welches die MEA nach außen abschließt. Begast man nun die eine Elektrode, nämlich die als Anode wirksame Elektrode mit einem wasserstoffhaltigen Brenngas und die andere Elektrode, nämlich die als Kathode wirksame Elektrode mit einem sauerstoffhaltigen Gas und verbindet die beiden Elektroden, vorzugsweise über eine Leistungselektronik, wird der Wasserstoff unter Bildung von Protonen und Elektronen oxidiert. Die Protonen durchwandern die Membran, während die Elektronen über den elektrischen Stromkreis zur Kathode fließen. An der Kathode werden die Protonen mit den Elektronen und dem Sauerstoff zu Wasser umgesetzt. Der in dem Stromkreis entstehende elektrische Strom kann zur Speisung angeschlossener Verbraucher benutzt werden.

[0004] Typischerweise werden Brennstoffzellen nicht als Einzelzellen gefertigt, sondern in Form von Zellenstapeln oder Stacks, in denen eine Vielzahl von

MEAs gestapelt und jeweils paarweise durch Bipolarplatten getrennt angeordnet sind. Die Bipolarplatten stellen die elektrisch leitende Verbindung zwischen den MEAs dar und weisen typischerweise in ihren den MEAs zugewandten Plattenflächen offene Kanalsysteme auf, die der Zuleitung von Brenngas bzw. Oxidanzgas bzw. der Ableitung von Produktwasser dienen. Im Rahmen der vorliegenden Anmeldung werden sowohl Einzelzellen als auch Stacks mit dem Oberbegriff "Brennstoffzelle" bezeichnet.

[0005] Man unterscheidet so genannte Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen, die typischerweise bei Temperaturen oberhalb von 150°C arbeiten von so genannten Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen, die üblicherweise bei Temperaturen unterhalb von 100°C arbeiten. Letztere haben bekanntermaßen, bezogen auf den aktuellen Entwicklungsstand, bei gleicher elektrischer Leistung einen deutlich höheren Wirkungsgrad. So liefert beispielsweise eine typische Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle, die bei einer üblichen Stromdichte von etwa 0,5 Ampere pro Quadratcentimeter Zellenfläche betrieben wird, eine mittlere Zellspannung von etwa 0,5 Volt. Eine typische Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle liefert bei Betrieb bei der gleichen Stromdichte hingegen eine mittlere Zellspannung von ca. 0,7 Volt. Die der Zelle entnehmbare elektrische Leistung ist daher bei Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen deutlich höher als bei Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen. Bezüglich der elektrischen Effizienz gilt: Je höher die Zellspannung bei gleichem Strom ist, desto höher ist der elektrische Wirkungsgrad.

[0006] Nachteilig bei Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen ist jedoch ihre hohe Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen des Brenngases, insbesondere mit Kohlenmonoxid, CO. CO bindet an den Katalysator und wirkt so als Katalysatorgift, welches nicht oder nur mit aufwendigen Reinigungsprozessen entfernt werden kann. Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen müssen daher stets mit hochreinem Wasserstoff als Brenngas betrieben werden. Eine übliche Quelle für Wasserstoff sind jedoch sogenannte Reformer, die aus kohlenwasserstoffhaltigen Ausgangssubstanzen, wie beispielsweise Alkohole, Methan, Ethan, Propan, Mineralöl etc. unter Einsatz thermischer Energie Wasserstoff erzeugen. Das entstehende Reformergas oder Reformatgas weist in der Regel CO-Anteile auf, die deutlich über dem von Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzellen tolerierten Maß liegen. Entsprechend ist eine energieintensive und z. T. nur bedingt realisierbare Feinreinigung des Reformatgases, das hier zusammen mit anderen denkbaren, wasserstoff- und CO-haltigen Gasen als Rohgas bezeichnet wird, erforderlich.

[0007] Die WO 2007/012388 A1 offenbart eine katalytisch wirksame Reinigungsvorrichtung für Refor-

matgas, deren Hauptbestandteil eine temperaturbeständige nicht-poröse Polymermembran mit einer Deckschicht aus einem Edelmetall oder einer Edelmetalllegierung ist. Das CO wird an der Edelmetallschicht abgeschieden, die zur Verbesserung der Stabilität auf der Polymermembran geträgert ist. Nachteilig bei dieser Vorrichtung ist die Abhängigkeit des verbleibenden CO-Anteils im Brenngas von dem Brenngas-Volumenstrom. Insbesondere bei Lastwechseln der Brennstoffzelle, die schnelle Änderungen im Volumenstrom nach sich ziehen, kann es zu CO-Spitzen im Brenngas kommen, die den Katalysator der Brennstoffzelle nachhaltig vergiften können.

[0008] Die WO 97/40542 A1 offenbart eine Brennstoffzelle mit integrierter Vorreinigung. Hierzu ist die Anode als Doppelschichtanode ausgebildet, die eine CO-oxidationsselektive Katalysatorschicht auf der der PEM abgewandten Seite sowie eine elektrochemisch aktive Schicht zur Oxidation des Wasserstoff zu Protonen auf der der PEM zugewandten Seite umfasst. Zur Oxidation des CO muss anodenseitig Sauerstoff zugeführt werden. Dabei ist die korrekte Dosierung des Sauerstoffs von wesentlicher Bedeutung. Unterversorgung mit Sauerstoff hat einen zu hohen Restgehalt an CO zur Folge, der den Katalysator der Brennstoffzelle vergiften kann. Eine Überversorgung mit Sauerstoff führt hingegen aufgrund der Oxidationsprozesse zu einer erheblichen Alterung der MEA. Um auch bei Lastwechseln stets die richtige Sauerstoffdosierung zu gewährleisten, muss eine derartige Brennstoffzelle mit sehr empfindlichen Sauerstoffsensoren und einer sehr schnell arbeitenden Regelung für die Sauerstoffzufuhr ausgestattet werden. Dies ist technisch aufwendig, was sich in erheblichen Mehrkosten niederschlägt.

[0009] In Perry K. A.: "Electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature polybenzimidazole (PBI) membrane", Journal of power sources 177 (2008), S. 478–484, ist eine sogenannte Protonenpumpe zur Gewinnung von hochreinem Wasserstoff offenbart. Eine Protonenpumpe ist im Wesentlichen eine elektrolytisch, d. h. nicht galvanisch betriebene Brennstoffzelle. In einer Protonenpumpe wird zwischen den Elektroden der MEAs eine Spannung angelegt. An der Anode zugeführter Wasserstoff wird in Protonen und Elektronen aufgespalten. Die Protonen durchwandern die Membran und werden auf der Kathodenseite mit von der Spannungsquelle gelieferten Elektronen wieder zu molekularem Wasserstoff reduziert. Protonenpumpen arbeiten bei hohen Temperaturen, sodass im Rohgas enthaltendes Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert wird und so nicht als Katalysatorgift wirken kann. Protonenpumpen werden zur Gewinnung von reinem Wasserstoff in großen Maßstäben eingesetzt.

Aufgabenstellung

[0010] Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, gattungsgemäße Brennstoffzellensysteme effizienter und kostengünstiger zu gestalten.

Darlegung der Erfindung

[0011] Diese Aufgabe wird in Verbindung mit den Merkmalen des Oberbegriffs von Anspruch 1 dadurch gelöst, dass die Reinigungsvorrichtung eine Hochtemperatur-Protonenpumpe ist, in der unter Verbrauch elektrischer Leistung aus einem wasserstoffhaltigen Rohgas bei Temperaturen über 150°C aufgereinigter Wasserstoff gewinnbar ist und an einem Wasserstoffausgang der Protonenpumpe, der an den Brenngaseingang der Brennstoffzelle angeschlossen ist, bereitgestellt wird, wobei die Leistungselektronik eine die Wasserstoffgewinnung in der Protonenpumpe steuernde elektrische Stromzufuhr zu der Protonenpumpe in Abhängigkeit von dem Brenngasbedarf der Brennstoffzelle regelt.

[0012] Bevorzugte Ausführungsformen sind Gegenstand der abhängigen Ansprüche.

[0013] Grundgedanke der vorliegenden Erfindung ist es, die zum Betrieb einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle erforderliche Aufreinigung des Rohgases zur Gewinnung von im Wesentlichen reinem Wasserstoff mittels einer als Protonenpumpe betriebenen, zweiten Brennstoffzelle durchzuführen. Dies allein ist jedoch zur Erzielung der erwünschten Vorteile nicht hinreichend. Insbesondere würde ein statischer Betrieb der Protonenpumpe als kontinuierliche Wasserstoffquelle zu einer nicht bedarfsgerechten Versorgung der Brennstoffzelle mit Brenngas führen. Erfindungsgemäß ist daher eine Regelung der Protonenpumpe in Abhängigkeit vom Bedarf der Brennstoffzelle und somit vom Bedarf des Verbrauchers an elektrischer Leistung vorgesehen. So entfällt unter anderem die Notwendigkeit eines großen Speichertanks für aufgereinigten Wasserstoff, was insbesondere bei mobilen Anwendungen zu einer erhöhten Sicherheit des Systems führt. Dies schließt jedoch nicht aus, dass, wie bei einer bevorzugten Ausführungsform vorgesehen, ein vergleichsweise kleiner Puffertank für aufgereinigten Wasserstoff zwischen dem Wasserstoffausgang der Protonenpumpe und dem Brenngaseingang der Brennstoffzelle angeordnet sein kann. Es hat sich herausgestellt, dass bei geeigneter relativer Dimensionierung der Protonenpumpe und der Brennstoffzelle das erfindungsgemäße kombinierte System trotz des Energiebedarfs der Protonenpumpe einen deutlich höheren Wirkungsgrad aufweist als eine bekannte Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle vergleichbarer Dimension.

[0014] Das erfindungsgemäße System hat somit gegenüber bekannten Hochtemperatursystemen den

Vorteil eines höheren Wirkungsgrades und gegenüber bekannten Niedertemperatursystemen den Vorteil der einfacheren Konstruktion und höheren Flexibilität.

[0015] Bevorzugt ist an die Leistungselektronik ein elektrischer Energiespeicher angeschlossen, aus dem die Leistungselektronik vor dem Start der Brennstoffzelle den elektrischen Energiebedarf der Protonenpumpe deckt. Während des Betriebs der Brennstoffzelle kann die Protonenpumpe mit elektrischer Energie gespeist werden, die aus der Brennstoffzelle stammt und über den aktuellen Bedarf eines angeschlossenen Verbrauchers hinaus produziert wird. Dies ist jedoch vor dem Start der Brennstoffzelle nicht möglich. Gleichwohl benötigt die Brennstoffzelle für ihren Start aufgereinigten Wasserstoff. Will man die Notwendigkeit eines eigenen Wasserstofftanks für die Startphase der Brennstoffzelle vermeiden, kann bereits der zum Start erforderliche Wasserstoff aus der Protonenpumpe bezogen werden, wenn diese aus einer von der Brennstoffzelle im Wesentlichen unabhängigen elektrischen Energiequelle gespeist wird. Eine solche Energiequelle stellt der bevorzugt vorgesehene Energiespeicher dar.

[0016] Bei einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, dass die Leistungselektronik den Energiespeicher nach dem Start der Brennstoffzelle mit von der Brennstoffzelle erzeugter elektrischer Leistung auflädt, d. h. die beim Start verbrauchte Energie aus dem Energiespeicher wird bei Betrieb der Brennstoffzelle wieder aufgefüllt. Hierzu wird der Energiespeicher, der z. B. als Akkumulator ausgebildet sein kann, von der Leistungselektronik als zusätzlicher Verbraucher behandelt, sodass die Brennstoffzelle zur Lieferung einer entsprechenden Überschussenergie angesteuert wird.

[0017] Brennstoffzelle und Protonenpumpe können von ihrem Grundaufbau sehr ähnlich gestaltet sein. Insbesondere kann vorgesehen sein, dass die Brennstoffzelle bzw. die Protonenpumpe jeweils einen Stapel von Einzelzellen umfassen, die jeweils eine aus einer katalysatorbeschichteten PEM und beidseitig auf die PEM aufgebrachten Gasdiffusionselektroden aufgebaute MEA aufweisen, wobei die einzelnen MEAs des Stapels durch Bipolarplatten paarweise voneinander getrennt sind und die Bipolarplatten beidseitig Kanalsysteme aufweisen. Im Fall der Brennstoffzelle dienen die Kanalsysteme zur anodenseitigen Zufuhr von Brenngas und zur kathodenseitigen Zufuhr von Oxidanzgas. Im Fall der Protonenpumpe dienen die Kanalsysteme zur anodenseitigen Zufuhr von Rohgas und zur kathodenseitigen Abfuhr von gereinigtem Wasserstoff.

[0018] Wie erwähnt richtet sich die Stromzufuhr zur Protonenpumpe und damit deren Wasserstoffproduktion (der erzeugte Wasserstoffstrom ist im Wesentli-

chen proportional zur Stromzufuhr) nach dem Brenngasbedarf der Brennstoffzelle bzw. dem Strombedarf der Verbraucher. Bevorzugt erfolgt diese bedarfsgerechte Regelung so, dass der aufgereinigte Wasserstoff mit einem vorgegebenen Überdruck an dem Brenngaseingang der Brennstoffzelle anliegt. Hierdurch entfällt jegliche Notwendigkeit einer Gaspumpe. Auch ist das System gegen versehentliches Ansaugen von Abgasen geschützt. Zudem wird hierdurch die Toleranz des Systems erhöht. Bei plötzlichen Lastwechseln kann es nämlich vorkommen, dass die Leistungselektronik nicht vollkommen simultan folgen kann. Steht das Brenngas jedoch mit Überdruck am Brenngaseingang an, führt eine kurze Verzögerung der Stromnachführung nur zu einer leichten Fluktuation des Überdrucks um seinen Sollwert, die sich nicht in einer wesentlichen Fluktuation des Brenngasstroms oder gar der in der Brennstoffzelle erzeugten elektrischen Leistung niederschlägt. Zu einer weiteren Erhöhung der Toleranz kann der zuvor bereits erwähnte Zwischenspeicher für aufgereinigten Wasserstoff sorgen.

[0019] Bei einer Weiterbildung des erfindungsgemäßen Systems ist vorgesehen, dass die Protonenpumpe einen Rohgaseingang aufweist, der an einen Ausgang eines Reformers angeschlossen ist, der unter Einsatz thermischer Energie aus einer kohlenwasserstoffhaltigen Ausgangssubstanz das wasserstoffhaltige Rohgas erzeugt. Ein solches System ist insbesondere für mobile Anlagen und dynamische Lastprofile besonders geeignet, da der Ausgangs-Energieträger, beispielsweise Mineralöl, in einer sehr sicheren und energiedichten, d. h. volumengünstigen Form mitgeführt werden kann. Die Erzeugung des Brenngases erfolgt dann stufenweise, wobei in dem Reformer mit bekannten Techniken ein wasserstoffhaltiges Brenngas erzeugt wird, das jedoch üblicherweise noch eine hohe CO-Kontamination aufweist. Die Reinigung des Rohgases erfolgt dann in der Protonenpumpe, die den im Wesentlichen reinen Wasserstoff für die im Hinblick auf den Wirkungsgrad sehr günstige Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle liefert.

[0020] Weitere Merkmale und Vorteile ergeben sich aus der nachfolgenden, speziellen Beschreibung und den Zeichnungen.

Kurzbeschreibung der Zeichnungen

[0021] Es zeigen:

[0022] [Fig. 1](#): ein schematisches Blockdiagramm eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems

[0023] [Fig. 2](#): eine Schar von Strom/Spannungs-Kurven einer Protonenpumpe bei unterschiedlichen Rohgas-Zusammensetzungen

[0024] [Fig. 3](#): Strom/Spannungs-Kurven einer typischen Hochtemperatur- und einer typischen Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle

Ausführliche Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen

[0025] [Fig. 1](#) zeigt ein schematisches Blockdiagramm eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellensystems **10**. Kern des Systems sind eine Protonenpumpe **20**, eine Brennstoffzelle **30** und eine Leistungselektronik **40**. Die Protonenpumpe **20** ist der Anschaulichkeit halber nur durch eine Anode **22** und eine Kathode **24** dargestellt. Eine realistische Ausbildung der Protonenpumpe **20** als Hochtemperatur-PEM-Stapel soll weiter unten detailliert beschrieben werden.

[0026] Gleichermaßen ist die Brennstoffzelle **30** ebenfalls nur durch eine Anode **32** und eine Kathode **34** dargestellt. Eine realistische Ausführungsform der Brennstoffzelle **30** als Niedertemperatur-PEM-Stapel soll weiter unten detailliert beschrieben werden. Der Anode **22** der Protonenpumpe **20** ist ein Reformier **50** vorgeschaltet, dem aus einem geeigneten Reservoir, beispielsweise einem Tank **52**, eine kohlenwasserstoffhaltige Substanz zugeführt wird. Bei der kohlenwasserstoffhaltigen Substanz kann es sich z. B. Alkohole, wie etwa Methanol oder Ethanol, um Gas, wie beispielsweise Methan, Ethan, Propan, Butan, Gemische davon, Erdgas etc., oder um Flüssigkeiten, wie beispielsweise Diesel, Kerosin etc. handeln. In den Reformier **50**, der optional eine als Shift-Stufe bezeichnete, interne Reinigungsstufe aufweisen kann, wird die kohlenwasserstoffhaltige Ausgangssubstanz in bekannter Weise thermisch in ein wasserstoffreiches Rohgas umgesetzt. Das Rohgas weist neben dem für den Betrieb der Brennstoffzelle **30** erwünschten Wasserstoff auch einen vergleichsweise hohen Anteil an Kontaminationsgasen, insbesondere Kohlenmonoxid auf, der bei der als Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle ausgelegten Brennstoffzelle **30** als Katalysatorgift wirken würde. In der Protonenpumpe **20** anfallendes Restgas, das insbesondere ein wasserstoffarmes Gemisch von Kontaminationsgasen ist, kann als Abgas einer bevorzugt vorgesehenen Nachverbrennungseinheit **56** zugeführt werden, die insbesondere das verbliebene Kohlenmonoxid unter Gewinnung thermischer Energie zu Kohlendioxid oxidiert.

[0027] Das Rohgas wird der Anode **22** der Protonenpumpe **20** zugeführt. Bevorzugt steht das Rohgas an der Anode **22** mit einem geringen Überdruck gegenüber dem Umgebungsdruck an. Von der Leistungselektronik **40** wird die Protonenpumpe **20** mit einem elektrischen Strom versorgt. Solange die Brennstoffzelle **30** nicht in Betrieb ist, kann die benötigte elektrische Energie aus einem bevorzugt angeschlossenen Akkumulator **54** bezogen werden. Je

nach der Stärke des Stromflusses wird in der Anode **22** der Protonenpumpe **20** der in dem Rohgas befindliche Wasserstoffanteil in Protonen und Elektronen oxidiert. Die Protonen durchwandern die Membran der Protonenpumpe und werden an der Kathode **24** mit von der Leistungselektronik **40** gelieferten Elektronen zu molekularem Wasserstoff reduziert. Die einzelnen Teilreaktionen an der Anode **32** und der Kathode **24** der Protonenpumpe **20** sind in [Fig. 1](#) dargestellt. Der entstehende Wasserstoff wird der Anode **32** der Brennstoffzelle **30** zugeführt.

[0028] Da die Regelung des elektrischen Stroms durch die Protonenpumpe **20** von der Leistungselektronik gemäß dem jeweils aktuellen Wasserstoffbedarf der Brennstoffzelle **30** geregelt wird, kann die Gasstromverbindung zwischen der Kathode **24** der Protonenpumpe **20** und der Anode **32** der Brennstoffzelle **30** direkt erfolgen, wobei das Wasserstoffgas an der Anode **32** bevorzugt mit einem geringen Überdruck ansteht. Zur Abfederung von Spitzen, insbesondere bei Lastwechseln der Brennstoffzelle **30** kann jedoch optional ein in [Fig. 1](#) gestrichelt dargestellter Puffertank **58** eingesetzt werden. Der Puffertank kann jedoch aufgrund der bedarfsgerechten Regelung der Protonenpumpe klein ausfallen, was insbesondere bei mobilen Einrichtungen zur Erhöhung der Sicherheit beiträgt.

[0029] In der Brennstoffzelle **30** findet der dem Fachmann bekannte elektrochemische Prozess zur Gewinnung elektrischer Energie statt. Die einzelnen Teilreaktionen an der Anode **32** und der Kathode **34** der Brennstoffzelle **30** sind in [Fig. 1](#) dargestellt. Zur Durchführung der elektrochemischen Reaktion muss die Kathode **34** der Brennstoffzelle **30** mit einem sauerstoffhaltigen Gas versorgt werden. Je nach spezieller Ausführungsform der Brennstoffzelle **30** kann dies herkömmliche, angesaugte und vorzugsweise gefilterte Luft oder ein in einem optionalen Tank **59** bevorratetes Gas, wie beispielsweise reiner Sauerstoff sein. Die Abgase der Brennstoffzelle, insbesondere Wasserdampf, können unter Druck oder drucklos in Dead-End- oder Open-End-Abgasvorrichtungen abgeführt werden.

[0030] Der von der Brennstoffzelle **30** erzeugte elektrische Strom wird der Leistungselektronik **40** zugeführt, die damit bedarfsgerecht angeschlossene Verbraucher **60** speist. Sobald die Brennstoffzelle **30** in Betrieb ist und elektrischen Strom liefert, kann auch der Akkumulator **54** wieder aufgeladen werden, wozu er von der Leistungselektronik **40** im Wesentlichen wie ein zusätzlicher Verbraucher behandelt wird, sodass sein Energiebedarf ebenfalls die bedarfsgemäße Regelung der Protonenpumpe beeinflusst.

[0031] Die Vorteile der Erfindung gegenüber herkömmlichen Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen,

die eine vergleichbare CO-Toleranz aufweisen, wie das erfindungsgemäße System **10** und die im Wesentlichen in dem deutlich höheren Wirkungsgrad liegen, sollen nachfolgend an konkreten Beispielen erläutert werden. Grundlage des Vergleichs der Systeme seien zwei im Wesentlichen baugleiche Brennstoffzellen, die zum einen als Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle bei Temperaturen unter 100°C und zum anderen als Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle bei Temperaturen zwischen 150°C und 200°C betrieben werden. Die Zellen weisen jeweils 60 Einzelzellen mit je 152 Quadratcentimeter Zellenfläche, d. h. katalytisch aktiver Membranfläche auf. Beide Zellen werden bei einer typischen Stromdichte ρ von 0,5 Ampere pro Quadratcentimeter betrieben. Beim Niedertemperaturbetrieb wird diese Stromdichte bei einer mittleren Zellspannung von 0,71 Volt erreicht, woraus eine Gesamtleistung der Brennstoffzelle von 3,2 Kilowatt resultiert. Im Hochtemperaturbetrieb wird hingegen dieselbe Stromdichte bei einer mittleren Zellspannung von 0,51 Volt erreicht, woraus eine Gesamtleistung von lediglich 2,3 Kilowatt resultiert. Diese Verhältnisse sind in [Fig. 2](#) grafisch veranschaulicht, wo der Graph **70** die Strom/Spannungs-Kurve der beschriebenen Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle repräsentiert und der Graph **80** die Strom/Spannungs-Kurve der beschriebenen Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle repräsentiert. Der oben beschriebene Betriebspunkt bei einer Stromdichte von 0,5 Ampere pro Quadratcentimeter Zellenfläche ist in [Fig. 2](#) strichpunktiert dargestellt.

[0032] Für die beiden oben beschriebenen Brennstoffzellen ergibt sich aus dem Faradayschen Gesetz ein Wasserstoffverbrauch von 6,97 Norm-Milliliter pro Minute und Ampere Nml/(min A). Als Norm-Milliliter wird die Menge des Gases bezeichnet, die bei Normbedingungen von 0°C und 1013 Millibar ein Volumen von einem Milliliter einnimmt. Analoges gilt für die weiter unten verwendete Einheit des Normliters (NI). Bei einem geschätzten Brenngasumsatz von 80% ergibt sich für beide Varianten die Erfordernis eines Wasserstoffstroms von 39,7 Normlitern pro Minute (NI/min). Der Vorteil der Hochtemperaturbrennstoffzelle liegt darin, dass dieser Wasserstoffstrom aus im Wesentlichen ungereinigtem Reformatgas bestritten werden kann, wohingegen die Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle im Wesentlichen reinen Wasserstoff benötigt (zum Zwecke der Vereinfachung sei hier der Leistungsverlust der Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle aufgrund des geringeren Wasserstoffanteils und des höheren CO-Anteils im Reformatgas vernachlässigt).

[0033] Berücksichtigt man, dass zur Aufreinigung eines Wasserstoffmoleküls in der Protonenpumpe zwei Elektronen von der Leistungselektronik geliefert werden müssen, lässt sich mit Hilfe der Zustandsgleichung für ideale Gas und der Faradaykonstante, d. h.

dem Produkt aus Elementarladung und Avogadrozahl, leicht berechnen, dass zur Aufreinigung eines Wasserstoff-Gasstroms von 39,7 Normlitern pro Minute ein Strom ca. 5700 Ampere erforderlich ist.

[0034] [Fig. 3](#) zeigt Strom/Spannungs-Kurven realer Protonenpumpen, die sich bei Betrieb mit unterschiedlich zusammengesetzten Rohgasen ergeben. Die durchgezogene Linie (Kreise) repräsentiert das Verhalten bei einem feuchten Reformatgas mit 47,2% Wasserstoff, 38,2% Wasser, 13,2% Kohlendioxid und 1,4% Kohlenmonoxid. Die Steigung der Kurve lässt sich als etwa 0,2 Ohm Quadratcentimeter (Ωcm^2) ablesen. Die gestrichelte Kurve (umgekehrte Dreiecke) repräsentiert das Verhalten bei Reformatgas mit 76,3% Wasserstoff, 21,4% Kohlendioxid und 2,3% Kohlenmonoxid. Die gepunktete Kurve (Quadrate) repräsentiert das Verhalten bei Verwendung eines Reformatgases mit 61,8% Wasserstoff und 38,2% Stickstoff. Die strichpunktierte Kurve (aufrechte Dreiecke) repräsentiert das Verhalten bei Verwendung von 100% Wasserstoff. Im weiteren soll als Beispiel das in der durchgezogenen Kurve (Kreise) repräsentierte feuchte Reformatgas betrachtet werden.

[0035] Bei der Auslegung der Protonenpumpe hat der Fachmann einen für den Einzelfall geeigneten Kompromiss zwischen der Zellenfläche und dem elektrischen Leistungsbedarf des Betriebs zu wählen. Wird die Protonenpumpe beispielsweise bei 0,1 Ampere pro Quadratcentimeter (A/cm^2) betrieben, ergibt sich aus [Fig. 3](#) ein Spannungsabfall von etwa 0,02 Volt. Um die oben genannten 5700 Ampere zu liefern, bedarf es einer Zellfläche von 5,7 Quadratmetern, die beispielsweise durch einen PEM-Stapel von 375 Zellen mit 152 Quadratcentimetern Zellfläche bereitgestellt werden kann. Der resultierende Leistungsbedarf liegt bei ca. 0,114 Kilowatt. Das Gesamtsystem aus Protonenpumpe und Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle würde somit insgesamt ca. 3,1 Kilowatt liefern und läge somit ca. 34% über der von einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle gleicher Dimension lieferbaren Leistung.

[0036] Zur Verringerung der Kosten für die Protonenpumpe kann diese bei geringerer Zellfläche und höherer Stromdichte betrieben werden. Liegt die Stromdichte beispielsweise bei 0,3 Ampere pro Quadratcentimetern wäre eine Gesamtzellfläche von 1,9 Quadratmetern erforderlich, die beispielsweise durch 125 Zellen mit je 152 Quadratcentimetern Zellfläche bereitgestellt werden können. Aus [Fig. 3](#) ergibt sich ein Spannungsabfall von etwa 0,06 Volt, woraus eine insgesamt aufzubringende Leistung von ca. 0,342 Kilowatt resultiert. Das erfindungsgemäße System würde daher insgesamt ca. 2,9 Kilowatt liefern können und würde noch immer etwa 26% effizienter arbeiten als ein herkömmlicher Hochtemperatur-PEM-Stapel.

[0037] Bei einer weiteren Reduzierung der Zellen-

fläche der Protonenpumpe, beispielsweise auf 0,95 Quadratmeter, die beispielsweise in 63 Zellen mit je 152 Quadratzentimetern Zellfläche bereitgestellt werden können, wäre eine Stromdichte von 0,6 Ampere pro Quadratzentimeter erforderlich. Mit dem aus [Fig. 3](#) ablesbaren Spannungsabfall von ca. 0,12 Volt ergibt sich eine insgesamt aufzubringende Leistung von ca. 0,684 Kilowatt. Das erfindungsgemäße System würde unter diesen Umständen insgesamt ca. 2,5 Kilowatt liefern und damit noch immer ca. 9% effizienter arbeiten als eine herkömmliche Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle.

[0038] Natürlich stellen die in der speziellen Beschreibung diskutierten und in den Figuren gezeigten Ausführungsformen nur illustrative Ausführungsbeispiele der vorliegenden Erfindung dar. Dem Fachmann ist im Lichte der hiesigen Offenbarung ein breites Spektrum an Variationsmöglichkeiten anhand gegeben. Insbesondere kann die konkrete Dimensionierung der Brennstoffzelle sowie der Protonenpumpe im Hinblick auf Zellenzahl, Zellengröße und Betriebspunkt an den jeweiligen Einzelfall angepasst werden. Auch können die konkret gewählten Materialien, insbesondere die PEM, das Katalysatormaterial und das Elektrodenmaterial sowie die verwendeten Verfahren zur Herstellung der erforderlichen MEAs wie auch die konkrete Bauweise der Bipolarplatten im Lichte des jeweiligen Einzelfalls angepasst werden. Selbstverständlich ist die Erfindung auch nicht auf die explizit genannten Zusammensetzungen oder Quellen des Rohgases bzw. Reformatgas beschränkt.

Bezugszeichenliste

10	Brennstoffzellensystem
20	Protonenpumpe
22	Anode von 20
24	Kathode von 20
30	Brennstoffzelle
32	Anode von 30
34	Kathode von 30
40	Leistungselektronik
50	Reformer
52	Brennstofftank
54	Akkumulator
56	Nachverbrenner
58	Puffertank
59	Sauerstofftank
60	Verbraucher
70	Stromspannungskurve einer Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle
80	Stromspannungskurve einer Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzelle

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2007/012388 A1 [\[0007\]](#)
- WO 97/40542 A1 [\[0008\]](#)

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Perry K. A.: "Electrochemical hydrogen pumping using a high-temperature polybenzimidazole (PBI) membrane", Journal of power sources 177 (2008), S. 478-484 [\[0009\]](#)

Patentansprüche

1. Brennstoffzellensystem, umfassend
 - eine Niedertemperatur-PEM-Brennstoffzelle (30), in der ein an einem Brenngaseingang eingeleitetes, wasserstoffhaltiges Brenngas mit einem an einem Oxidanzgaseingang eingeleiteten, sauerstoffhaltigen Oxidanzgas bei Temperaturen unterhalb 100°C katalytisch umsetzbar ist, wobei eine elektrische Leistung auskoppelbar ist,
 - eine dem Brenngaseingang vorgeschaltete Reinigungsvorrichtung (20), die ein wasserstoffhaltiges und mit Kohlenmonoxid verunreinigtes Gas zu dem Brenngas aufreinigt, und
 - eine Leistungselektronik (40), die die Einleitung von Brenngas in Abhängigkeit von einer Verbraucheranforderung nach elektrischer Leistung regelt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Reinigungsvorrichtung eine Hochtemperatur-Protonenpumpe (20) ist, in der unter Verbrauch elektrischer Leistung aus einem wasserstoffhaltigen Rohgas bei Temperaturen über 150°C aufgereinigter Wasserstoff gewinnbar ist und an einem Wasserstoffausgang der Protonenpumpe (20), der an den Brenngaseingang der Brennstoffzelle (30) angeschlossen ist, bereitgestellt wird, wobei die Leistungselektronik (40) eine die Wasserstoffgewinnung in der Protonenpumpe steuernde elektrische Stromzufuhr zu der Protonenpumpe (20) in Abhängigkeit von dem Brenngasbedarf der Brennstoffzelle (30) regelt.
2. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein elektrischer Energiespeicher (54) an die Leistungselektronik (40) angeschlossen ist, aus dem die Leistungselektronik (40) vor einem Start der Brennstoffzelle (30) den elektrische Energiebedarf der Protonenpumpe (20) deckt.
3. Brennstoffzellensystem nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Leistungselektronik (40) nach dem Start der Brennstoffzelle (30) den Energiespeicher (54) mit von der Brennstoffzelle (30) erzeugter elektrischer Leistung auflädt.
4. Brennstoffzellensystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Brennstoffzelle (30) einen Stapel von Einzelzellen umfasst, die jeweils eine aus einer katalysatorbeschichteten Polymerelektrolytmembran, PEM, und beidseitig auf die PEM aufgebrachten Gasdiffusions Elektroden aufgebaute Membran-Elektrolyt-Anordnung, MEA, aufweisen, wobei die einzelnen MEAs des Stapels durch Bipolarplatten paarweise voneinander getrennt sind und die Bipolarplatten beidseitig Kanalsysteme zur anodenseitigen Zufuhr von Brenngas und zur katodenseitigen Zufuhr von Oxidanzgas aufweisen.
5. Brennstoffzellensystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

dass die Protonenpumpe (20) einen Stapel von Einzelzellen umfasst, die jeweils eine aus einer katalysatorbeschichteten Polymerelektrolytmembran, PEM, und beidseitig auf die PEM aufgebrachten Gasdiffusions Elektroden aufgebaute Membran-Elektrolyt-Anordnung, MEA, aufweisen, wobei die einzelnen MEAs des Stapels durch Bipolarplatten paarweise voneinander getrennt sind und die Bipolarplatten beidseitig Kanalsysteme zur anodenseitigen Zufuhr von Rohgas und zur katodenseitigen Abfuhr von gereinigtem Wasserstoff aufweisen.

6. Brennstoffzellensystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Regelung der Stromzufuhr zu der Protonenpumpe (20) so erfolgt, dass der aufgereinigte Wasserstoff mit einem vorgegebenen Überdruck an dem Brenngaseingang der Brennstoffzelle anliegt.

7. Brennstoffzellensystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Wasserstoffausgang der Protonenpumpe (20) und dem Brenngaseingang der Brennstoffzelle (30) ein Gasspeicher (58) zur Zwischenspeicherung von aufgereinigtem Wasserstoff angeordnet ist.

8. Brennstoffzellensystem nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Protonenpumpe (20) einen Rohgaseingang aufweist, der an einen Ausgang eines Reformers (50) angeschlossen ist, der unter Einsatz thermischer Energie aus einer kohlenwasserstoffhaltigen Ausgangssubstanz das wasserstoffhaltige Rohgas erzeugt.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

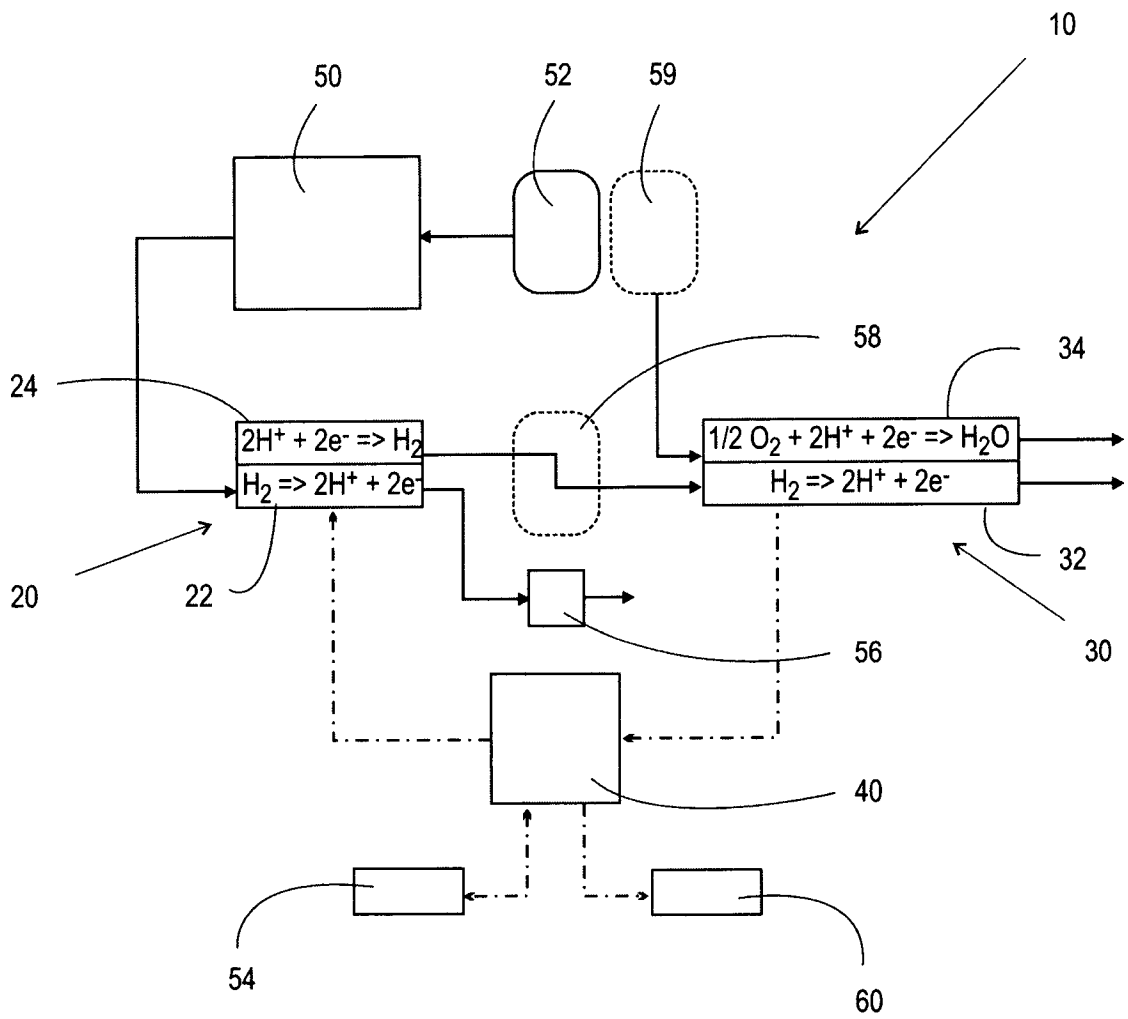


Fig. 1

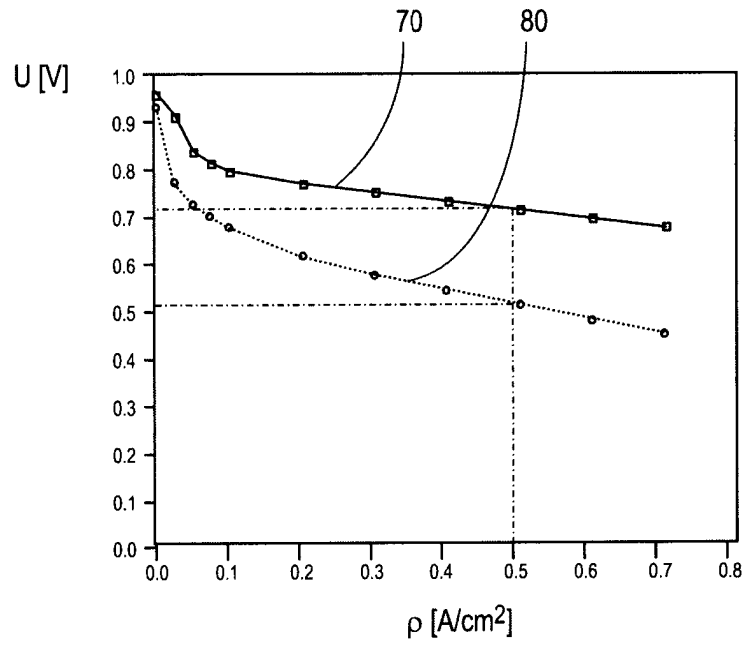


Fig. 2

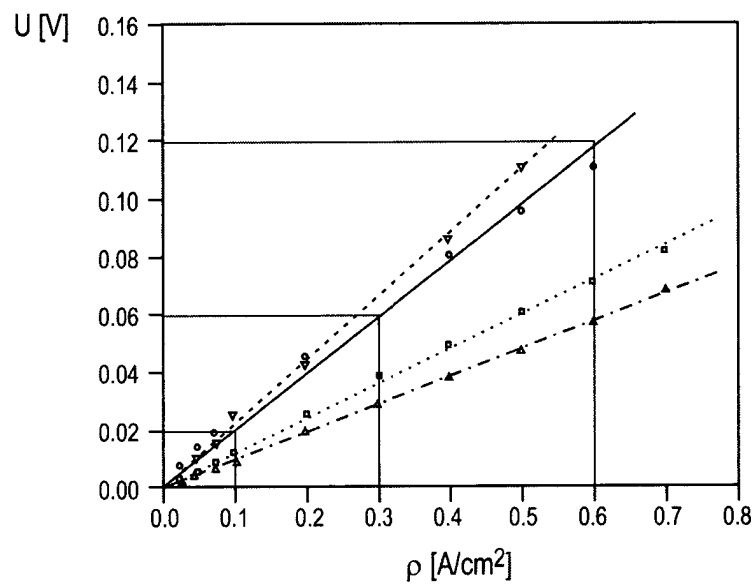


Fig. 3