



# Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung

Statusseminar 12. und 13. März 2007







Forschungszentrum Jülich GmbH  
Projektträger Jülich

# **Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung**

**Statusseminar 12. und 13. März 2007**

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 66

---

ISSN 1433-5522

ISBN 978-3-89336-485-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Die dieser Publikation zugrundeliegenden Arbeiten wurden im Auftrag  
des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) durchgeführt.  
Die Veröffentlichung erfolgt mit Zustimmung des Auftraggebers.  
Die Verantwortung für den Inhalt dieser Veröffentlichung liegt bei den Autoren.

Herausgeber                      Forschungszentrum Jülich GmbH  
und Vertrieb:                    Zentralbibliothek, Verlag  
                                        D-52425 Jülich  
                                        Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
                                        e-mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
                                        Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung:        Horst Baumann, PtJ, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                              Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:                        Forschungszentrum Jülich 2007

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 66

ISSN 1433-5522  
ISBN 978-3-89336-485-5

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

# Inhaltsverzeichnis

|           |                                                                                                                                                                         |            |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1</b>  | <b>Einleitung</b>                                                                                                                                                       | <b>3</b>   |
| <b>2</b>  | <b>FlexNet: Funktionsschichten für flexible, kostengünstige CIGS-Dünnschichtsolarzellen</b>                                                                             | <b>9</b>   |
| <b>3</b>  | <b>NanoVolt: Optische Nanostrukturen für die Photovoltaik</b>                                                                                                           | <b>31</b>  |
| <b>4</b>  | <b>Bandstrukturdesign: Ladungsträgertransport in siliziumbasierten Quantenstrukturen für zukünftige Höchsteffizienz-Solarzellen</b>                                     | <b>41</b>  |
| <b>5</b>  | <b>BiogasCropsNetwork: Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse</b>                                                                                     | <b>55</b>  |
| <b>6</b>  | <b>ReGasNet: Gasaufbereitungstechnologien und -verfahren zur Nutzung regenerativer Gase</b>                                                                             | <b>65</b>  |
| <b>7</b>  | <b>Bioslurry: Synthesegaserzeugung durch Flugstromvergasung von Öl-/Koks-Slurries aus Biomasse - Grundlagen zur Prozessoptimierung</b>                                  | <b>77</b>  |
| <b>8</b>  | <b>InnoMod: Dezentrale regenerative Energieversorgung: Innovative Modellierung und Optimierung</b>                                                                      | <b>89</b>  |
| <b>9</b>  | <b>NetMod: Reduzierte Modelle komplexer elektrischer Netze mit verteilten Energieerzeugungssystemen</b>                                                                 | <b>101</b> |
| <b>10</b> | <b>O2-RedNet: Effiziente Sauerstoffreduktion für die elektrochemische Energieumwandlung</b>                                                                             | <b>115</b> |
| <b>11</b> | <b>ArboPyr: Material- und Verfahrensanalyse zur Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik</b> | <b>121</b> |

|                                                                                                                                                                       |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>12 DryD: Solvensfreie polymere Protonenleiter für den Einsatz als Separatormembranen in Brennstoffzellen oberhalb 100°C</b>                                        | <b>135</b> |
| <b>13 HiPEM: Hochleistungs-Protonentauschermembranen für PEM-Anwendungen auf der Basis sulfonierter Polysulfone</b>                                                   | <b>149</b> |
| <b>14 MikroDMFC: Modellierung, experimentelle Untersuchung und Simulation für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen</b>                                                    | <b>155</b> |
| <b>15 PEMDesign: Modellbasiertes Design von Brennstoffzellen und Brennstoffzellensystemen</b>                                                                         | <b>171</b> |
| <b>16 WindTurb: Windturbulenzen und deren Bedeutung für die Nutzung von Windenergie</b>                                                                               | <b>185</b> |
| <b>17 LWSNet: Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speichermaterialien</b> | <b>193</b> |
| <b>18 BioH<sub>2</sub>: Grundlagen für einen biotechnologischen und biomimetischen Ansatz der Wasserstoffproduktion</b>                                               | <b>209</b> |
| <b>19 REnKnow.Net: Renewable Energies Knowledge-Transfer Network</b>                                                                                                  | <b>217</b> |

# 1 Einleitung

## **Begrüßung durch Regierungsdirektor Karl Wollin, Referat 715 "Grundlagenforschung Energie", Bundesministerium für Bildung und Forschung**

Meine sehr verehrten Damen und Herren!

Im Namen des Bundesministeriums für Bildung und Forschung und des Projektträgers Jülich möchte ich Sie herzlich auf unserem Statusseminar willkommen heißen! Ich begrüße die an den geförderten Projekten beteiligten Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftler ebenso herzlich wie die Fachleute außerhalb unserer Förderprojekte und die Kolleginnen und Kollegen aus den Bundesressorts.

Das Statusseminar zu unserem Förderprogramm "Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung" fällt in eine Zeit, in der Energie- und Klimapolitik in aller Munde sind. Die Medien sind voller Meldungen über Vorschläge, Forderungen, Warnungen, Initiativen und Beschlüsse. Seit der Veröffentlichung des Stern-Reports der britischen Regierung über die weltwirtschaftlichen Folgen des Klimawandels Ende Oktober vergangenen Jahres und der Veröffentlichung des IPCC-Berichtes zum Klimawandel zu Beginn des Jahres ist das Thema Klimawandel - und damit auch die Energiepolitik - das zur Zeit meist diskutierte:

- Die Bundesregierung hat das Thema Energiepolitik zu einem Hauptthema ihrer G8- und EU-Präsidentschaft gemacht.
- Parallel dazu arbeitet die Bundesregierung an einem nationalen energiepolitischen Gesamtkonzept, das voraussichtlich im Herbst dieses Jahres veröffentlicht werden soll. Die Energieforschung ist dabei ein wichtiger Bestandteil.
- Im Herbst vergangenen Jahres hat die Bundesregierung die Hightech-Strategie angestoßen - als gemeinsame Strategie aller Ressorts zur Innovationspolitik. Energietechnologie bzw. Energieforschung ist dabei eines der 17 Innovationsfelder.

- Und, last but not least in diesem Zusammenhang: Das BMBF ist dabei, seine künftige Energieforschungsförderung strategisch und schwerpunktmäßig neu abzustecken.

Kurzum: Unser Statusseminar fügt sich in ein bewegtes energiepolitisches Umfeld. Das Seminar soll aber nicht aus aktuellem Anlass in eine energiepolitische Strategieveranstaltung modifiziert werden. Vielmehr geht es um eine Zwischenbilanz zu den laufenden Projekten in unserem Förderprogramm "Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung". Hierzu wollen wir einen Informations- und Meinungsaustausch unter Experten ermöglichen, als Hauptzweck dieses Seminars. Vorab möchte ich noch ein paar Bemerkungen zur Energieforschungsförderung der Bundesregierung machen.

Ich erwähnte das geplante energiepolitische Gesamtkonzept der Bundesregierung: Drei Arbeitsgruppen erarbeiten derzeit Vorschläge für internationale Aspekte der Energiepolitik, nationale Aspekte der Energiepolitik und zum Thema Forschung und Energieeffizienz. Die Berichte dieser drei Arbeitsgruppen werden mit ihren Vorschlägen auf dem kommenden Energiegipfel der Bundesregierung Anfang Juli dieses Jahres diskutiert werden. Die Arbeitsgruppe 3 "Forschung und Energieeffizienz" erarbeitet derzeit unter Federführung von BMBF und BMU ihren Berichtsentwurf, in Abstimmung mit den anderen Ressorts und den Arbeitsgruppenmitgliedern aus Wirtschaft, Wissenschaft und Gesellschaft. Wichtige Stichworte sind in diesem Zusammenhang

- die Stärkung der Grundlagenforschung Energie,
- eine verstärkte systemorientierte Energieforschung,
- eine Stärkung der Forschung im Bereich End-Energieeffizienz,
- die Realisierungschancen der CO<sub>2</sub>-Abscheidung und Speicherung in Deutschland,
- die Aufstellung einer Roadmap für die Energieforschung mit Schwerpunkten und Meilensteinen für strategisch wichtige Forschungs- und Technologiethemata.

Mit der Hightech-Strategie hat die Bundesregierung erstmals eine über alle Ressorts entwickelte nationale Strategie zur Innovationspolitik

vorgelegt. Sie steht unter dem Motto "Ideen zünden!". Viele gute Ideen werden in Deutschland entwickelt, aber zu wenige werden umgesetzt. Deshalb wird ein Klima gebraucht, in dem die Ideen auch "gezündet", in dem die Forschungsergebnisse in Produkte, Verfahren und Dienstleistungen umgesetzt werden. Dafür sollen in Deutschland Leitmärkte mit weltweiter Ausstrahlung entstehen, unser Land soll zur forschungsfreudigsten Nation der Welt gemacht werden. Die Bundesregierung beabsichtigt, in den Jahren 2006 bis 2009 insgesamt 14,6 Milliarden Euro in die Hightech-Strategie zu investieren. In dieser Legislaturperiode investiert die Bundesregierung damit zusätzlich zur früheren Finanzplanung 6 Milliarden Euro mehr in Forschung und Entwicklung. Von den 14,6 Milliarden Euro sind rund 12 Milliarden Euro für die Forschung und die Verbreitung neuer Technologien in 17 Hightech-Sektoren vorgesehen, darunter für die Energietechnologie bzw. Energieforschung 2 Milliarden Euro.

Frau Bundesministerin Schavan hat zur Begleitung der Hightech-Strategie die **"Forschungsunion Wirtschaft und Wissenschaft zu Technologieperspektiven für Zukunftsmärkte"** ins Leben gerufen. Dies ist ein Gremium aus Vertretern der Wirtschaft, der Wissenschaft und der Politik. Es begleitet die Umsetzung und Weiterentwicklung der Hightech-Strategie. Die Forschungsunion berät Empfehlungen und Initiativen für einzelne Innovationsfelder, so auch für die Energieforschung - unter Beteiligung der jeweils zuständigen Ressorts. Ziel ist insbesondere, **größere Innovationsallianzen** zu entwickeln, die mit Mitteln aus der Wirtschaft und ergänzend mit öffentlicher Förderung finanziert werden. Ein herausragendes Beispiel hierfür ist das **Nationale Innovationsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie**, an dem zahlreiche Unternehmen aus der Automobilbranche und der Energiewirtschaft und Energietechnologie beteiligt sind und das auf Seiten der Bundesregierung gemeinsam vom Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung, vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie und vom BMBF unterstützt wird.

In der Energietechnologie spielt vor allem das Thema Energieeffizienz eine große Rolle. Die Steigerung der Energieeffizienz über die gesamte Energiekette reduziert den Primärenergieverbrauch. Sie wirkt damit dämpfend auf die Energiepreise, senkt die Importabhängigkeit, schont begrenzt verfügbare Ressourcen, erhöht die Versorgungssicherheit und leistet einen wichtigen Beitrag zum Klimaschutz. Vor diesem Hintergrund hat sich die Bundesregierung das Ziel gesetzt, die

Energieproduktivität bis 2020 gegenüber 1990 zu verdoppeln. Dies bedeutet, dass im Jahr 2020 pro Einheit Bruttonutzenprodukt nur noch halb so viel Energie verbraucht werden soll wie im Jahr 1990. Dies soll durch einen effizienteren und sparsamen Umgang mit Energien, insbesondere unter Einsatz moderner Technologien, erreicht werden.

Für mehr Energieeffizienz bedarf es eines stärker **systemorientierten Herangehens**. Die heutige Forschung beschränkt sich noch zu stark auf einzelne Technologien und Komponenten. Die Vernetzung von Energiesystemen (Strom, Wärme/Kälte, Gas) und damit die Systemkomplexität nimmt zu. Für ein systemorientiertes Herangehen muss die Energieeffizienz von der Gewinnung über die Umwandlung, den Transport bis zur Nutzung beurteilt und müssen Aspekte wie Ressourcenschonung, Wirtschaftlichkeit, Wettbewerbsfähigkeit, Umweltbilanz und Nachhaltigkeit berücksichtigt werden.

Im Zusammenhang mit Energieeffizienz und systemorientierten Ansätzen wird im Rahmen der Hightech-Strategie an einen **Wettbewerb "Energie-effiziente Stadt"** gedacht: Mit diesem Wettbewerb sollen neuartige Konzepte für eine effizientere Energienutzung in einer Stadt entwickelt, modellhaft umgesetzt und verbreitet werden. Die Steigerung der Energieeffizienz soll mit einem Bündel paralleler Maßnahmen erreicht werden, die von kommunalen Energieeffizienz-Konsortien koordiniert werden sollen. Schwerpunkte könnten z. B. Energiesparmaßnahmen in öffentlichen Infrastrukturen und beim privaten Wohnen sein und Industrie und Gewerbegebiete sowie Mobilitätskonzepte einbeziehen. Die Steigerung der Energieeffizienz soll sowohl durch den Einsatz von marktgängigen Technologien und Verfahren und durch neue Entwicklungen realisiert werden, z. B. ein intelligentes, energieeffizientes Management des Stromnetzes. Wissenschaftliche Studien und Systemanalysen sollen den Wettbewerb begleiten.

Soweit die Pläne zur Energieforschung im Rahmen der Hightech-Strategie.

Meine Damen und Herren, nun einige Bemerkungen speziell zur künftigen Energieforschungsförderung des BMBF:

1. Die Energieforschungsförderung des BMBF hat sich bisher vor allem auf die Grundlagenforschung konzentriert, d. h. eine durchaus anwendungsorientierte Forschung, die sich aber auf solche Forschungsansätze konzentriert, die bis zur Anwendung noch einen großen Forschungs- und Zeitbedarf haben. Diese For-

schung wird auch künftig der Schwerpunkt bleiben, in einer sinnvollen Abgrenzung zur Forschungsförderung anderer Ressorts.

2. Die Projektforschungsförderung des BMBF wird fortgesetzt werden. Es ist ein deutlicher Mittelzuwachs vorgesehen.
3. Die bisherige Förderung von Forschungsverbünden zu bestimmten Schwerpunktthemen hat sich nach unserer Auffassung bewährt und soll daher auch künftig ein Fördermodell bleiben.
4. Großen Wert werden wir auf eine engere Abstimmung der Projektförderung mit der institutionellen Energieforschung legen.
5. Das BMBF hat bereits bisher in verschiedenen Fachprogrammen energierelevante Forschungsförderung betrieben, insbesondere zum Thema Energieeffizienz, z. B. in der Materialforschung, in der Mikrosystemtechnik, in der Informations- und Kommunikationstechnik, in der Optoelektronik, im Bereich Forschung für die Nachhaltigkeit. Wir wollen die energierelevanten Förderaktivitäten des BMBF künftig in einer Gesamtdarstellung zusammenfassen, um das Spektrum der BMBF-Energieforschungsförderung besser sichtbar und überschaubar zu machen.
6. Erneuerbare Energien: Zu diesem Thema wird sich das BMBF auf besonders innovative Bereiche wie auf die Solar- und Bioenergienutzung (u. a. Dünnschichtphotovoltaik und biologisch bzw. biomimetisch erzeugter Wasserstoff) konzentrieren.
7. Nukleare Sicherheits- und Endlagerforschung: Hier liegt der besondere Nachdruck auf der Förderung des Nachwuchses in der Kerntechnik. In der Energieforschung sollen keine Optionen von vorneherein ausgeschlossen werden.
8. Die Fusionsforschung ist als Langfristperspektive Teil der BMBF-Energieforschungsförderung. Ergänzend zur institutionellen Förderung der Fusionsforschung soll mit einer künftigen Projektförderung die Begleitforschung zum ITER-Projekt unterstützt werden. Dabei geht es um vorbereitende Konzeptions- und Entwicklungsarbeiten für ITER-Komponenten im Vorfeld künftiger Ausschreibungen.

9. Es ist geplant, auf dem Energiegipfel der Bundesregierung Anfang Juli die Grundsätze und Eckdaten der künftigen BMBF-Energieforschungsförderung darzulegen. Im Herbst dieses Jahres soll das BMBF-Energieforschungsprogramm veröffentlicht werden. Allen, die uns bisher bei der Vorbereitung unterstützt haben, möchte ich an dieser Stelle noch einmal herzlich danken.

Ich komme damit zum Schluss: Ich möchte dem Projektträger, Frau Dr. Semke, Herrn Dr. Krebs, Herrn Dr. Feldmann und Frau Dr. Wurm herzlich für die bisher geleistete erfolgreiche Betreuung dieses Förderprogramms danken, Frau Dr. Wurm insbesondere für die Vorbereitung dieses Statusseminars. Ich wünsche Ihnen ein interessantes, anregendes Seminar mit vielen fruchtbaren Diskussionen und Gesprächen über die Fachgrenzen hinweg und wertvollen Anregungen für Ihre weitere Forschungsarbeit. Sie ist essentiell für die Realisierung unserer sicheren und umweltschonenden Energieversorgung.

Vielen Dank.

## **2 FlexNet: Funktionsschichten für flexible, kostengünstige CIGS-Dünnschichtsolarzellen**

### **Einleitung**

Am Verbundprojekt FlexNet sind folgende Kooperationspartner beteiligt:

- Fraunhofer-Institut für Elektronenstrahl- und Plasmatechnik (FEP)
- Institut für Plasmaforschung der Universität Stuttgart (IPF)
- Leibniz-Institut für Neue Materialien gem. GmbH (INM)
- Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (MPI)
- Institut für Materialphysik der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster (IMP)
- Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZSW)

Das ZSW ist für die Koordination des Projektes verantwortlich. Im Folgenden werden nur noch die in Klammern stehenden Kürzel für die Institute benutzt. Ausgehend vom Titel des Projekts wird in diesem Beitrag zunächst der Aufbau einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle erklärt. Daran anschließend wird die Bedeutung der flexiblen und kostengünstigen Substrate erläutert und die Auswahl der in diesem Projekt verwendeten Substrate motiviert. Die für die flexiblen Zellen nötigen Funktions- und Barrierschichten werden dann eingeführt. Danach erfolgt eine Darstellung der Vernetzung der einzelnen Projektpartner und der bisher erzielten Ergebnisse.

In Abbildung 2.1 ist der Aufbau einer herkömmlichen  $\text{Cu(In,Ga)Se}_2$ -Dünnschichtsolarzelle (im Folgenden CIGS abgekürzt) dargestellt: Auf

einem Substrat (bisher 3mm dickes Natron-Kalk-Glas) befindet sich ein Schichtstapel mit einer Schichtdicke von etwa  $4\text{ }\mu\text{m}$ . Die unterste Schicht besteht aus einem ca. 500 nm dicken Molybdän-Rückkontakt, der im Sputterverfahren aufgebracht wird. Darauf befindet sich die eigentliche photoaktive Schicht der Solarzelle, die CIGS-Schicht, abgeschieden in einem thermischen Verdampfungsprozess bei ca.  $550^{\circ}\text{C}$  Substrattemperatur. Hierauf folgt eine dünne Pufferschicht (ca. 50 nm) aus CdS, die in einem nass-chemischen Prozess aufgebracht wird, und eine transparente leitfähige Doppelschicht aus undotiertem Zinkoxid i:ZnO (50 nm) und aluminiumdotiertem ZnO:Al (1000 nm). Die Dicke der Dünnschichtsolarzelle beträgt also nur einen Bruchteil der Dicke eines menschlichen Haares (20-100  $\mu\text{m}$ ) und ein Tausendstel der Glas-Substratdicke. D. h. im bildlichen Vergleich legt man ein Haar auf eine 10 cm hohe Platte. Der eigentliche Vorteil der Dünnschichtsolarzelle, die geringe Schichtdicke, wird somit beim herkömmlich verwendeten starren Glassubstrat nicht ausgenutzt.

Scheidet man dagegen den Schichtstapel auf ein Foliensubstrat mit einer Dicke von 25-100  $\mu\text{m}$  ab, so nutzt man alle Vorteile der Dünnschichtsolarzelle aus: Sie ist flexibel, dünn und leicht. Dies macht die Dünnschichtsolarzelle gerade interessant für den Bereich der Consumer-Elektronik und erweitert den Anwendungsbereich von Solarzellen.

## Flexible, kostengünstige Substrate

Bisher gab es in der Forschung schon verschiedene Ansätze, CIGS-Solarzellen auf flexiblen Foliensubstraten abzuscheiden (siehe Tabelle 2.1). Der höchste Zellwirkungsgrad wurde mit 17,5 % bisher auf Stahlfolie erreicht, er liegt somit nur 2 % unter dem auf Glas erreichten Maximalwert von 19,5 %. Auf Titanfolie, die wegen der geringeren Dichte noch besser als Foliensubstrat geeignet ist, wurden bisher 16,7 % erreicht. Der Nachteil bei Titan ist der im Vergleich zu den anderen Materialien extrem hohe Preis pro Quadratmeter.

Will man das Gewicht der Zellen noch weiter verringern, so bieten sich Aluminiumfolie oder Polyimidfolie als ideale Kandidaten an. Bisher hat man darauf allerdings nur bescheidenere Maximalwirkungsgrade auf kleiner Zellfläche erhalten. Ursache hierfür sind die thermomechanischen Eigenschaften. Aluminium hat ebenso wie Polyimid einen viel höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als CIGS. Das führt

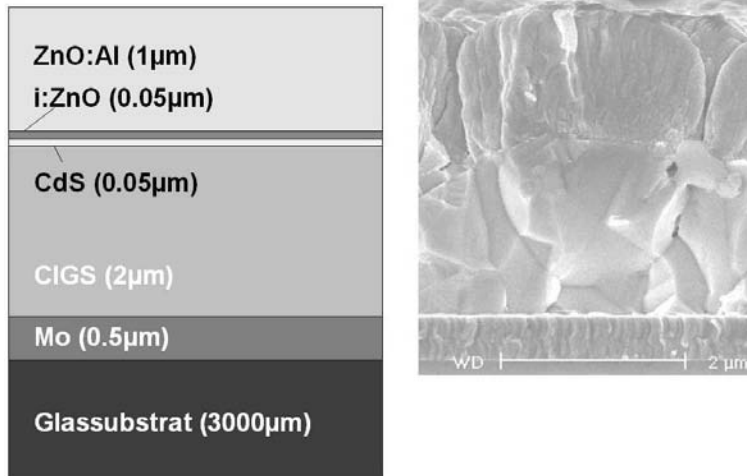


Abbildung 2.1:

Schichtstapel einer CIGS-Dünnschichtsolarzelle; schematisch (links) und Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme (rechts)

zu Rissen in der CIGS-Schicht, bzw. im Extremfall gar zum vollständigen Ablösen der CIGS-Schicht vom Substrat.

Weiterhin ist die thermische Beständigkeit der beiden Materialien geringer als bei den anderen Foliensubstraten. Bei Aluminiumfolie ist aufgrund der geringen Schmelztemperatur ( $660^\circ\text{C}$ ) bei der CIGS-Abscheidung nur eine Substrattemperatur von maximal  $500^\circ\text{C}$  möglich, bei Polyimid sogar nur  $420^\circ\text{C}$  (kurzzeitig auch  $450^\circ\text{C}$ ), da es sich bei höheren Temperaturen zersetzt. Die geringere Substrattemperatur während des CIGS-Prozesses führt zu einer schlechteren kristallinen und elektrischen Qualität der CIGS-Schicht und erklärt somit den niedrigeren Maximalwirkungsgrad, der auf beiden Materialien erreicht wurde. Polyimid ist für Raumfahrtanwendungen trotzdem ein vielversprechendes Foliensubstrat, da es aufgrund seiner geringen Dichte die höchste zu erwartende spezifische Leistung pro Gewicht von 1600-1800 W/kg aufweist (Otte et al. in Thin Solid Films 511 (2006) 613).

Die bisherigen Ergebnisse zeigen also, dass auf teuren Foliensubstraten (Ti und Edelstahl) recht hohe Wirkungsgrade realisierbar sind.

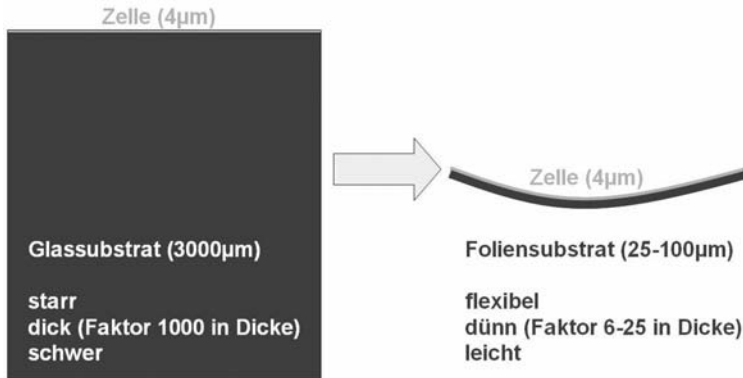


Abbildung 2.2:

Vergleich zwischen starrem, herkömmlich genutztem Glassubstrat und Folien-substrat für eine CIGS-Dünnschichtsolarzelle mit 4 µm Dicke

Für Nischenanwendungen wie zum Beispiel Raumfahrt kann man diese verwenden. Will man allerdings flexible Zellen in großem Maßstab herstellen, muss man zu kostengünstigeren Substraten übergehen.

Im FlexNet-Projekt sollen deswegen vor allem Stahlfolie (nicht rostfrei) und Polyimid als Substratfolie für CIGS-Solarzellen untersucht werden. Aluminium wird ebenfalls getestet, wird aber voraussichtlich nicht im Vordergrund stehen wegen des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten. Eine andere Möglichkeit, ein flexibles Substrat zu erhalten, besteht darin, das Substratglas dünner zu machen. Borosilikatglas D263T von SCHOTT ist kommerziell erhältlich bis zu einer minimalen Dicke von 30 µm und somit auch flexibel. Trotz seiner Flexibilität ist es aber immer noch sehr bruchanfällig. Für die Großproduktion von Solarzellen kommt es deswegen nicht in Frage, vor allem auch wegen seines hohen Preises. Es soll hier geprüft werden, welche Maximalwirkungsgrade auf dünnem Borosilikatglas möglich sind. Bisher wurden darauf geringere Wirkungsgrade als auf Natron-Kalk-Glas erzielt. Die Ursachen dafür sollen innerhalb des FlexNet-Projekts näher erforscht werden.

| Material         | Dicke<br>$\mu\text{m}$ | Preis<br>EUR/m <sup>2</sup> | Dichte<br>g/cm <sup>3</sup> | CTE<br>10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> | $\eta_{max}$ (Zelle)<br>% | $T_{Sub.,max}$<br>°C |
|------------------|------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------|---------------------------|----------------------|
| Titanfolie       | 25                     | 355                         | 4,5                         | 8,6                                     | 16,7                      | > 600                |
| Edelstahlfolie   | 100                    | 16                          | 7,8                         | 10-11                                   | 17,5                      | > 600                |
| Stahlfolie       | 500                    | 6                           | 7,8                         | 12                                      | -                         | > 600                |
| Aluminiumfolie   | 30                     | 1                           | 2,7                         | 23,1                                    | 6,6                       | 500                  |
| Polyimidfolie    | 50                     | 18                          | 1,47                        | 12-24                                   | 14,1                      | 420-450              |
| Borosilikatglas  | 200                    | 40                          | 2,51                        | 7,2                                     | 11,7                      | ~ 600                |
| Natron-Kalk-Glas | 3000                   | 5                           | 2,5                         | 9                                       | 19,5                      | ~ 600                |
| CIGS             |                        |                             | 5,8                         | 8-9                                     |                           |                      |

Tabelle 2.1:

Eigenschaften unterschiedlicher Folien- und Glassubstrate; CTE steht für "linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient" (coefficient of thermal expansion),  $\eta_{max}$  (Zelle) für den Maximalwirkungsgrad auf kleiner Zellfläche ( $\sim 0,5 \text{ cm}^2$ ),  $T_{Sub.,max}$  für die bei dem jeweiligen Material maximal mögliche Substrattemperatur während des CIGS-Prozesses; die Folienpreise sind Kleinmengenpreise für den Laborgebrauch, die Glaspreise sind Herstellerpreise für die Großproduktion.

## Funktionsschichten

Bei der Abscheidung von CIGS-Schichten bei Temperaturen um 550°C können Elemente aus dem Substrat durch die Molybdänschicht in die CIGS-Schicht diffundieren. Im Fall von Natron-Kalk-Glas als Substrat ist die Diffusion von Natrium aus dem Glas ein positiver Effekt, denn der Einbau von Natrium mit einer Konzentration von etwa 0.05 at % erhöht den Wirkungsgrad der Zelle drastisch. Bei der Verwendung von Stahlfolien als Substrat haben sich Eisen, Nickel, Aluminium und Mangan als kritische Elemente erwiesen. Bereits bei einer Eisen-Konzentration größer als 40 ppm im CIGS verringert sich der Wirkungsgrad der Solarzelle. Bei Nickel beträgt die kritische Konzentration 60 ppm, bei Aluminium 8000 ppm und bei Mangan 1 at % (siehe Ergebnisse aus dem BarNet-Projekt). Bei der Verwendung von Polyimid können Wasser und Sauerstoff von der Rückseite der Folie in die Zelle eindiffundieren und diese schädigen. Deswegen benötigt man bei den Foliensubstraten Stahl und Polyimid **Diffusionsbarrieren**, die die Diffusion von schädlichen Elementen in die CIGS-Schicht unterdrücken.

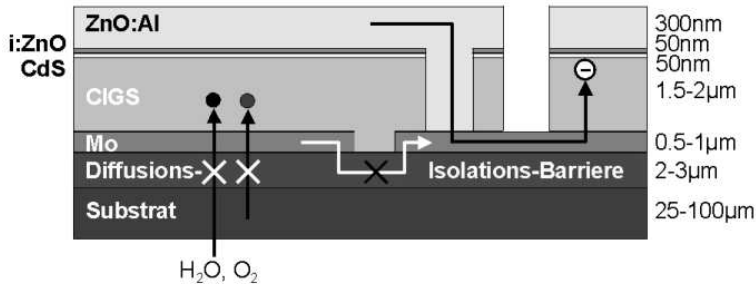


Abbildung 2.3:

Die Barrierschicht soll zum einen die Diffusion von Fremdelementen aus dem Substrat oder der Umgebung in die CIGS-Schicht blockieren (Diffusionsbarriere), zum anderen soll sie die einzelnen Zellen eines Moduls elektrisch voneinander isolieren (Isolationsbarriere), um eine monolithische Verschaltung zu ermöglichen.

Will man die einzelnen Zellen auf einem leitfähigen Stahlsubstrat monolithisch zu einem Modul verschalten, so ist dies nicht möglich, da sie über das Substrat kurzgeschlossen sind. Um die einzelnen Zellen gegeneinander elektrisch zu isolieren, benötigt man deswegen bei einem leitfähigen Substrat eine **Isolationsbarriere**. Bei Verwendung eines niedrig legierten Stahlsubstrats muss die unbeschichtete Rückseite des Substrats gegen Korrosion geschützt werden, d. h. man benötigt hier eine **Korrosionsschutzschicht**. Das Ziel des FlexNet-Projektes ist deswegen die Entwicklung, Optimierung, und Analyse anspruchsvoller, dünner Diffusions- und elektrischer Isolations-Barrierschichten auf Polymer- und Metallfolien.

## Herausforderungen und Lösungsansätze

Zur Erreichung des Ziels ergeben sich verschiedene Herausforderungen, für die Lösungsansätze gefunden werden müssen:

- Die Rauheit des Substrats kann zu einer inhomogenen Bedeckung der Oberfläche mit der Barriere führen, da aufgrund der Oberflächentopologie die Schichtdicke auf der Oberfläche variiert. Eine Glättung der Oberfläche soll mit Hilfe der Barriere-

reschicht selbst oder mit Hilfe einer galvanisch aufgetragenen Schicht erreicht werden.

- Walzrückstände und Einschlüsse in der Folie führen bei der hohen thermischen Belastung während des CIGS-Prozesses zu Defekten und Rissen in der Barrierschicht. Hier ist eine Versiegelung und Glättung der Oberfläche durch Elektronenstrahlabschmelzung geplant.
- Um die Korrosion der Rückseite Stahlfolie zu verhindern, soll eine Korrosionsschutzschicht aufgebracht werden.
- Der hohe thermische Ausdehnungskoeffizient von Aluminium und Polyimid (siehe Tabelle 2.1) ist verantwortlich für eine schlechte Schichthaftung und die Bildung von Rissen während des CIGS-Prozesses. Daher muss die Substrattemperatur während der CIGS-Abscheidung auf  $500^{\circ}\text{C}$  bzw.  $420^{\circ}\text{C}$  reduziert werden. D. h. der CIGS-Prozess muss bei geringerer Substrattemperatur optimiert werden.
- Die Diffusion von Verunreinigungen aus dem Substrat in die CIGS-Schicht führt zu einem geringeren Wirkungsgrad der Solarzelle. Deswegen ist die Abscheidung einer effektiven, homogenen Diffusionsbarriere unumgänglich.
- Bei den zu verwendenden Folien ist kein Na im Substrat enthalten, was zu einem geringeren Wirkungsgrad der Zelle führt. Natrium kann aus der Barrierschicht selbst oder mit Hilfe einer NaF-Precursorschicht oder durch Koverdampfung von NaF während des CIGS-Prozesses zur Verfügung gestellt werden.

Hieraus ergeben sich folgende Anforderungen an die Diffusions- und elektrische Isolations-Barrierschicht:

- Substratglättung
- Gute Schichthaftung
- Mechanische Stabilität bei Dehnung/Stauchung der Folie
- Thermische Stabilität bis  $550^{\circ}\text{C}$  im Vakuum (rissfrei, Zusammensetzung)

- Chemische Stabilität beim CIGS-Prozess bis  $550^{\circ}\text{C}$  (keine Reaktion mit Cu, In, Ga, Se oder Substratmaterial)
- Diffusionsbarriere
- Isolationsbarriere

## Vernetzung der Partner

Die Vernetzung der Kooperationspartner ist in Abbildung 2.4 schematisch dargestellt. Die Institute FEP, IPF und INM sind für die Abscheidung der Barrierschichten zuständig. Ebenso übernehmen sie die Vortests der Barrieren bezüglich Bedeckung, Haftung, Isolation und Defekten vor und nach dem Heizen auf  $550^{\circ}\text{C}$ . Diese dienen der weiteren Optimierung der Barrierschichten.

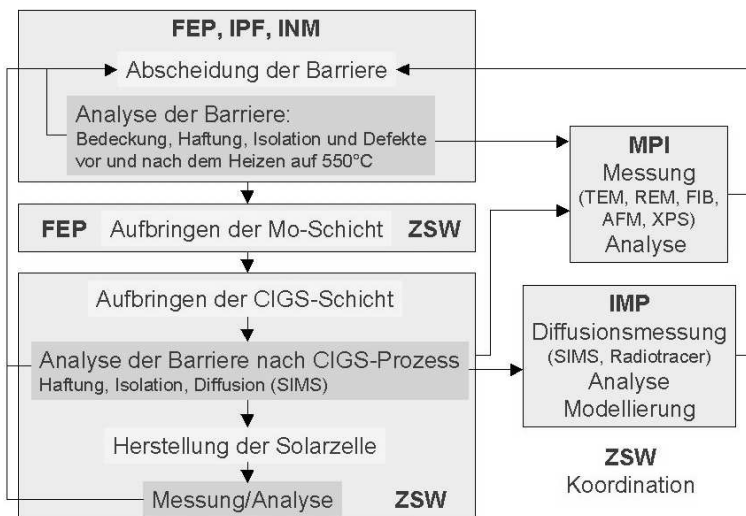


Abbildung 2.4: Vernetzung der Partner im FlexNet-Projekt

Haben die Barrieren die Vortests erfolgreich bestanden, wird eine Molybdänschicht aufgebracht (am FEP oder ZSW) und am ZSW eine CIGS-Schicht aufgedampft. Nach dem CIGS-Prozess wird die Barrierschicht erneut analysiert bezüglich Haftung, Isolation und Defekten.

Hat die Barriere den CIGS-Prozess unbeschadet überstanden, wird auf der CIGS-Schicht eine Zelle prozessiert. Die Zellparameter werden dann am ZSW gemessen. Hieraus kann das ZSW dann Rückmeldung geben an die Schichthersteller FEP, IPF und INM. Ausgewählte Proben werden vor und/oder nach dem CIGS-Prozess an das MPI übergeben. Dort werden mit Hilfe von mikroskopischen Verfahren wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Focused Ion Beam (FIB) die Schichten charakterisiert und deren Defekte näher analysiert. Mit Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) und Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) werden die Oberflächen von Substraten oder Schichten untersucht. Das IMP bestimmt die Diffusion von Fremdelementen in die CIGS-Schicht mit Hilfe von SIMS-Messungen (Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie), die am ZSW durchgeführt werden, und mit Radiotracer-Methoden. Nach der Analyse der Diffusionsmessungen werden am IMP mit Simulationen Modelle zur Diffusion der Fremdelemente erstellt. Für die Gesamtkoordination ist das ZSW verantwortlich.

## Herstellung der Schichten

Im Folgenden werden kurz die Verfahren zur Schichtabscheidung vorgestellt. In Tabelle 2.2 ist eine Übersicht der in FlexNet verwendeten Funktionsschichten und deren Herstellungsverfahren aufgelistet. Das FEP kann mit der plasmaaktivierten Hochrate-Elektronenstrahl-Verdampfung sowohl die Barrierschicht  $\text{SiO}_x$ , die Korrosionsschutzschicht Ti bzw. Cr und den Molybdän-Rückkontakt abscheiden. Das Verfahren ist in Abbildung 2.5 schematisch dargestellt. Mit einem Elektronenstrahl wird das zu verdampfende Material aus einem Tiegel verdampft. Der Dampf wird in einem Plasma aktiviert (ionisiert), so dass die Atome bzw. Moleküle des Dampfstrahls mit erhöhter Energie auf dem Substrat auftreffen. Im Vergleich zur reinen Elektronenstrahlverdampfung erhält man durch die Plasmaaktivierung viel härtere und dichtere Schichten. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist die hohe Abscheiderate von 100-150 nm/s für oxidische Schichten und 100 nm/s für Mo-Schichten. Es ist außerdem für nahezu alle Materialien geeignet. Die Folienoberfläche wird mit Hilfe eines Elektronenstrahls aufgeschmolzen, um die Spitzenrauheit des Substrats zu verringern. Zur

| Institut | Material                 | Funktion                      | Verfahren                                                |
|----------|--------------------------|-------------------------------|----------------------------------------------------------|
| FEP      | $\text{SiO}_x$           | Barriere                      | Plasmaaktivierte HEV                                     |
|          | Ti, Cr                   | Korrosionsschutz              | Plasmaaktivierte HEV                                     |
|          | Mo                       | Rückkontakt                   | Plasmaaktivierte HEV                                     |
|          | Ni, Cu                   | Glättung, Versiegelung        | Galvanik                                                 |
|          | Folienoberfläche         | Glättung, Versiegelung        | Elektronenstrahlaufschmelzung                            |
| IPF      | $\text{SiO}_x$           | Barriere                      | MPV mit Substratvorspannung                              |
|          | $\text{SiN}_x$           | Barriere                      | MPV mit Substratvorspannung                              |
|          | $\text{SiO}_x\text{N}_y$ | Barriere                      | MPV mit Substratvorspannung                              |
| INM      | $\text{SiO}_x\text{:Na}$ | Barriere,<br>Korrosionsschutz | Sol-Gel-Verfahren, Tauchen<br>oder Rakeln Rolle-zu-Rolle |

Tabelle 2.2:

Übersicht der in FlexNet verwendeten Funktionsschichten und deren Herstellungsverfahren (HEV: Hochrate-Elektronenstrahlverdampfung, MPV: Mikrowellen-Plasmaverfahren)

Glättung und Versiegelung von Folienoberflächen können Nickel- und Kupferschichten galvanisch abgeschieden werden.

Am IPF werden Siliziumoxid- ( $\text{SiO}_x$ ), Siliziumnitrid- ( $\text{SiN}_x$ ) und Siliziumoxinitrid-Schichten ( $\text{SiO}_x\text{N}_y$ ) mit einem Mikrowellen-Plasmaverfahren mit Substratvorspannung abgeschieden. Das Verfahren zur bipolar gepulsten Substratvorspannung soll innerhalb des Projektes in die bestehende Mikrowellen-Plasmaline-Anlage integriert werden. In Abbildung 2.6 ist die Wirkungsweise der Substratvorspannung illustriert. Wird das Substrat negativ vorgespannt, treffen die Ionen aus dem Plasma auf das Substrat auf und laden die Oberfläche positiv auf. Dann wird das Substrat positiv vorgespannt, so dass Elektronen aus dem Plasma auf das Substrat auftreffen und die Oberfläche negativ aufladen. Die Spannung am Substrat wird erneut umgepolt und der Prozess startet erneut von vorne. Durch die Belegung des Substrates mit einer bipolaren Spannung können unter anderem dichtere Schichten realisiert werden. Der Zusammenhang zwischen den verschiedenen Parametern bei der Substratvorspannung und der Zusammensetzung der Schichten soll innerhalb des Projektes untersucht werden.

Am INM werden mit Hilfe des Sol-Gel-Verfahrens natriumdotierte Siliziumoxid-Schichten  $\text{SiO}_x\text{:Na}$  abgeschieden (siehe Abbildung 2.7).

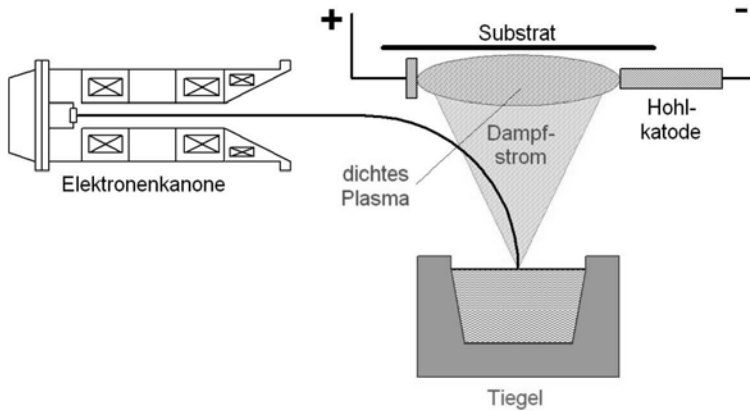


Abbildung 2.5:

HAD-Prozess (**H**ollow cathode arc **A**ctivated **D**eposition) zur plasmaaktivierten Hochrate-Elektronenstrahlverdampfung am FEP

Eine Mischung aus Tetraethylorthosilicat (TEOS), Methyltriethylorthosilicat (MTEOS), Natriumhydroxid (NaOH) und Wasser ( $H_2O$ ) dient dabei als Sol. Dieses Sol wird mit einer Federblattrakel auf dem Substrat aufgebracht, dann bei  $80^\circ C$  getrocknet und anschließend für eine Stunde bei  $500^\circ C$  gehärtet. Zurück bleibt eine etwa  $2\ \mu m$  dicke  $SiO_x:Na$ -Schicht auf dem Substrat. Vorteil des Verfahrens ist die großflächige, homogene Bandabscheidung von Schichten im Rolle-zu-Rolle-Verfahren. Für die großtechnische Anwendung im Rolle-zu-Rolle-Prozess muss allerdings noch die Härtingszeit minimiert werden. Dies ist ein Untersuchungsgegenstand innerhalb des FlexNet-Projekts. Einzelproben können auch im Tauchverfahren beschichtet werden.

## Erste Ergebnisse

### Substratoberfläche von Stahlfolien

Da die Oberflächengüte des Substrats einen entscheidenden Einfluss auf das Wachstum der Barrierschicht hat, wurde die Oberfläche der verwendeten Stahlsubstrate mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht und die Rauheit mit einem Profilometer

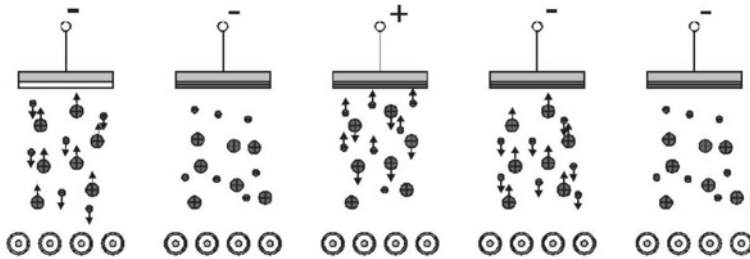


Abbildung 2.6:

Wirkungsweise der bipolar gepulsten Substratvorspannung beim Mikrowellen-Plasmaverfahren des IPF. Im oberen Teil sind jeweils das Substrat, im unteren Teil die Plasmaline-Quarzröhren schematisch dargestellt, durch die die Mikrowelle eingespeist wird, die das Plasma erzeugt. Je nach Substratvorspannung treffen Elektronen oder Ionen aus dem Plasma auf die Substratoberfläche auf.

bestimmt. Herkömmliche Stahlfolien zeigen mittlere Rauwerte  $R_a$  von bis zu einigen hundert Nanometern. Die bisher am ZSW verwendete Edelstahlfolie (X8Cr17,  $d = 0,1$  mm) hat einen mittleren Rauwert von  $R_a = 41$  nm. Dagegen ist das für das FlexNet-Projekt besorgte, niedrig legierte Stahlblech (RPG = riss- und porenfrei und glänzend,  $d = 0,5$  mm) mit  $R_a = 17$  nm extrem glatt, was auch schon an seiner spiegelnden Oberfläche zu erkennen ist. Der Vergleich des Stahlblechs mit der Edelstahlfolie mit dem REM zeigt die Ursache dafür. Auf der Oberfläche des Stahlblechs (siehe Abbildung 2.8 (links)) sind nur vereinzelt Schuppen zu finden, die sich beim Walzen ausbilden. Weiterhin sind Mikrorisse im Bereich der Oberfläche zu erkennen, die auf eine Oberflächenzerrüttung während des Walzens und auf eine große Härte des Materials hindeuten. Auf der Oberfläche des Edelstahls (siehe Abbildung 2.8 (rechts)) findet man dagegen viele Schuppen, die zum Teil ineinander übergehen. Mikrorisse sind hier kaum zu finden. Das deutet darauf hin, dass das Material weicher ist.

### Untersuchungen an Polyimidfolie

Die Oberfläche von Polyimidfolie wurde ebenfalls untersucht. Hintergrund war hier die Frage, ob sich auf einer Seite der Folie ein Trennmittel befindet, das die Selbsthaftung der Vorder- und Rückseite der Folie beim Aufrollen aneinander vermindert. Dazu wurde die Vorder- und

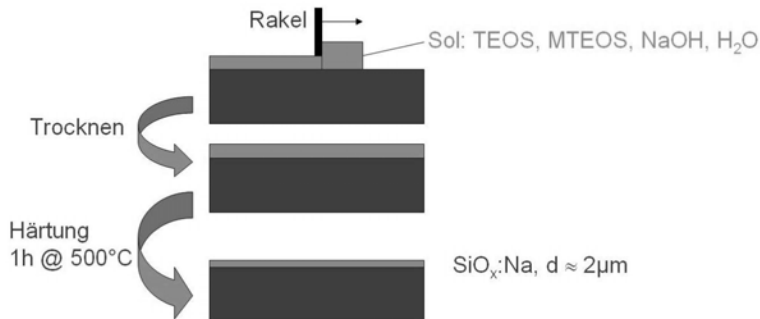


Abbildung 2.7:

Abscheidung von  $\text{SiO}_x\text{:Na}$  im Sol-Gel-Verfahren. Das Sol wird mit einer Federblatttrachel auf das Substrat aufgebracht, dann bei  $80^\circ\text{C}$  getrocknet und bei  $500^\circ\text{C}$  gehärtet.

Rückseite der Polyimidfolie Upilex S mit XPS- (Photoelektronenspektroskopie) und AFM-Messungen untersucht. Dabei konnte kein Unterschied zwischen Vorder- und Rückseite gefunden werden, d. h. Hinweise auf ein Trennmittel gibt es nicht. Weiterhin wurde die Durchlässigkeit der Polyimidfolie bezüglich Sauerstoffdiffusion untersucht. Dabei erwies sich die Messung als sehr schwierig, da die Permeation durch die Folie kaum festzustellen war.

### Cr als Korrosionsschutzschicht

Zum Schutz der Rückseite des niedrig legierten Stahlblechs wurde auf der Rückseite eine Chromschicht mit Hilfe des HAD-Prozesses aufgebracht (Abbildung 2.9). Eine Parametervariation (Dicke und Plasmaaktivierung) soll Aufschluss darüber geben, wie die Chromschicht beschaffen sein muss, um einen ausreichenden Korrosionsschutz des Substrats zu gewährleisten. Der Korrosionsschutz wird mit Hilfe eines Salzprühtests untersucht.

### Eigenschaften von $\text{SiO}_x\text{:Na}$ -Sol-Gel-Schichten

Im Folgenden werden die Eigenschaften von  $\text{SiO}_x\text{:Na}$ -Sol-Gel-Schichten vorgestellt. Das Sol wurde mit einer Federblatttrachel im Rolle-

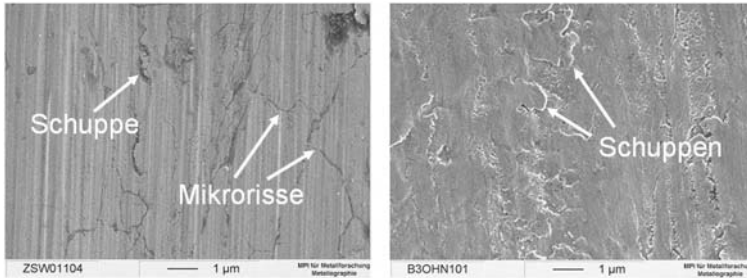


Abbildung 2.8:

REM-Aufnahme der Oberfläche von niedrig legiertem Stahlblech (RPG) (links) und Edelstahlfolie (X8Cr17) (rechts). Es sind Schuppen und Mikrorisse zu erkennen, die sich während des Walzprozesses ausbilden.

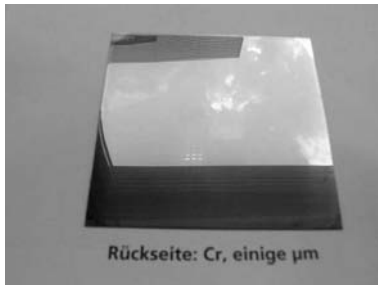


Abbildung 2.9:

Verchromte Rückseite des niedrig legierten Stahlblechs (RPG). Die hohe Oberflächengüte des Stahls ist an der spiegelnden Oberfläche zu erkennen.

zu-Rolle-Verfahren auf Aluminium-Folie ( $30\text{ }\mu\text{m}$ ) und Polyimid-Folie ( $75\text{ }\mu\text{m}$ ) aufgebracht. Die Al-Folie zeigte nach dem Aushärten nur geringe Deformation. Damit ist Meilenstein 1 - "kontinuierlich beschichtete, stückweise ausgeheizte Proben auf Stahl- und Al-Folie verfügbar, die die Anforderungen als Substrate für CIGS prinzipiell erfüllen" - teils erfüllt. Bei Polyimid-Folie zeigten die Schichten nach dem Aushärten bei  $420^\circ\text{C}$  eine geringe Haftung. Durch Aufbringen einer  $\text{TiO}_2$ -Schicht konnte die Haftung verbessert werden. Weiterhin wurden Stahlbleche (ca.  $10 \times 10\text{ cm}^2$ ) im Tauchverfahren beschichtet und anschließend bei  $500^\circ\text{C}$  für 1 h in Stickstoff ausgeheizt. Beim Ausheizen an Luft korrodierte das darunterliegende Stahlblech. Zur elektrischen Charakterisierung wurden Mo-Kontakte (Kontaktgröße  $4 \times 4$  und  $10 \times 10\text{ mm}^2$ ) durch eine Maske auf die  $\text{SiO}_x\text{:Na}$ -Schichten gesputtert. Der Isolationswiderstand  $R_i$  der Struktur  $\text{Mo/SiO}_x\text{:Na/Stahlblech}$  wurde mit einem Digital-

multimeter bestimmt (Abbildung 2.10). Nur wenige Kontakte zeigten  $R_i$ -Werte kleiner als  $10^4 \Omega$ . Die Durchbruchspannung  $U_B$  wurde ebenfalls gemessen (Abbildung 2.11). Hier zeigt sich, dass  $U_B$  von der Polung abhängt. Bei positiver Spannung am Mo-Kontakt (graue Balken in Abbildung 2.11) ist  $U_B$  kleiner als bei negativer Spannung (schwarze Balken in Abbildung 2.11). Nur bei einem Kontakt liegt  $U_B$  unterhalb von 50 V. Damit sind wir auf gutem Weg, den Meilenstein 6 ( $R_i > 10^4 \Omega$  und  $U_B > 50$  V auf  $10 \times 10 \text{ cm}^2$ ) zu erreichen.

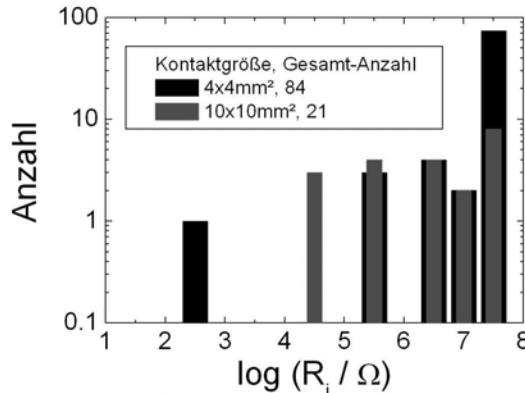


Abbildung 2.10: Häufigkeitsverteilung des Isolationswiderstands  $R_i$  gemessen an Mo/SiO<sub>x</sub>:Na/Stahlblech

Eine Sol-Gel-Schicht wurde ganzflächig mit Mo besputtert und dann dem CIGS-Prozess unterzogen mit der Absicht, eine Solarzelle herzustellen. Leider kam es nicht so weit, denn die Mo- und CIGS-Schicht löste sich von der Vorderseite des Stahlsubstrats ab (Abbildung 2.12). Die darunterliegende SiO<sub>x</sub>:Na-Schicht blieb allerdings intakt bis auf wenige Defekte. Auf der Rückseite blätterte die Sol-Gel-Schicht fast vollständig ab. Während des CIGS-Prozesses gaste die Sol-Gel-Schicht stark aus, was am starken Druckanstieg des Vakuums zu erkennen war. Dies ist ein Hinweis, dass vermutlich Methylgruppen während des Aushärtens in Stickstoff nicht vollständig aus der Schicht entweichen sind und erst beim Heizen im Vakuum aus der Schicht austreten. Daher wurden Sol-Gel-Schichten auf Stahlblech nach dem Aushärten an Stickstoff noch einmal in Sauerstoff nachgehärtet, um die Methylgrup-

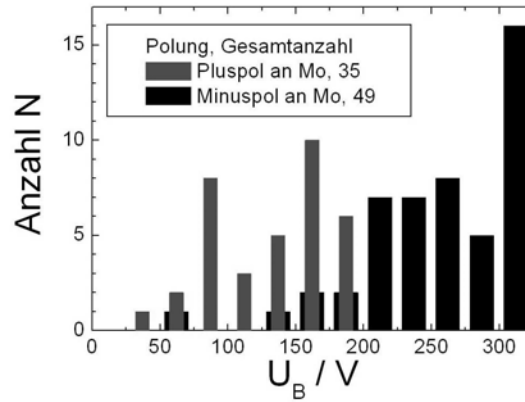


Abbildung 2.11:  
Häufigkeitsverteilung der Durchbruchspannung  $U_B$  gemessen an Mo/SiO<sub>x</sub>:Na/Stahlblech

pen aus der Schicht herauszubekommen. Aber auch hierbei korrodierte das darunterliegende Stahlblech.

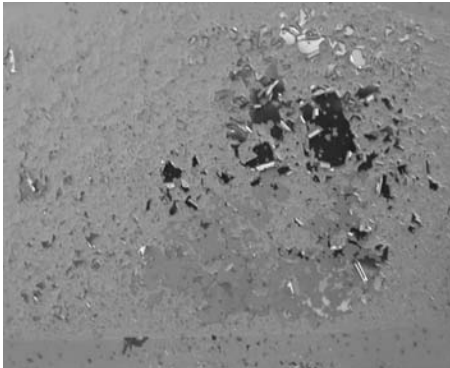


Abbildung 2.12: Ablösung der Mo- und CIGS-Schicht von der SiO<sub>x</sub>:Na-Schicht auf Stahlblech nach dem CIGS-Prozess

### Kupferdekoration von Pinholes

Zum Auffinden kleinster Löcher (Pinholes) und Defekte in den Isolations-schichten werden die Pinholes in einem Elektrolyse-Verfahren (siehe Abbildung 2.13) mit Kupfer dekoriert. Die Stahlfolie mit der Isolati-

onsschicht wird als Elektrode in ein Bad mit Kupfersulfatlösung  $\text{CuSO}_4$  getaucht. Als Gegenelektrode befindet sich ein Kupferblech in der Lösung. Beim Anlegen einer negativen Spannung an die Stahlfolie scheidet sich in den Löchern der Isolationsschicht Kupfer ab und markiert so die Pinholes in der Schicht. Das Verfahren wurde bei einer  $\text{SiO}_x$ -Schicht vor und nach dem CIGS-Prozess angewandt. In Abbildung 2.14 (links) ist die Oberfläche der unbehandelten Schicht zu sehen. Nur sehr vereinzelt findet man mit Hilfe des Lichtmikroskops mit Kupfer markierte Pinholes. Dagegen sind auf der Schicht, die den CIGS-Prozess gesehen hat (Abbildung 2.14 (rechts)), viele mit Kupfer dekorierte Pinholes zu erkennen.

Um herauszufinden, was die Ursache für die drastische Zunahme der Pinhole-Dichte während des CIGS-Prozesses ist, wurde eine Kupfer-Abscheidung näher mit dem DualBeam<sup>TM</sup> untersucht. Das DualBeam<sup>TM</sup> ist eine Kombination aus REM und Focused Ion Beam (FIB). Während das REM einen Elektronenstrahl zur Abbildung verwendet, funktioniert das FIB über einen Ga-Ionenstrahl. Dieser kann zur Abbildung und zum gezielten Materialabtrag verwendet werden. Der Nachteil dabei ist, dass auch bei der einfachen Abbildung mit dem Ionenstrahl durch die große Masse der Ionen die Probenoberfläche geschädigt wird. In einem DualBeam<sup>TM</sup> werden daher der Ionenstrahl zum bewussten Materialabtrag und ein Elektronenstrahl zur Abbildung verwendet.

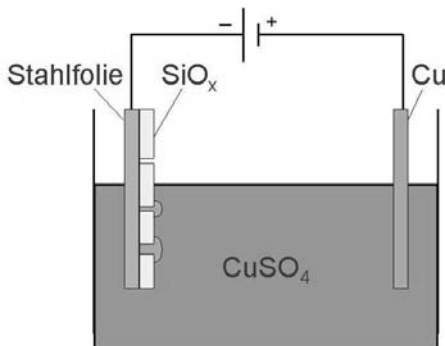


Abbildung 2.13:  
Kupfer-Dekoration von Pinholes mit Elektrolyse in Kupfersulfat. Bei Anlegen einer negativen Spannung an die Stahlfolie scheidet sich in den Pinholes Kupfer ab und markiert sie somit.

Mit dem Ionenstrahl wurde eine kleine Cu-Abscheidung angeschnitten, um die Ursache für die dortige Abscheidung zu erkennen (Abbildung 2.15). Der Schnitt war tief genug, um auch die Grenzfläche zwi-

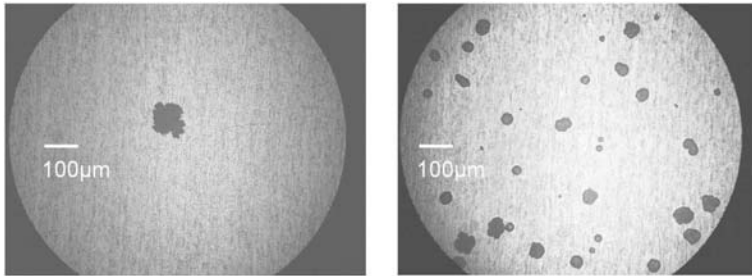


Abbildung 2.14:

Kupferdekoration von Pinholes an unbehandelter  $\text{SiO}_x$ -Schicht (links) und  $\text{SiO}_x$ -Schicht (rechts) nach CIGS-Prozess

schen Stahlsubstrat und  $\text{SiO}_x$ -Schicht zu zeigen. Abbildung 2.15 gibt tatsächlich einen Hinweis auf Materialfehler an dieser Grenzfläche (s. Pfeile). Das Substrat scheint hier Schuppen aufzuweisen, wie sie bei der REM-Untersuchung der Edelstahlfolie zu erkennen waren (Abbildung 2.8 (rechts)). Tatsächlich scheint sich diese Unregelmäßigkeit an einer Stelle durch die gesamte Dicke der  $\text{SiO}_x$ -Schicht als Schatten hindurchzuziehen (s. Ellipse).

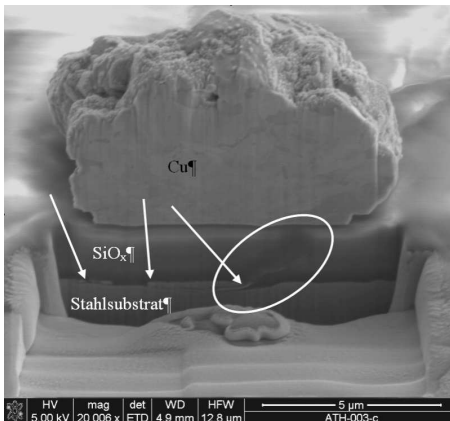


Abbildung 2.15:

Schnitt durch eine Cu-Ausscheidung mit Hilfe des Ionenstrahls im Dualbeam (Sekundärelektronenbild). Deutlich sind Materialfehler an der Grenzfläche zwischen dem Stahlsubstrat und der  $\text{SiO}_x$ -Schicht zu erkennen (s. Pfeil). Diese scheinen sich an einer Stelle auch auf die Struktur der  $\text{SiO}_x$ -Schicht auszuwirken (s. Ellipse).

| Substratglas | Dicke<br>mm | $\eta_{max}$<br>% | $J_{SC}$<br>$\text{mA cm}^{-2}$ | $V_{OC}$<br>mV | FF<br>% | [Na]<br>ppm |
|--------------|-------------|-------------------|---------------------------------|----------------|---------|-------------|
| Borosilikat  | 0,2         | 13,4              | 31,4                            | 624            | 73,6    | 59          |
| Borosilikat  | 0,55        | 14,1              | 31,6                            | 660            | 72,5    | 79          |
| Borosilikat  | 1,1         | 14,7              | 31,4                            | 664            | 75,6    | 91          |
| Natron-Kalk  | 3,0         | 14,4              | 31,1                            | 681            | 73,3    | 159         |
| Natron-Kalk  | 3,0         | 15,3              | 31,5                            | 694            | 75,2    | nn          |

Tabelle 2.3:

Solarzellenparameter von Zellen auf Borosilikat- und Natron-Kalk-Glas; maximaler Zellwirkungsgrad  $\eta_{max}$ , Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$ , Leerlaufspannung  $V_{OC}$  und Füllfaktor FF; ebenso angegeben ist die aus SIMS bestimmte Na-Konzentration in der CIGS-Schicht.

### Solarzellen auf Dünnglas (Borosilikatglas)

Um herauszufinden, welche Zellwirkungsgrade auf dünnem Glas möglich sind, wurden CIGS-Dünnschichtsolarzellen auf Borosilikatglas mit unterschiedlicher Dicke (0,2, 0,55 und 1,1 mm) hergestellt und mit Zellen auf Natron-Kalk-Glas verglichen. In Tabelle 2.3 sind die Ergebnisse zusammengefasst. Es fällt auf, dass der maximale Zellwirkungsgrad  $\eta_{max}$  mit abnehmender Dicke des Borosilikatglases sinkt, ebenso die Leerlaufspannung  $V_{OC}$ , während die Kurzschlussstromdichte  $J_{SC}$  bei allen Zellen vergleichbar ist. Eine mögliche Ursache dafür könnte die unterschiedliche Diffusion von Natrium bzw. Verunreinigungen in die CIGS-Schicht sein.

Um dies zu überprüfen, wurden SIMS-Messungen an den CIGS-Schichten durchgeführt. In Abbildung 2.16 ist das SIMS-Konzentrationsprofil einer CIGS-Schicht auf Borosilikatglas ( $d = 1,1$  mm) zu sehen. Man erkennt, dass nur die Elemente Na und K aus dem Substrat in messbarer Konzentration in die CIGS-Schicht eindiffundiert sind. In Abbildung 2.17 ist das Na-Konzentrationsprofil von CIGS-Schichten auf unterschiedlich dicken Borosilikatgläsern im Vergleich zu dem auf Natron-Kalk-Glas dargestellt. Die Na-Konzentration in der CIGS-Schicht auf Natron-Kalk-Glas ist etwa doppelt so groß wie in der CIGS-Schicht auf Borosilikat-Glas. Das entspricht dem Verhältnis des Anteils an  $\text{Na}_2\text{O}$ , den man in den beiden Gläsern findet (6,4 % in Borosilikat- und 14,0 % in Natron-Kalk-Glas). Das K-Konzentrationsprofil von CIGS-Schichten auf unterschiedlich dicken Borosilikatgläsern im Vergleich zu dem auf Natron-Kalk-Glas ist in Ab-

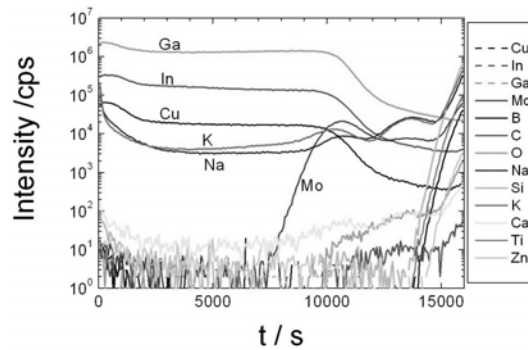


Abbildung 2.16:  
SIMS-Konzentrationsprofile gemessen an einer CIGS-Schicht auf Borosilikatglas mit einer Dicke von 1,1 mm

bildung 2.18 zu sehen. Die K-Konzentration in der CIGS-Schicht auf Borosilikat-Glas ist etwa zwanzig mal so groß wie in der CIGS-Schicht auf Natron-Kalk-Glas. Das entspricht dem Verhältnis des Anteils an  $K_2O$ , den man in den beiden Gläsern findet (6.9 % in Borosilikat- und 0.4 % in Natron-Kalk-Glas). Die SIMS-Ergebnisse zeigen also, dass der Natriumgehalt in der CIGS-Schicht mit zunehmender Dicke des Borosilikat-Glases (siehe auch Tabelle 2.3) ansteigt. Dies legt die Vermutung nahe, dass die geringere Na-Konzentration in den CIGS-Schichten die Ursache für die geringeren  $V_{oc}$ -Werte für Zellen auf dünnem Borosilikatglas ist. Die Ergebnisse zeigen aber auch, dass man grundsätzlich auf Borosilikat auch hohe Zellwirkungsgrade erreichen kann.

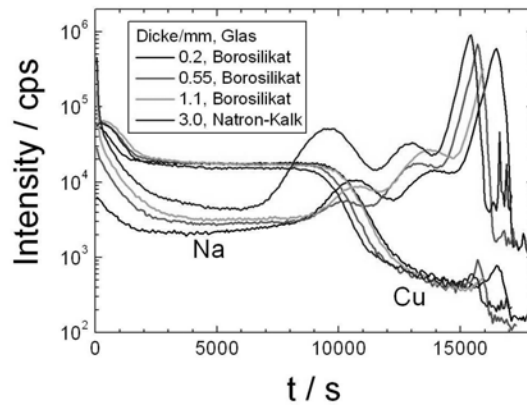


Abbildung 2.17:  
SIMS-Konzentrationsprofile von Na in CIGS-Schichten auf Borosilikat- und Natron-Kalk-Glas

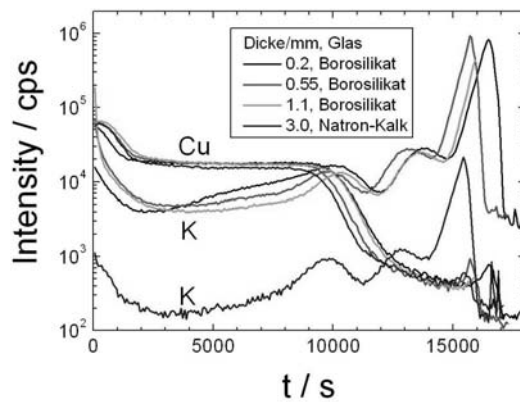


Abbildung 2.18:  
SIMS-Konzentrationsprofile von K in CIGS-Schichten auf Borosilikat- und Natron-Kalk-Glas



### **3 NanoVolt: Optische Nanostrukturen für die Photovoltaik**

Stefan Schweizer, Department Physik, Universität Paderborn

Uwe Rau, Institut für Physikalische Elektronik, Universität Stuttgart

Reinhard Carius, Institut für Photovoltaik, Forschungszentrum Jülich GmbH

Ralf Wehrspohn, Institut für Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

#### **Teilprojekt 1: Richtungsselektive Filter**

Der maximal erreichbare Wirkungsgrad von Solarzellen errechnet sich entsprechend Shockley und Queisser aus der detaillierten Bilanz zwischen Lichtabsorption und Reemission.<sup>1</sup> In nicht-konzentrierenden Systemen erfolgt die Reemission in den gesamten Halbraum über der Solarzelle, während das Sonnenlicht nur aus einem eng begrenzten Raumwinkel auf die Solarzelle einfällt. Allein aus diesem Winkelverhältnis ergibt sich ein Verlustfaktor von ungefähr 46 000 zwischen dem notwendigen und dem tatsächlichen Akzeptanzwinkel der Solarzelle.

Eine bislang ungenutzte Möglichkeit, diesen Akzeptanz- und damit den Reemissionswinkel von Solarzellen einzuschränken, besteht wie in Abbildung 3.1 dargestellt in der Verwendung von richtungsselektiven photonischen Kristallen. Im Projekt 'Photonenmanagement und Bandstrukturdesign' wurde ein entsprechendes Konzept entwickelt und die Realisierungsmöglichkeit eines richtungsselektiven photonischen Kristalls gezeigt. Selbstgeordnete Kolloidkristalle, bestehend aus SiO<sub>2</sub> oder Latexnanosphären, die keine vollständige photonische Bandlücke aufweisen, besitzen in einem schmalen Bereich der Photonenenergie einen Akzeptanzwinkel, der nur ungefähr 10 % des halben Raumwinkels  $2\pi$  beträgt. Wird die Dimension des photonischen Kristalls auf die

---

<sup>1</sup>W. Shockley, H. J. Queisser, J. Appl. Phys. 32, 510 (1961).

Bandlückenenergie des Halbleitermaterials abgestimmt, können Verluste durch Reemission entsprechend eingeschränkt werden. Somit kann die strahlende Wirkungsgradgrenze eines nicht-konzentrierenden photovoltaischen Systems über die von Shockley und Queisser bestimmte Grenze angehoben werden.

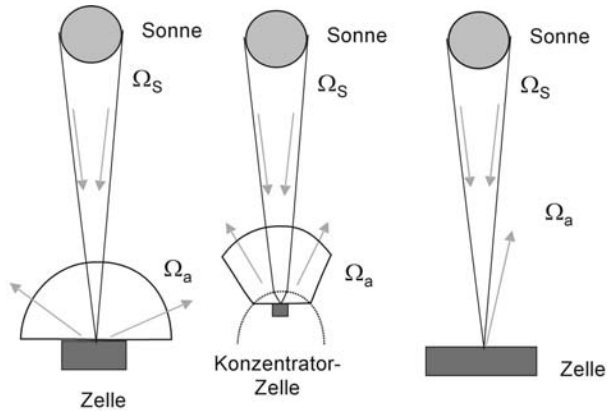


Abbildung 3.1:

Schematisches Prinzip der richtungsselektiven Filterung (rechts) im Vergleich zur Standard-Solarzelle und zur Konzentratorzelle (links und Mitte)

Da der Verlust durch strahlende Reemission in realen Solarzellen eine messbare, jedoch derzeit noch untergeordnete Rolle spielt, ist die kurzfristig realisierbare Verbesserung des Wirkungsgrads für reale Solarzellen noch gering. Das Konzept der richtungsselektiven photonischen Kristalle ist jedoch mit den oben angeführten Argumenten ebenfalls tauglich, die traditionellen Grenzen für die Verlängerung des Lichtwegs durch Lichtfallen in dünnen Solarzellen zu verändern. Die maximale Wegverlängerung durch komplette Randomisierung des Lichts an den Oberflächen der Solarzelle ist gegeben durch den Faktor  $4n^2$ , wobei  $n$  den Brechungsindex des photovoltaischen Absorbermaterials bezeichnet. Durch die Richtungsselektivität photonischer Kristalle lässt sich nun die Wegverlängerung um das Verhältnis des gesamten Raumwinkels zum durch den Kristall eingeschränkten Akzeptanzwinkel vergrößern. Wiederum muss hier der relevante Energiebereich an die Energie der Bandkante des Halbleiters angepasst werden. Somit kann durch photonische Kristalle eine Art Ultra-Lighttrapping realisiert

werden, das für dünne Solarzellen, z. B. aus kristallinem Silizium, praktische Relevanz haben kann. Mit denselben Argumenten können Reemissionsverluste in fluoreszierenden Konvertern (siehe Teilprojekt 2) oder in fluoreszierenden Kollektoren minimiert werden.

Zu beachten ist bei jeder Überlegung zum Ultra-Lighttrapping, dass einer Einschränkung des Emissionswinkels wegen der Reversibilität des Lichtwegs in gleichem Maße eine Einschränkung des Akzeptanzwinkels entspricht. Richtungsselektive Filter können deshalb nur bei nachgeführten Systemen benutzt werden. Auch bei einer Nachführung wird ein zunehmender Teil des diffusen Lichts bei eingeschränktem Akzeptanzwinkel nicht mehr genutzt. Abbildung 3.2 zeigt die Absorbanz des direkten und diffusen Lichts einer Solarzelle mit Lambert'schem Lighttrapping als Funktion des Akzeptanzwinkels  $\theta_a$  für verschiedene Absorptionslängen  $\alpha$  (normiert auf die Zelldicke  $d$ ). Bei uneingeschränkter Akzeptanz ( $\theta_a = 90^\circ$ ) ist die Absorbanz des diffusen und des direkten Lichts wegen der angenommenen Lichtfallen gleich. Bei Verringerung von  $\theta_a$  nimmt der absorbierte Anteil des diffusen Lichts wegen der Einschränkung des Akzeptanzwinkels ab. Die Verbesserung des Lighttrappings durch den angenommenen selektiven Filter kommt jedoch dem direkt einfallenden Licht zugute. Hier kann beispielsweise die Absorbanz bei  $\alpha d = 10^{-3}$  von weniger als 5 % auf bis zu 100 % gesteigert werden. Dieser Vorteil überwiegt bei weitem gegenüber dem Verlust, der beim diffusen Anteil des Sonnenlichts auftritt. Umgekehrt ist der Gewinn an direktem Sonnenlicht bei  $\alpha d = 10^{-1}$  gering im Vergleich zum Verlust beim diffusen Anteil. Somit wird klar, dass der spektrale Bereich der Richtungsselektivität genau dem Absorptionsvermögen des jeweiligen Absorbermaterials sowie an die relativen Intensitäten von direktem und diffusem Anteil am Sonnenlicht angepasst werden muss.

## **Teilprojekt 2: Frequenz-Downkonversion des Sonnenlichts und ihre Effizienzsteigerung durch photonische Kristalle**

Die Ausbeute von Dünnschichtsolarzellen im Bereich des kurzwelligen Lichts ist derzeit durch verschiedene Mechanismen begrenzt. Dies sind u. a.

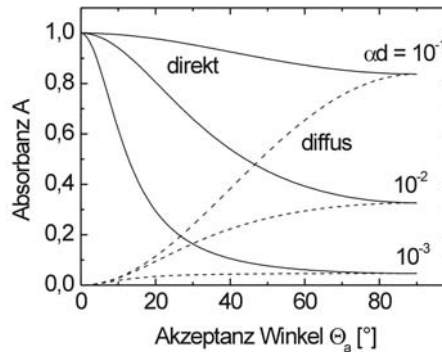


Abbildung 3.2:

Absorbanz des direkten und des diffusen Sonnenlichts als Funktion des Akzeptanzwinkels für Licht mit einer Absorptionslänge  $1/\alpha$ , die das 10-, 100- und 1000-fache der Zelldicke  $d$  beträgt. Während durch Einschränkung des Akzeptanzwinkels die Absorption des direkten Sonnenlichts von weniger als 5 % auf 100 % gesteigert werden kann (durchgezogene Kurve mit  $\alpha d = 10^{-3}$ ), wird vom diffusen Licht ein immer geringerer Anteil absorbiert (gestrichelte Kurven).

- (a) Absorptionsverluste im Glas, das entweder als Schutzabdeckung über den Solarzellen oder in Form eines sogenannten Superstrats gleichzeitig als Schutz und Trägermaterial für die Solarzelle dient,
- (b) Absorption in den transparenten leitfähigen Oxidschichten und
- (c) in den Kontaktschichten (hochdotierte p-Schichten in a-Si:H; CdS in CdS/CIGS) mit schlechten Sammlungseigenschaften.

Diese Verluste, die beispielsweise in a-Si:H Zellen mehr als  $3 \text{ mA/cm}^2$  betragen können, lassen sich reduzieren, wenn eine Konversion aus dem UV und dem violetten Spektralbereich in den nutzbaren Spektralbereich z. B. durch Farbstoffe (Phosphore) oder Farbzentren erreicht wird. Durch deren isotrope Abstrahlung ergeben sich jedoch wiederum Verluste des konvertierten Lichts von ungefähr 50 % durch Reemission in den offenen Halbraum. Diese Verluste lassen sich z. B. durch richtungsselektive, photonische Kristalle reduzieren.

Im Projekt sollen daher fluoreszierende Schichten in bzw. auf Gläsern oder Glaskeramiken hergestellt werden (Abbildung 3.3). Diese

werden dann zusätzlich mit photonischen Strukturen beschichtet, so dass auf einfache Weise der Nutzen des optischen Systems mit und ohne Strukturierung für die Quantenausbeute von Dünnschichtsolarzellen aus  $\alpha$ -Si:H und  $\mu$ c-Si:H (FZJ) und  $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$  (IPE) untersucht werden kann. Eine exemplarische Integration von frequenzkonvertierenden Schichten in beide Solarzellensysteme soll gezeigt werden.

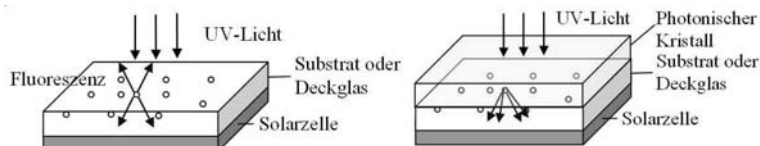


Abbildung 3.3:

Schema des Emissionsverhaltens einer Downkonversionsschicht ohne (links) und mit (rechts) photonischem Kristall als richtungsselektivem Reflektor

Die Downkonversion von hochenergetischen Photonen mit Hilfe von Farbstoffen wurde, u. a. im Zusammenhang mit Fluoreszenzkollektoren, schon vor mehr als 20 Jahren untersucht. In letzter Zeit ist eine Zunahme von Beiträgen zu verzeichnen, die sich aber nahezu ausschließlich auf die Verwendung von organischen Farbstoffen beziehen.<sup>2</sup> Diese Farbstoffe zeichnen sich durch hohe Konversionseffizienzen aus, haben aber i. A. breite Emissionsbanden und oft Probleme bei der Langzeitstabilität, wenn sie im nahen UV absorbieren. Phosphore und dotierte Gläser/Glaskeramiken haben diese Probleme i. A. nicht, die Konversionseffizienzen sind aber häufig stark vom Wirtsmaterial abhängig. Über die Anwendung von Phosphoren und dotierten Gläsern/Glaskeramiken als Fluoreszenzmaterialien zur Downkonversion hochenergetischer Photonen in Solarzellen gibt es keine einschlägigen Veröffentlichungen. Die Nutzung von seltenen Erden als Fluoreszenzmaterial ist wohl bekannt. Beispielsweise bietet die japanische Firma SUMITA Fluoreszenzgläser mit verschiedenen Farben an.<sup>3</sup> Eine Analyse der Emissionsspektren ergibt, dass eines der Gläser mit Tb dotiert ist. Dem Anregungsspektrum kann man entnehmen, dass die Absorption bei ca. 380 nm einsetzt und zu kürzeren Wellenlängen hin ansteigt. Die Emission verteilt sich auf mehrere Banden bei etwa

<sup>2</sup><http://www.wcpec.org/>.

<sup>3</sup><http://www.sumita-opt.co.jp/en/functional/functional04.htm>.

490, 540, 590 und 620 nm. Die stärkste Bande ist die bei 540 nm. Es ist bekannt, dass sich die Emissionsspektren nur wenig mit dem Wirtsmaterial verändern, dass aber das Absorptionsspektrum und die strahlende Ausbeute stark vom Wirtsmaterial abhängen können, wenn ein Energietransfer zwischen Wirtsmaterial und Tb stattfindet.

Die Vorteile von Tb-dotiertem Glas und -dotierten Glaskeramiken sind die Langzeitstabilität, und dass die Downkonversion grundsätzlich für alle Solarmodule nutzbar ist, bei denen der Spektralbereich der optischen Verluste der Module mit dem Absorptionsspektrum der Gläser gut überlappt.

Dies gilt bei Tb-dotiertem Glas für die Anwendung in Dünnschichtsolarzellen aus a-Si:H und C(IG)S. Bei diesen Zellentypen ist das hoch-energetische violette und ultraviolette Sonnenlicht aus unterschiedlichen Gründen derzeit nicht nutzbar. Die Downkonversion mit Tb bietet hier auf jeden Fall einen Gewinn. Zur Berechnung des Gewinns sind geeignete Daten bisher nicht verfügbar. Erste Untersuchungen an dem o. g. Fluoreszenzglas von SUMITA ergeben sehr niedrige Absorptionsquerschnitte. Diese Daten müssen allerdings noch durch Lebensdauerermessungen abgesichert werden. Eine wesentliche Aufgabe ist daher die Herstellung und Charakterisierung der Tb-Schichten im Hinblick auf die maximale Downkonversionseffizienz und den optischen Wirkungsquerschnitt für verschiedene Matrixmaterialien. Daraus erfolgt dann die Abschätzung der notwendigen Schichtdicken und Tb-Konzentrationen. Solche Schichten werden auf Teilbereiche von Substraten für die Dünnschichtsolarzellen aufgebracht und die Verbesserung der Ausbeute in direktem Vergleich, mit und ohne Downkonverterschicht bestimmt. Parallel erfolgt die Entwicklung der richtungsselektiven photonischen Kristalle für die stärkste Emissionslinie bei 540 nm. Stehen solche Kristalle zur Verfügung, werden sie auf die Downkonverterschichten aufgebracht und wiederum in direktem Vergleich mit/ohne in Solarzellen getestet.

Eine weitere Aufgabe ist die Suche nach Matrixmaterialien mit hoher Transferrate der Anregungsenergie vom Matrixmaterial auf die Farbzentren, den Einbau von anderen seltenen Erden mit geeigneten Emissionsspektren, sowie die Herstellung von Schichten mit Verfahren, die für große Flächen geeignet sind.

Wirtschaftlich ist für Tb-dotierte Gläser z. Zt. die größte Erfolgsaussicht bei Tandemzellen aus amorphem und mikrokristallinem Silizium (a-Si:H/ $\mu$ c-Si:H) zu erwarten. Hier begrenzt die a-Si:H-Topzelle den

Photostrom der Tandemzelle. Die Konversion der hochenergetischen Photonen kann somit durch eine Erhöhung des Stroms der Topzelle zu einer signifikanten Steigerung des Wirkungsgrades führen. Für CIGS ist der erwartete Gewinn niedriger, da die Überlappung mit dem Verlustbereich nicht so günstig ist. Daher ist außer der Erhöhung der Ausbeute durch photonische Kristalle für die CIGS-Solarzellen die Suche nach spektral angepassten Fluoreszenzmaterialien und geeigneten Wirtsmaterialien von besonderer Bedeutung. Die optischen Eigenschaften der photonischen Kristalle werden dann entsprechend angepasst.

### Teilprojekt 3: Verstärkung nichtlinearer Frequenz-Upkonversionseffekte durch metallische Nanopartikel

Das Solarzellenspektrum soll für Wellenlängen  $> 1100$  nm (Siliziumabsorptionskante) für die Photovoltaik durch geeignete Frequenz-Upkonversion nutzbar gemacht werden. Obwohl die Möglichkeiten der Downkonversion aus dem ultravioletten in den sichtbaren Spektralbereich mit Farbstoffen schon in der Literatur diskutiert worden sind und Materialien dafür bereits untersucht wurden, sind entsprechende Materialien für die Upkonversion des Sonnenlichtes im Spektralbereich von 1200 bis 1600 nm bisher weitgehend unbekannt. Upkonversion kann entweder unter kohärenten Bedingungen durch Phasenanpassung in nichtlinear optischen Materialien (Gläsern) oder mit inkohärentem Licht an seltenen Erdmetallen erzeugt werden.

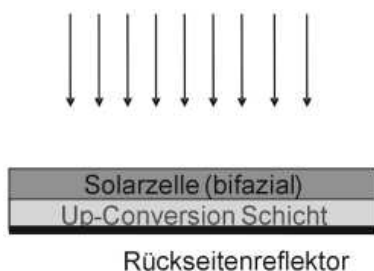


Abbildung 3.4:  
Schema für die Integration einer Upkonversionsschichten in eine Bifazialzelle

In einer upkonvertierenden Schicht auf der Rückseite einer bifazialen Solarzelle (siehe Abbildung 3.4) könnten jeweils zwei oder mehrere,

von der Solarzelle nicht absorbierte Photonen im infraroten Spektralbereich in dieser Schicht nach sequentieller Absorption zu einem sichtbaren Photon upkonvertiert werden, das daraufhin von der Solarzelle absorbiert werden kann. Der theoretische Wirkungsgrad eines derartigen Systems liegt bei fast 50 %.<sup>4</sup> Die Effizienz von Upkonversionsprozessen hängt hierbei erheblich von den Gitterschwingungen (Phononen) des Systems ab, in dem die seltenen Erdmetalle eingebaut sind. Kleine Phononenfrequenzen verringern die Wahrscheinlichkeit für strahlungslose Übergänge und ermöglichen so eine erhöhte Lichtausbeute. (Phononen sind quantisierte molekulare Schwingungen in einem Material, deren Energie im optischen Frequenzbereich liegt.) Wenn der angeregte Zustand des seltenen Erdmetalls nur knapp über dem nächst tiefergelegenen Niveau liegt, sind nur wenige Phononen nötig, um den Energieabstand strahlungslos zu überbrücken. Die Upkonversionseffizienzen in Gläsern sind bislang allerdings sehr niedrig und liegen zwischen  $10^{-3}$  und  $10^{-5}$ .<sup>5</sup>

Die Effizienz für Upkonversionsprozesse ist aber nicht nur durch die Wahl eines Systems mit kleinen Phononenfrequenzen, sondern auch durch die Größe der Matrix, in der das seltene Erdmetall eingebaut ist, bestimmt. In Nanokristallen können sich nur kleine Phononenfrequenzen ausbilden.<sup>6</sup> Es erscheint daher sinnvoll, Glaskeramiken mit niedrigeren Phononenfrequenzen zu entwickeln, bei denen sich das seltene Erdmetall nicht nur in die Glasmatrix, sondern auch in darin erzeugte Nanokristalle einbaut, um so die Effizienz deutlich zu steigern. Derartige Glaskeramiken sind an der Universität Paderborn (UPb) bereits erfolgreich hergestellt worden.<sup>7</sup> Die Nanokristalle werden durch geeignete Zusatzdotierung und anschließende thermische Behandlung der Gläser hergestellt.

Im Teilprojekt 3 sollen Gläser, die mit asymmetrischen metallischen Nanopartikeln dotiert sind, für die Upkonversion untersucht und genutzt

---

<sup>4</sup>T. Trupke, M.A. Green, and P. Würfel, Improving solar cell efficiencies by up-konversion of sub-band-gap light, *J. Appl. Phys.* 92 (7), 4117 (2002).

<sup>5</sup>F. Auzel, *The Luminescence of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York (1979).

<sup>6</sup>P. N. Prasad, *Nanophotonics* (John Wiley & Sons Inc. 2004).

<sup>7</sup>S. Schweizer, L.W. Hobbs, M. Secu, J.-M. Spaeth, A. Edgar, G.V.M. Williams, Photostimulated Luminescence in Eu-doped Fluorochlorozirconate Glass Ceramics, *Appl. Phys. Letters* 83 (3), 449-451 (2003) und S. Schweizer, L.W. Hobbs, M. Secu, J.-M. Spaeth, A. Edgar, G.V.M. Williams, J. Hamlin, Photostimulated Luminescence from Fluorochlorozirconate Glass-Ceramics and the Effect of Crystallite Size, *J. Appl. Phys.* 97, 083522 (2005).

werden. In der Umgebung metallischer Nanopartikel entstehen durch Resonanzeffekte starke Überhöhungen des elektromagnetischen Feldes, die mehrere Größenordnungen betragen können. Dies wird beispielsweise beim oberflächenverstärkten Raman-Effekt zur Erhöhung der Streuantwort ausgenutzt. An den mit Metall-Nanopartikeln dotierten Gläsern sollen sowohl kohärente Upkonversion durch Phasenanpassung als auch inkohärente Upkonversion durch Dotierung mit seltenen Erden (Er, Ho, Tm, ...) aus dem nah-infraroten Spektralbereich quantitativ untersucht werden. Zur Verstärkung dieser Effekte soll der Einsatz von Lichtfallen und Mikrokavitäten untersucht werden.

Vorarbeiten zur Upkonversion an Phosphoren und Glaskeramiken existieren an der Universität Paderborn. An der MLU Halle sind bereits mit Metall-Nanopartikeln dotierte Gläser hergestellt worden. Erste Messungen zu deren nichtlinearen optischen Eigenschaften als Voraussetzung zur Untersuchung der kohärenten Upkonversion wurden ebenfalls durchgeführt. Erfahrungen mit der Simulation und Charakterisierung von Metall-Nanopartikeln stehen an der RWTH Aachen zur Verfügung. Die Untersuchungen zur Kopplung an asymmetrischen Metall-Nanopartikeln werden an der UPb und die zur Implantation von seltenen Erdmetallen in Gläsern werden am FZ Jülich durchgeführt. Diese Ergebnisse werden mit den am Fraunhofer ISE in Freiburg bearbeiteten konventionellen Upkonversionsschichten verglichen und evaluiert.

Bislang sind im Rahmen des Projektes an der UPb Serien von Zirkonfluorid-Glaskeramiken hergestellt worden, die unterschiedlich hoch mit Neodym dotiert sowie bei verschiedenen Temperaturen getempert wurden. Die thermische Behandlung führte zu einer deutlichen Erhöhung der Fluoreszenzintensität (siehe Abbildung 3.5). Im nächsten Schritt soll die Upkonversionseffizienz als Funktion des Nd-Dotierungslevels sowie der Höhe der Temperatur, bei der die Proben getempert wurden, untersucht werden. Erste Versuche an der MLU, die Zirkonfluorid-Glaskeramiken zusätzlich mit Ag-Nanopartikeln zu dotieren, sind ebenfalls erfolgreich verlaufen. Die Untersuchung der Kopplung zwischen Ag-Nanopartikel und seltener Erde erfolgt in Kürze.

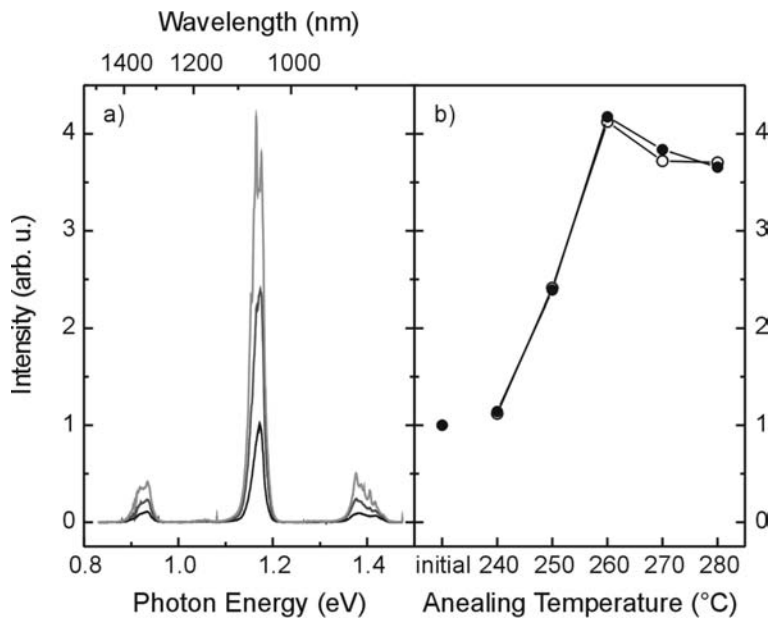


Abbildung 3.5: Infrarot-Fluoreszenzspektren von Nd-dotierten Zirkonfluorid-Glaskeramiken, die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert worden sind (a); Erhöhung der Fluoreszenz-Effizienz durch Tempern (○ bei 1060 nm, ● integral) (b)

## **4 Bandstrukturdesign: Ladungsträgertransport in siliziumbasierten Quantenstrukturen für zukünftige Höchsteffizienz-Solarzellen**

### **Verbundstruktur**

#### **Koordination**

Prof. Dr. Heinrich Kurz zusammen mit Dr. Bernd Spangenberg  
Institut für Halbleitertechnik  
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen  
Sommerfeldstraße 24  
52074 Aachen

#### **Verbundpartner und Aufgabenverteilung**

- Institut für Halbleitertechnik (IHT), RWTH Aachen, Prof. Kurz: Herstellung von Si/SiO<sub>2</sub>-MQWs und Deposition von Si-QDs mittels Remote-PECVD, Segregation und Kristallisation durch Rapid-Thermal-Annealing (RTA), optische (PL) und elektrische (IV) Vorabcharakterisierung
- Brandenburgische Technische Universität (BTU) Cottbus, Prof. Kittler: Elektrische und optische Charakterisierung (PL, Raman, FTIR, CL, EBIC, DLTS, Hall-Effekt)
- Institut für Festkörpertheorie und -optik (IFTO), Universität Jena, Prof. Bechstedt: Simulationen der elektronischen und optischen Eigenschaften von Volumenkristallen, Grenzflächen und Quantenstrukturen
- Hahn-Meitner-Institut GmbH (HMI), Berlin, Dr. M. Schmidt: UHV-Abscheidung von Si-Quantenschichten und Si-Quantenpunkt-

Strukturen, Kontaktierung und In-situ-Analyse, Defektanalytik, Photoleitung u. a.

- Gemeinschaftslabor für Elektronenmikroskopie (GFE), RWTH Aachen und Ernst-Ruska-Centrum für Mikroskopie und Spektroskopie mit Elektronen (ER-C), Forschungszentrum Jülich und Technische Hochschule Aachen, Prof. Mayer: Strukturelle und analytische Charakterisierung mittels speziellen Transmissions-elektronenmikroskopen mit  $C_s$ -Korrektoren und Monochromatoren
- Institut für Physikalische Elektronik (IPE), Universität Stuttgart, Prof. Rau: Kontaktierung, SSPG-Charakterisierung, photovoltaische Modellentwicklung

## Problemstellung und angestrebte Lösungswege

### Wirkungsgradbetrachtungen in Siliziumsolarzellen

Die Wirkungsgrade heutiger Si-Solarzellen, die großtechnisch und kostengünstig in der Massenproduktion hergestellt werden, liegen zwischen 14-17 %. Die theoretisch möglichen Werte liegen jedoch deutlich darüber. Die energetischen Verluste in Si-Solarzellen sind dabei im Wesentlichen auf zwei physikalische Effekte zurückzuführen:

Bedingt durch die Transmission der Photonen, deren Energie unterhalb der Si-Bandlückenenergie von 1,12 eV liegt, bleiben ca. 23 % der einfallenden Sonnenstrahlung materialbedingt ungenutzt, d. h. diese Strahlung wird nicht im Silizium absorbiert und liefert somit keinen Strombeitrag (siehe auch Abbildung 4.1).

Weiterhin werden bislang über 33 % des eingestrahlten Sonnenlichts ebenfalls nicht zur Stromerzeugung verwendet, sondern führen lediglich zu einer unerwünschten Erwärmung der Zellen. Verluste dieser Art entstehen, wenn sogenannte "heiße", d. h. schnelle und hochenergetische Ladungsträger auf Atome des Kristallgitters stoßen und ihre Bewegungsenergie in Form von Wärme abgeben. Heiße Ladungsträger entstehen immer dann, wenn die Energie der absorbierten Photonen deutlich über der Bandlückenenergie liegt. Gelingt es demzufolge, die heißen Ladungsträger aus der Solarzelle abzuführen, ohne dass sie ihre Energie vorher an das Kristallgitter abgeben können, würde

sich also ein deutlich höherer Wirkungsgrad erzielen lassen. Solche Konzepte sind in sogenannten Hot-Carrier-Solarzellen verankert. Um den absorbierbaren Strahlungsanteil des Sonnenspektrums spürbar zu erhöhen und dabei gleichzeitig auch noch eine signifikante Reduzierung der heißen Ladungsträger zu erzielen, ist man zusätzlich bestrebt, die Bandlückenenergie im Silizium mittels "Bandgap-Engineering" gezielt auf Werte oberhalb der eigentlichen Bandlückenenergie, z. B. von 1,12-1,8 eV einzustellen. Solche Konzepte werden in sogenannten Tandem-Solarzellen verfolgt (Abbildung 4.1).

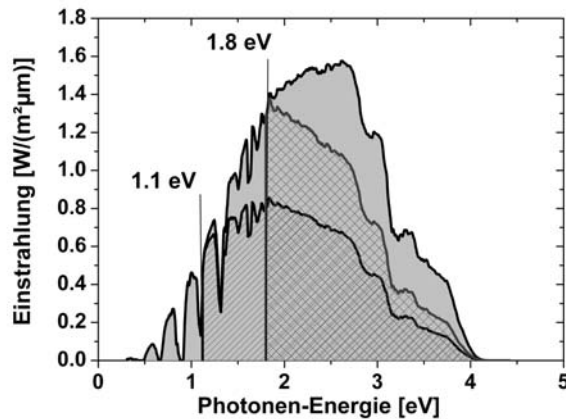


Abbildung 4.1:

Verwertbares Sonnenspektrum beim Einsatz einer konventionellen Si-Solarzelle mit Bandlückenenergie  $E_G = 1,12 \text{ eV}$  (einfach schraffierter Bereich) und einer Tandem-Solarzelle mit  $E_G = 1,8 \text{ eV}$  (einfach + doppelt schraffierte Bereiche)

Bei erfolgreicher Umsetzung dieser beiden innovativen Zellkonzepte sollte es möglich sein, das von Shockley und Queisser vorausgesagte theoretische Effizienzlimes für Si-Solarzellen von ca. 31 % wesentlich zu überbieten und Wirkungsgrade von 45-66 % in Solarzellen der nächsten Generation zu erzielen, was in Konzepten der Dritt-Generation-PV prognostiziert wird.

### Projektspezifische Grundlagenaspekte

In der Tandem-Solarzelle werden Siliziummaterialien mit unterschiedlichen Bandabständen so übereinander geschichtet, dass größere Teile des Lichtspektrums optimal genutzt werden können. Mit abnehmender Dicke der absorptionsempfindlichen Schicht entstehen größere Bandlücken. Das gleiche Grundmaterial kann also verschiedene Bandabstände aufweisen. In diesem Arbeitsschwerpunkt wird untersucht, wie Silizium- und Siliziumdioxidschichten angepasst werden können, damit das Si-Material optimal auf das einfallende Licht abgestimmt ist. Konkret wird angestrebt, die Bandlückenenergie in den Si-Schichten von 1,12-1,8 eV gezielt einzustellen, also ein Bandgap-Engineering durchzuführen.

In der Hot-Carrier-Solarzelle soll die Relaxation der Ladungsträger reduziert bzw. im Idealfall komplett verhindert werden. Das heißt, die Abgabe der Energie an das Kristallgitter soll unterdrückt oder so weit verlangsamt werden, dass die heißen, hochenergetischen Ladungsträger über sogenannte membranartige, energie-selektive Tunnelkontakte zu den eigentlichen Metallkontakten der Solarzelle gelangen können, damit auch sie zum Stromgewinn beitragen. Bei diesem Verfahren spielen quantenphysikalische Effekte eine große Rolle, wie zum Beispiel der Einfluss von Größe und Dichte herzustellender Si-Quantenpunkte, die für diesen Zweck untersucht und eingesetzt werden sollen.

### Ziel des Verbundprojektes

Ziel des Verbundprojekts ist es, durch die Vernetzung von Instituten aus Großforschungseinrichtungen, Universitäten und Technischen Hochschulen mit unterschiedlichen Arbeitsschwerpunkten und Kompetenzen die Grundlagenforschung im Siliziumsolarbereich auf höhere Energieeffizienz zu fokussieren. Das in Kooperation mit Technologie-, Simulations- und Analysepartnern angestrebte Ziel soll im Verbundvorhaben durch zwei sich ergänzende, nanotechnologisch orientierte Zugänge auf monokristallinem Si-Substratmaterial wie folgt erreicht werden:

- Stapelschichten aus Silizium und Siliziumdioxid, sogenannte Multi-Quantentopfstrukturen (Multiple Quantum Wells, MQW), zur zusätzlichen Erhöhung der Sonnenlicht-Absorption;
- punktförmige Siliziumstrukturen, sogenannte Si-Quantenpunkte (Quantum Dots, QD), die als energie-selektive resonante Tunnelkontakte fungieren, durch die die heißen, hochenergetischen Ladungsträger abgeführt werden sollen.

Beide Konzepte bearbeiten Fragestellungen und Aufgaben, die forschungsspezifischen Grundlagencharakter besitzen. Es sollen neue Wege und alternative Möglichkeiten untersucht und beleuchtet werden, die es gestatten, technologische Teillösungen zu erarbeiten, die den Weg für die zukünftige Fertigung von Höchsteffizienz-Solarzellen ebnen. Das Verbundprojekt vernetzt dazu Forschergruppen, die eine ausgezeichnete Expertise und große Erfahrung auf den Gebieten der Solarzellentechnologie und -charakterisierung (Wafer- und Dünnschichttechnologien), neuer optischer Materialien, Schichtherstellung, Mikro- und Nanostrukturierung sowie Charakterisierung und Modellierung optischer und elektronischer Eigenschaften besitzen (siehe Verbunddarstellung).

## Aktueller Stand des Projektes

Die bislang erzielten Forschungsergebnisse des Forschungsverbundes konzentrieren sich schwerpunktmäßig auf die drei Arbeitspakete Technologie, Analyse und Simulation, auf die hier kurz eingegangen wird.

### Bereich Technologie

#### Arbeitspaket "Si/SiO<sub>2</sub>-Multi-Quantentöpfe"

- Remote-PECVD-Herstellungsprozess von Si/SiO<sub>2</sub>-Multi-Quantentöpfen mit bis zu 10 Perioden bei variierender Si-Schichtdicke von 1-4 nm auf Si-, Quarz- und Saphirsubstraten entwickelt (Abbildung 4.2), um den Substrateinfluss auf die Kristallisation extrem dünner Si-Schichten zu bewerten, der sich als kritischer Parameter erwies.

Die Kristallisation wurde mittels verschiedener Temper-Verfahren (Ofentemperung, RTA und Laser-Annealing) durchgeführt und mit Photolumineszenz- und Raman-Messungen charakterisiert. Der konkrete Mechanismus zur Nanokristallit-Bildung bzw. deren Limitierung wird aufgrund von zwei konträren Hypothesen noch diskutiert und untersucht. Es wurde eine 3- bis 4-fache Erhöhung des kristallinen Si-Anteils auf Saphir im Vergleich zu Quarzsubstraten erreicht. Erstmals konnten Si-Schichten mit nur 1 nm Dicke auf Saphir abgeschieden werden, die bislang ca. 15 % kristalline Anteile aufwiesen.

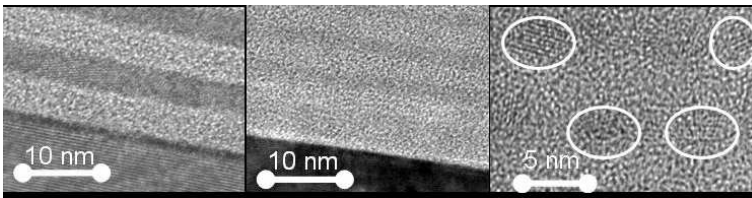


Abbildung 4.2:

TEM-Analysen von Si/SiO<sub>2</sub>-Quantentöpfen auf Saphirsubstrat, getempert bei 1100°C für 30 Sekunden; 5 nm/3 nm Si/SiO<sub>2</sub> (links), 2 nm/3 nm Si/SiO<sub>2</sub> (Mitte und rechts). Deutlich erkennbar die kristallinen Bereiche in den Si-Quantentöpfen.

- Nachweis der gezielt einstellbaren Bandlücken-Energie-Verschiebung in Si/SiO<sub>2</sub>-Multi-Quantentöpfen mit 1-4 nm Si-Schichten auf Saphirsubstrat zwischen 1,12 eV bis 1,6 eV bei T = 75 K erbracht.

Ab 3 nm Si-Schichtdicke zeigen alle Stapel-Schichtstrukturen (aufgrund des Confinement-Effekts) auch bei Raumtemperatur PL-Verhalten, was aber ab 4 nm Si-Dicke (Verlust des Confinements) nicht mehr detektierbar ist (Abbildung 4.3).

Des Weiteren wurden Teststrukturen für vertikalen und lateralen Stromtransport durch bzw. in den abgeschiedenen MQW-Strukturen bei Raumtemperatur realisiert und elektrisch vermessen.

- Vertikaler Stromtransport durch die MQW

Hierfür wurden die MQW von oben und von der Substratrückseite mit leitenden metallischen Kontakten versehen und Strom-

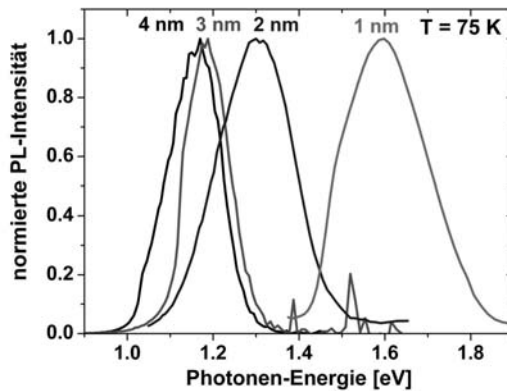


Abbildung 4.3:  
Tieftemperatur-PL-Spektren von Si/SiO<sub>2</sub>-Quantentopfstrukturen mit unterschiedlichen Si-Schichtdicken. Die SiO<sub>2</sub>-Schichtdicke beträgt in allen Proben 3 nm.

spannungsmessungen durchgeführt. Untersucht wurde der Einfluss der SiO<sub>2</sub>-Barrierendicke (1-5 nm) auf den Stromtransport in vertikaler Richtung. Hierbei wurde das Quantum-Confinement (räumliche Einschnürung der Ladungsträger in den Si-Quantentöpfen) ausgelotet. Festgestellt wurde ein drastischer Verlust der Ladungsträger-Quantisierung bei SiO<sub>2</sub>-Barrierendicken von 1 nm. Im Gegensatz dazu wurde jedoch eine Zunahme der vertikalen Stromdichte (Tunneltransportmechanismus) um ca. 4 bis 5 Größenordnungen mit abnehmender SiO<sub>2</sub>-Barrierendicke von 3 nm auf 1.5 nm registriert. Als dominierendes Stromtransportphänomen in vertikaler Richtung konnte der Tunnelmechanismus (direktes Tunneln u. Fowler-Nordheim-Tunneln) eindeutig identifiziert und anhand von Simulationen bestätigt werden.

- Lateraler Stromtransport in den MQW

Für diesen Zweck wurden in den MQW-Stacks in definierten Abständen durch Ätztechnik Kontaktlöcher in den MQW hergestellt, die anschließend mit Metall aufgefüllt wurden, so dass IV-Messungen in den dünnen Si-Schichten parallel zu den SiO<sub>2</sub>-Grenzflächen barrierenfrei durchgeführt werden konnten. Zur

Beschreibung des IV-Verhaltens von Metall-Halbleiter-Kontakten wurde die Schottky-Diodengleichung verwendet. Experimentell ermittelte IV-Kennlinien im Vergleich zu Modellrechnungen belegen, dass die gemessene IV-Charakteristik ausschließlich durch den Sperrstrom des Metall-Halbleiter-Kontakts modelliert werden kann und nicht durch den Serienwiderstand der eigentlichen Si-Schicht bestimmt wird.

Mit abnehmender Quantentopfbreite wurde deutliche Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit und steigender Einfluss der Schottky-Barriere registriert. Ursache hierfür ist offensichtlich der stark reduzierte kristalline Si-Anteil in den entsprechenden Schichten (100 % in 60 nm dicken Si-Schichten gegenüber nur ca. 15 % bei 3 nm). Man beobachtet beim lateralen Konzept (aufgrund der fehlenden  $\text{SiO}_2$ -Barrieren) eine Zunahme der Leitfähigkeit (Stromdichte) um acht Größenordnungen im Vergleich zum vertikalen Transportmechanismus (siehe Abbildung 4.4).

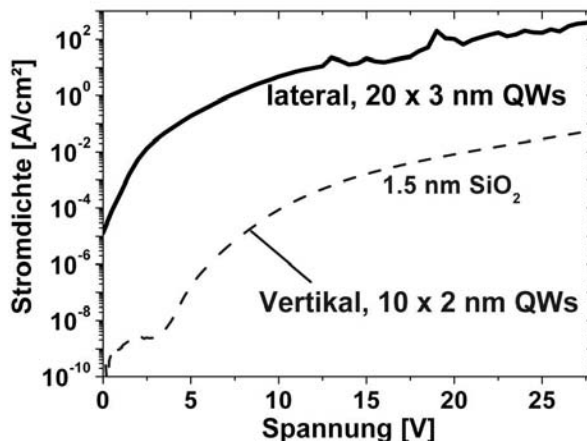


Abbildung 4.4:  
Vergleich der  $J(V)$ -Kennlinien lateral und vertikal kontaktierter  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Quantentöpfe

- Im Bereich der UHV-Depositionstechnik zur Abscheidung von c-Si- und a-Si-Einzelschichten wurden weitere Optimierungen und Modifikationen durchgeführt, so wurde u. a. die Adaption eines

STM an die UHV-Anlage abgeschlossen. Darüber hinaus wurde eine RF-Plasmaquelle mit Ionenmodus ergänzt und damit die Plasma-Oxidation von Si-Schichten realisiert.

### Arbeitspaket "Si-Quantenpunkte"

Entwickelt und optimiert wurde ein Depositionsprozess zur Abscheidung von siliziumreichem Oxid ( $\text{SiO}_x$ ), das nach Hochtemperaturbehandlung in Si-Quantenpunkte (Si-QD) eingebettet in eine  $\text{SiO}_2$ -Matrix übergeht. Diese Si-QD sollen als resonante Tunnelkontakte genutzt werden. Mittels HRTEM konnten nanokristalline Si-Punkte in amorpher  $\text{SiO}_2$ -Matrix erstmalig im Rahmen des Projektes nachgewiesen werden. Die Si-Nanokristallite sind ausschließlich in  $\text{SiO}_x$ -Schicht lokalisiert und ragen nicht in die  $\text{SiO}_2$ -Barrierenschichten hinein (Abbildung 4.5).

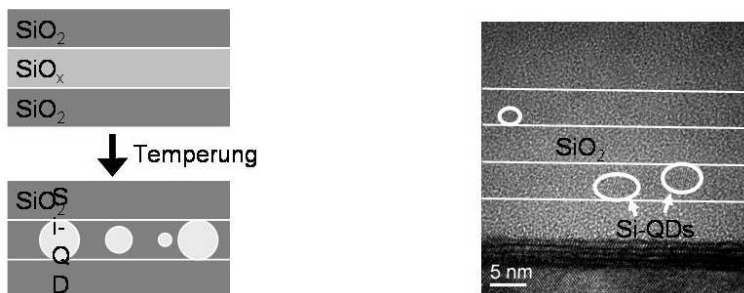


Abbildung 4.5:

Prinzipskizze der Herstellung von Si-QD eingebettet in  $\text{SiO}_2$  (links). TEM-Bild eines getemperten  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ -Schichtstapels (rechts). Die Si-Dicke aller Schichten betrug 5 nm. Durch Temperung kam es zur angestrebten Phasentrennung der  $\text{SiO}_x$ -Schichten in nanokristalline Si-QD und amorphes  $\text{SiO}_2$ .

Die Eigenschaften der  $\text{SiO}_x$ -Schichten wurden mittels PL-Messungen bei Raumtemperatur analysiert. An getemperten  $\text{SiO}_x$ -Schichten verschiebt sich die PL-Peak-Energie von 1,28 eV für ursprünglich 5 nm dünne  $\text{SiO}_x$ -Schichten bis zu 1,62 eV für 2-nm-Schichten. Somit lässt sich festhalten, dass auch Bandgap-Engineering mit Si-QD in  $\text{SiO}_2$ -Schichten durch Quantum-Confinement-Effekt gezielt und reproduzierbar möglich ist (Abbildung 4.6). Des Weiteren wurden Si-QD-Proben

mittels IV-Messungen bei tiefen Temperaturen (10 K) vermessen und der erste Nachweis des resonanten Tunnel-Effekts (negativer differentieller Widerstand in IV-Kennlinie) in solchen Strukturen demonstriert.

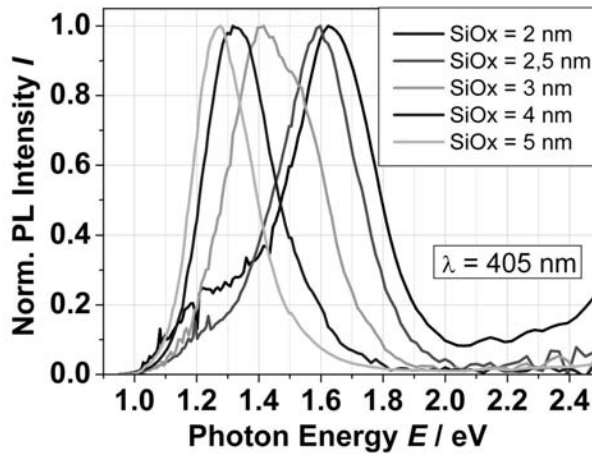


Abbildung 4.6:

Raumtemperatur-PL-Spektren von getemperten  $\text{SiO}_2/\text{SiO}_x$ -Schichtstapeln. Die  $\text{SiO}_x$ -Schichtdicke variiert zwischen 2 und 5 nm. Ursache des PL-Signals sind strahlende Rekombinationen in den Si-QD.

### Bereich Analytik

Im Bereich der Analytik wurde das Spektrum der projektspezifischen Messapparaturen wesentlich erweitert. Es wurden Near-UV-Photoelektronenspektroskopie von  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Multi-Quantentöpfen und Kristallisationsuntersuchungen durchgeführt,  $\text{SiO}_x$ -Schichten mittels XPS-Spektroskopie untersucht, Photoinjektionsuntersuchungen an  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Heteroübergängen sowie Photoleitungsmessungen an ultradünnen  $\text{Si}/\text{SiO}_2$ -Sandwiches durchgeführt und Proben mit PL-, Raman- und FTIR-Spektroskopie analysiert. Erstmals konnten im Rahmen des Projektes Si-Quantenpunkte eingebettet in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix mit TEM-Analysen nachgewiesen werden. Die Verbesserung des Analysebereichs für die hochauflösenden TEM-Untersuchungen wurde mittels Nachdünnungsprozess an FIB-Lamellen mit Hilfe des Ionen-Aus-

dünnungsgeräts "Gentle Mill" erzielt. Weiterhin wurden elektrische Messungen zum Stromtransport in vertikaler und lateraler Richtung durch bzw. in MQW-Strukturen durchgeführt und erste Hinweise zur Beweglichkeit der Ladungsträger gesammelt. Zur elektrischen Charakterisierung der energie-selektiven resonanten Tunnelkontakte (Si-QD-Strukturen) wurde zusätzlich eine entsprechende Tieftemperatur-Messtechnik aufgebaut.

## **Bereich Simulation & Modellierung**

### **Komplex "Si/SiO<sub>2</sub>-Multi-Quantentöpfe"**

Es wurde eine Abschätzung der Wirkungsgradgrenzen von Si/SiO<sub>2</sub>-Quantenstrukturen in Tandem-Solarzellen unter Berücksichtigung des Absorptionsvermögens, der Ladungsträgerbeweglichkeit, der Lebensdauer und der elektrostatischen Verhältnisse im Halbleiterübergang durchgeführt. Das ermittelte Absorptionsverhalten der Quantenstrukturen liegt bei  $E > 1,7$  eV deutlich unterhalb der gemessenen Absorptionsdaten für amorphes Si (a-Si:H). Laut Berechnungen ist eine spürbare Verbesserung des Wirkungsgrades ( $> 28$  %) einer c-Si-Einzelzelle mit Tandemstrukturen bei a-Si:H ab einer Schichtdicke von 150 nm und bei Si/SiO<sub>2</sub>-Stapelschichten erst ab ca. 650 nm zu erwarten. Modellrechnungen für Solarzellen mit endlicher Beweglichkeit (pin-Version) für den Fall eines dominierenden exzitonischen Transports (IPE-Berechnungen der strahlenden Rekombinationsrate mit Zustandsdichten aus IFTO-Bandstruktur-Rechnungen) ergeben kritische Beweglichkeiten von  $\mu_{\text{krit}} = 0,05\text{--}0,2 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Diese Abschätzung bezieht sich auf das vertikale Transportkonzept der Tandemzelle, in dem der Stromtransport durch Tunnelprozesse durch die SiO<sub>2</sub>-Barrieren geprägt ist.

Es wurde eine Vielzahl von Si/SiO<sub>2</sub>-MQW-Strukturen bzw. kurzperiodischen Übergittern für Si-Schichtdicken zwischen 0,5 und 3,5 nm und SiO<sub>2</sub>-Barrierendicken von 0,7 und 1,4 nm für vier verschiedene Modelle DBM, BOM, HXG, HGM der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche mit unterschiedlichen Si-Ladungszuständen, Geometrien und Stöchiometrien im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie untersucht.

Die Rechnungen wurden verfeinert speziell für die Bandlücken der MQW-Strukturen. Um dem Anregungsaspekt Rechnung zu tragen, wurden Vielteilchen-Wechselwirkungen berücksichtigt. Es wur-

den wichtige Erkenntnisse bezüglich Öffnung der Bandlücke, Beeinflussung der Quantenstrukturen durch Wasserstoff-Behandlung, zum Tunnel- und Confinement-Effekt gewonnen sowie Vorhersagen der Änderung der optischen Absorption für tiefe Temperaturen getroffen.

### **Komplex "Si-Quantenpunkte"**

Es wurde versucht, wichtigen Realstruktureinflüssen auf die Si-Nano-kristalle und die Einbettung dieser Nano-Objekte mit Durchmessern bis zu 1,2 nm in ein amorphes Oxid Rechnung zu tragen. Der Einfluss von Vielteilcheneffekten wie Elektron-Loch- und Quasiteilchenwechselwirkungen auf das optische Absorptionsspektrum wurde für diese Modellstrukturen (wasserstoffabgesättigte Si-Nanokristalle) im Rahmen von Dyson- und Bethe-Salpeter-Gleichungen untersucht. Zum Vergleich wurden Ergebnisse der zeitabhängigen Dichtefunktionaltheorie herangezogen. Erste Teststrukturen von kleinen Si-Punkten in einer amorphen  $\text{SiO}_2$ -Matrix wurden im Rahmen der Superzellen-Methode simuliert.

### **Bewertung und Bemerkungen zur Projektentwicklung**

Aufgrund der Komplexität der physikalisch-wissenschaftlichen Fragestellung verbunden mit den außergewöhnlich hohen technologischen und analytischen Herausforderungen, die dieses äußerst anspruchsvolle Projekt beinhalten, sind die Zielstellungen nur bei optimalem Verlauf erreichbar. Der bisher erarbeitete Kenntnisstand macht vermutlich eine erfolgreiche Fortsetzung des Verbundprojektes über den anvisierten Förderzeitraum hinaus erforderlich. Positiv festzustellen ist zunächst die Tatsache, dass inzwischen sowohl mit dem Si/ $\text{SiO}_2$ -Stapelkonzept (Übergitter-Ansatz) als auch mit dem Si-Quantenpunkt-Konzept (Si-QD eingebettet in einer  $\text{SiO}_2$ -Matrix) ein flexibel und reproduzierbar einstellbares Bandstrukturdesign von 1,1 eV bis 1,6 eV frei definierbar betrieben werden kann. Kernprobleme sind die bislang noch unzureichende Kristallinität (nur ca. 15-25 %) in extrem dünnen (< 2 nm) Si-Stapelschichten, obwohl hier enorme Fortschritte erzielt wurden - allerdings auch noch nicht alle technologischen Möglichkeiten ausgereizt scheinen. Im Fokus stehen weiterhin die relativ niedrigen Ladungsträgerbeweglichkeiten (bislang sowohl im vertikalen

als auch im lateralen Stromtransportkonzept nur unter gewissen Annahmen lediglich abgeschätzt), die sich als kritische Größen auf die Sammeleigenschaften potentieller Solarzellen auswirken. Darüber hinaus belegen Absorptionsmessungen und erste begleitende Abschätzungen, dass das Übergitterkonzept der Tandem-Solarzelle im Vergleich zur a-Si:H-Zelle erst ab einer Schichtstapel-Dicke  $> 650$  nm zu einer spürbaren Verbesserung des Wirkungsgrades  $> 28$  % führen würde. Die Realisierung solcher Stapelschichten wäre mit dem im Rahmen des Projektes entwickelten Depositionsverfahrens extrem zeitaufwendig und würde einen grenzlastigen Betreibermodus des Equipments erfordern. Im Fokus des letzten Förderjahres stehen Si-Quantenpunktstrukturen und deren Untersuchung für energie-selektive resonante Tunnelkontakte, die benötigt werden, um die über die Bandkante angeregten Ladungsträger vor deren Relaxation über diese Kontakte abzuführen, und somit einen weiteren Strombeitrag in künftigen Si-Solarzellen erzielen zu können.

## Fazit

Machbarkeitsbewertung und erste Zelldesignervorschläge unter Berücksichtigung der kritischen Größen "Ladungsträgerbeweglichkeit" sowie erste elektrische Messungen zum Ladungsträgertransport (vertikal und lateral) demonstrieren die prinzipielle Funktionsweise der Tandem-Solarzelle. Hierfür und für Teststrukturen der Hot-Carrier-Zelle gilt es jedoch, noch weitere zusätzliche Ansätze auszuloten. Unabhängig von den festgestellten und zurzeit noch nicht überwundenen Limitierungen erscheinen die formulierten Meilensteine des Projekts durchaus für beide Arbeitsschwerpunkte erreichbar.



## **5 BiogasCropsNetwork: Grundlagen der Biogasgewinnung aus pflanzlicher Biomasse**

Günter Busch, Lehrstuhl für Abfallwirtschaft, Brandenburgische Technische Universität Cottbus (BTU)

Stefan Köhler, Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP)

Karen Sensel, Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP)

### **Überblick zum Biogas Crops Network**

#### **Einleitung und Problemstellung**

Im Rahmen der Umsetzung einer nachhaltigen Energiepolitik in Deutschland kommt der Bioenergie eine besondere Bedeutung zu. Mit über zwei Dritteln (68 %) leistet sie den mit Abstand größten Beitrag zur Energiegewinnung aus erneuerbaren Energien, gefolgt von Wasserkraft (14 %) und Windenergie (12 %), wobei die Verwendung der Biomasse zur Wärmeengewinnung überwiegt (75 %).<sup>1</sup> Der Anteil der Biomasse an der Stromerzeugung liegt nach unterschiedlichen Angaben derzeit bei nur ca. 2 %, allerdings bei stark steigender Tendenz.

Nach aktuellen Schätzungen gab es Ende 2006 in Deutschland ca. 3 500 Biogasanlagen, welche mehr als 5 Mrd. kWh Strom erzeugten. Seit der Novellierung des Erneuerbare-Energien-Gesetzes (EEG) 2004 wurden allein ca. 1 600 Anlagen neu errichtet (vgl. Abbildung 5.1). Für das laufende Jahr wird mit einer Stromerzeugung aus Biogas von mehr als 10 Mrd. kWh gerechnet.<sup>2</sup> Etwa die Hälfte des technischen Biogaspotenzials ist aus landwirtschaftlichen Abprodukten (Ernterückständen, Exkrementen, Einstreu) und aus Dauergrünland zu gewinnen,

---

<sup>1</sup>Müller 2007.

<sup>2</sup>Fachverband Biogas 2007.

wohingegen die nachwachsenden Rohstoffe mit 33 % zum Gesamtpotenzial an Biogas beitragen.<sup>3</sup> Während die übergroße Mehrheit der bestehenden Anlagen durch Kofermentation unterschiedlicher Substrate betrieben wird, kommen bereits in ca. 15 % der Biogasanlagen ausschließlich Energiepflanzen zum Einsatz.<sup>4</sup>

Biogas entsteht durch die anaerobe Vergärung von organischem Ausgangsmaterial durch hydrolytische und methanogene Bakterien. Obwohl Ausgangs- und Endprodukte weitgehend bekannt, sind die grundlegenden Vorgänge der Stoffwandlung im Biogasreaktor bisher kaum erforscht. Die bestehenden Biogasanlagen werden wegen der unzureichenden Kenntnis mikrobiologischer und biochemischer Prozesse vor allem auf der Basis empirischer Erfahrungen und deutlich unterhalb der Kapazitätsgrenze betrieben. Das wirkt sich negativ auf das ökonomische und ökologische Ergebnis der Biogaserzeugung aus.

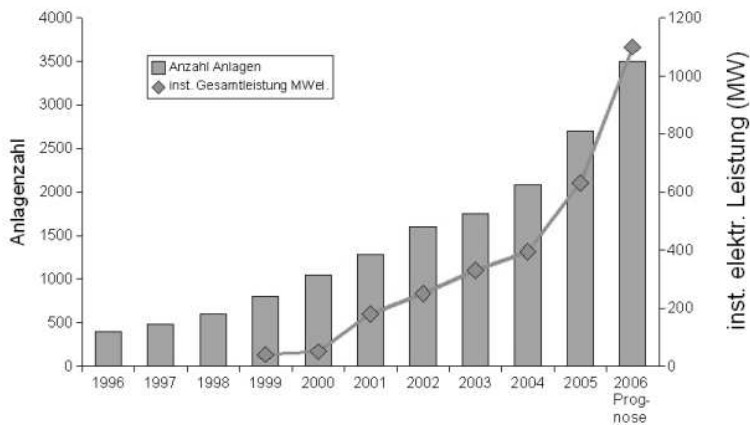


Abbildung 5.1: Entwicklung der Biogaserzeugung in Deutschland

## Aufgaben und Ziele

Aufgabe des Biogas Crops Network (BCN) ist die systematische Analyse der mikrobiologischen Stoffwandlung unter besonderer Be-

<sup>3</sup>Ramesohl und Arnold 2006.

<sup>4</sup>Weiland 2006.

rücksichtigung des Einflusses der Pflanzensubstrat-Bereitstellung, der am Prozess beteiligten Mikroorganismen und ihrer Stoffwechselprodukte sowie der Prozessführung. Neu ist, dass sich das BCN der Grundlagenforschung entlang der kompletten Prozesskette Energiespeicher (Pflanze) - Energiewandlung (Reaktor) - Energieträger (Biogas) widmet. Forschungsinhalte des BCN sind Untersuchungen zu den Schwerpunkten

- Aufbereitung und Bereitstellung der pflanzlichen Substrate (Mais, Roggen, Grünland-Aufwuchs, Rüben);
- Mikrobiologie und Biochemie der anaeroben mikrobiellen Konversion;
- Grundlagen der Prozessführung und -steuerung;
- Mathematische Modellierung und ökonomische Sensitivitätsanalyse.

Mit den Ergebnissen der 14 im Rahmen des BCN geförderten Einzelprojekte sollen die Grundlagen geschaffen werden für eine deutliche Verbesserung der energetischen Effektivität des Gesamtprozesses. Die Forschung soll dazu beitragen, die Biogasproduktion zukünftig besser zu steuern, negative Effekte wie eine Versäuerung des Prozesses zu verhindern und die Ausbeute von derzeit rund 170-220 m<sup>3</sup> Biogas pro Tonne Pflanzenmaterial zu erhöhen.

### **Netzwerkpartner und Arbeitsstand**

Im BCN wirken zehn Forschungseinrichtungen zusammen:

- Leibniz-Institut für Agrartechnik Bornim e. V. (ATB)
- Brandenburgische Technische Universität Cottbus, Fakultät Umweltwissenschaften und Verfahrenstechnik, Lehrstuhl für Abfallwirtschaft (BTU)
- Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft Braunschweig, Institut für Technologie und Biosystemtechnik (FAL)
- Hochschule für Angewandte Wissenschaften Hamburg, Forschungsschwerpunkt Lifetec Process Engineering/Angewandte Mikrobiologie (HAWH)

- Humboldt-Universität zu Berlin, Landwirtschaftlich-Gärtnerische Fakultät, Fachgebiet Agrartechnik (HU)
- Institut für Agrar- und Stadtökologische Projekte an der Humboldt-Universität zu Berlin (IASP)
- Bayerische Landesanstalt für Landwirtschaft, Institut für Landtechnik, Bauwesen und Umwelttechnik (LfL)
- Technische Universität München, Lehrstuhl für Siedlungswasserwirtschaft (TUM)
- Universität Heidelberg, Lehrstuhl Simulation in Technology (UH-SiT)
- Universität Hohenheim, Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen (UH)

Die 14 Einzelprojekte sind in vier Arbeitsgruppen strukturiert:

- Arbeitsgruppe 1: Lagerungs- und Konservierungsverhalten von Biogas Crops
- Arbeitsgruppe 2a: Prozessführung und -steuerung
- Arbeitsgruppe 2b: Bakterielle Populationsdynamik unter Einfluss der Prozessführung mit Analyse der Struktur, Zusammensetzung und Aktivität der mikrobiellen Biozöten
- Arbeitsgruppe 3: Prozessmodellierung und Synthese

Die Laufzeit der meisten Einzelvorhaben im BCN begann am 01.09.2005, diese Projekte enden planmäßig am 31.08.2008. Neben vier Netzwerktreffen (jeweils zu Beginn und Ende der Vegetationsperiode) fanden mehrere Workshops auf Arbeitsgruppenebene statt. Ein Ringversuch zu den analytischen Methoden unter Federführung der BTU sowie experimentelle und analytische Untersuchungen zu zwei Vegetationsperioden (2005 und 2006) wurden weitgehend abgeschlossen. Beispielhaft für die umfangreichen bisherigen Forschungsergebnisse wird im Folgenden über Ergebnisse aus der Arbeitsgruppe 2a berichtet.

## Prozessführung und -steuerung

### Überblick

In der Arbeitsgruppe 2a werden die klassische Nassvergärung und die zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung untersucht und auf die Nutzung nachwachsender Rohstoffe optimiert. Die zweistufige Fest-Flüssig-Vergärung als relativ junges Verfahren zeichnet sich dabei durch eine sehr hohe Prozessstabilität und gute Steuer- bzw. Regelbarkeit aus. Sie kommt vollständig ohne den Zusatz oder die Grundlast von Gülle aus und ist daher für die Nutzung von nachwachsenden Rohstoffen zur Biogasgewinnung sehr gut geeignet. Aufgrund seines innovativen Charakters wird dieses Verfahren im Folgenden näher erläutert.

An der Entwicklung der Prozessführung und -steuerung dieses Verfahrens sind das Leibniz-Institut für Agrartechnik Bornim (Substrat: Roggensilage), die Universität Hohenheim, Landesanstalt für Landwirtschaftliches Maschinen- und Bauwesen (Grassilage) und die BTU Cottbus, Lehrstuhl Abfallwirtschaft (Maisilage) beteiligt. Diese drei Einrichtungen verwenden abgestimmte Versuchseinrichtungen, haben sich auf ein gemeinsames Mess- und Analyseprogramm geeinigt und tauschen ihre Ergebnisse regelmäßig aus.

### Versuchsdesign

Der Grundgedanke der zweistufigen Trocken-Nass-Vergärung besteht in der strengen apparate- und prozesstechnischen Trennung der beiden Hauptprozesse Hydrolyse und Methanisierung. Für beide Teilprozesse können optimale Prozessbedingungen eingestellt werden, ohne dass die sonst beobachtete Parameterkonkurrenz berücksichtigt werden muss.

Während die Hydrolyse der intensitätsbestimmende Schritt ist und damit sowohl die Gasausbeute als auch die Dimensionierung des Verfahrens wesentlich bestimmt, hat sich die Methanstufe als weitestgehend unkritisch hinsichtlich Prozessstabilität und Prozessintensität erwiesen. Das ist hauptsächlich auf die Nutzung einer immobilisierten Biozönose auf Füllkörpern zurückzuführen, in der sich eine ca. fünf- bis siebenfach höhere Artenvielfalt als in herkömmlichen Biogasanlagen findet und in der wegen laminarer Strömungsbedingungen keine mechanische Beeinflussung des Biofilms stattfindet. Die Untersuchun-

gen konzentrieren sich daher hauptsächlich auf die Grundlagen der Prozessführung in der Hydrolyse.

Abbildung 5.2 zeigt die grundlegenden methodischen Ansätze zur Verbesserung der Prozessstabilität, der Ausbeute und der Gasqualität.

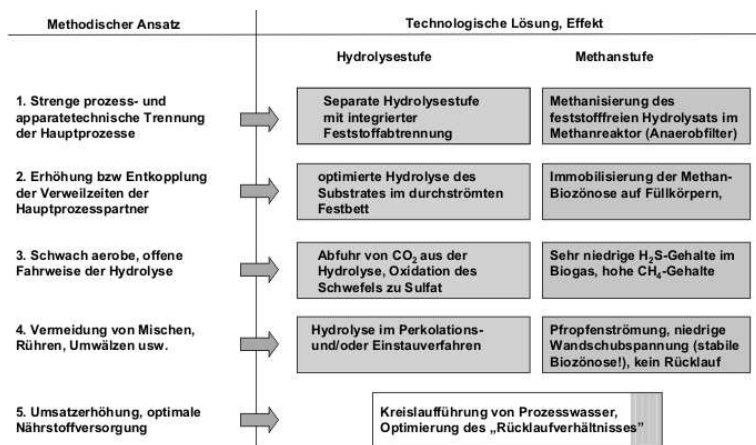


Abbildung 5.2: Methodisches Vorgehen zur Prozessgestaltung

Zur Untersuchung der erwarteten und letztendlich auch bestätigten Effekte wurden Versuchsanordnungen gemäß der Abbildung 5.3 verwendet.

Die analytische Begleitung der abgestimmten Versuche bestand in der Bestimmung der Gasmengen und -qualitäten, des Abbaus organischer Trockensubstanz, der Bildung von Säuren in der Hydrolyse sowie anderer löslicher organischer Inhaltstoffe, ausgedrückt durch den CSB des Hydrolysats, des Abbaus des CSB in der Methanstufe, des pH-Wertes sowie der Leitfähigkeit und des Gehaltes an Nährstoffen und Spurenelementen.

## Ergebnisse

Es zeigte sich, dass mit der zweistufigen Fest-Flüssig-Vergärung sowohl eine hohe Ausbeute an Methan, bezogen auf die eingesetzte organische Trockensubstanz, und eine hohe Stabilität erreicht werden können. Der hydrolytische Abbau ist jedoch nicht vollständig unabhän-

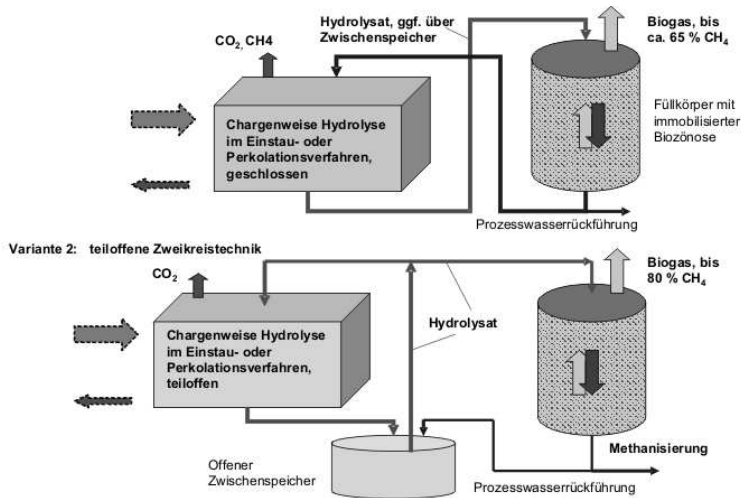


Abbildung 5.3: Versuchsanordnungen

gig von der Methanisierung zu betrachten, weil bei der Trocken-Nass-Vergärung eine Kreislaufrückführung von Prozesswasser erforderlich ist. In diesem Prozesswasser reichern sich offenbar Nähr- und Spurenstoffe sowie Enzyme und Mikroorganismen an. Die Stoffumsätze erhöhen sich dadurch beträchtlich, was sich in einer Erhöhung des möglichen Durchsatzes bzw. in einer Verringerung der erforderlichen Apparategröße niederschlagen kann. Die ständige Kreislaufrückführung über einen Zeitraum von vier Monaten erbrachte für Maissilage eine Freisetzungsrate von über 600 g CSB/kg oTS Maissilage innerhalb von zehn Tagen, während bei der Verwendung von frischem Prozesswasser unter sonst gleichen Bedingungen lediglich 320 g CSB/kg oTS Maissilage erhalten wurden. Ein weiterer Vorteil der hier beschriebenen Technologie ist die Möglichkeit, die Biogasproduktion durch die Zugabe des Hydrolysats in den Methanreaktor zu steuern. Diesen Effekt verdeutlicht die Abbildung 5.4.

In der Versuchsanlage der BTU Cottbus wurden erfolgreiche Untersuchungen zu einer offenen Fahrweise der Hydrolyse durchgeführt. Zu den Vorteilen dieser Verfahrensmodifikation gehört insbesondere die Abgabe von etwa 50 % des im Gesamtprozess entstehenden Kohlen-

dioxids mit dem Ergebnis, dass die Methankonzentration des Biogases mindestens 70 % beträgt und bis zu 82 % erreichen kann. Des Weiteren erfolgt durch den Zutritt von Luftsauerstoff die Oxidation des Schwefels zu Sulfat, wodurch die Bildung von Schwefelwasserstoff in der Methanstufe so stark vermindert werden kann, dass auf eine Entschwefelung des Biogases bei der Verwendung in Gasmotoren verzichtet werden kann. Durch den Zutritt von Luftsauerstoff werden außerdem im Zusammenwirken mit einem hohen Säurepotential die Methanbakterien, die aus der Methanstufe mit dem Prozesswasser in die Hydrolyse transportiert werden, ausreichend inhibiert. Dadurch ist die Methanbildung in der Hydrolyse sehr gering. Bei vollkommener geschlossener Fahrweise setzt hingegen nach ca. 50 % der Gesamtprozessdauer (ca. 20 d) eine erhebliche Methanbildung auch in der Hydrolyse ein, wie die Untersuchungen am ATB und an der Universität Hohenheim zeigten.

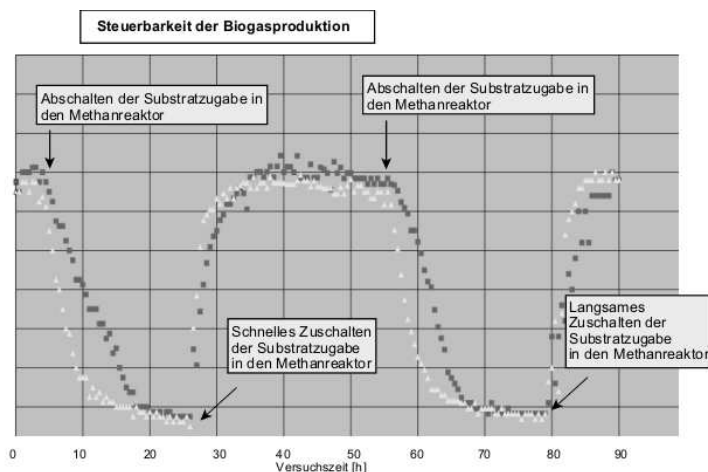


Abbildung 5.4: Regelbarkeit der Biogasproduktion

In der Methanstufe wurden Methanbakterien bzw. Biozönosen auf handelsüblichen Kunststofffüllkörpern (Aufwuchskörper aus der aeroben Abwasserbehandlung) immobilisiert und bilden dort einen Biofilm sehr geringer Dicke ( $< 0,5 \text{ mm}$ ). Das Hydrolysat wird im Pfropfenstrom durch die Füllkörperschüttung geführt, wobei die mittlere Verweilzeit

ca. 18-24 Stunden beträgt. Von allen beteiligten Forschungseinrichtungen wurde berichtet, dass die Stabilität der Methanstufe unerwartet hoch ist und es im Regelbetrieb zu keinem Prozessversagen gekommen ist. Für diesen positiven Effekt sind nach bisheriger Erkenntnis zwei Effekte verantwortlich: Am ATB wurde festgestellt, dass die Artenvielfalt im Biofilm wesentlich größer ist als in herkömmlichen Biogasanlagen. Dadurch ist eine deutlich bessere Anpassungsfähigkeit an wechselnde Substrate gegeben und die Prozessstabilität erhöht sich. Des Weiteren wird das Hydrolysat mit sehr geringer Strömungsgeschwindigkeit bei Reynolds-Zahlen im Bereich von 1 durch den Methanreaktor geführt. Die Wandschubspannung ist sehr gering, es wird eine mechanische Zerstörung des Biofilms vermieden und der komplizierte Stoffwechsel zwischen den verschiedenen Mikroorganismen wird nicht behindert.

Eine Animpfung durch ausgefaultes Gärsubstrat ist nicht erforderlich, da die Methanbakterien durch die Immobilisierung im Prozess verbleiben und im Prozesswasser eine für die Animpfung der Hydrolyse ausreichende Populationsvielfalt und -dichte vorhanden ist.

## Diskussion

Die Untersuchungen haben die Eignung und die Potentiale der zweistufigen Trocken-Nass-Vergärung nachgewiesen bzw. offengelegt. Die Ergebnisse sind allerdings statistisch noch nicht ausreichend gesichert, da der Aufwand beim Aufbau und für die Inbetriebnahme oder Umrüstung der Anlagen bei den Projektpartnern mehr Zeit in Anspruch genommen hat als ursprünglich vorgesehen. Es sind neue Effekte beobachtet worden (Artenvielfalt im Biofilm, Nährstoffbedarf, Einfluss von Schergradienten auf die Stabilität des Biofilms usw.), deren Untersuchung außerordentlich lohnenswert erscheint, aber im Rahmen dieses Projektes nicht vorgenommen werden kann. Die Forschungsarbeiten liegen im vorgesehenen Zeitplan. Das war durch erhebliche Zusatzanstrengungen und eine gute Abstimmung zwischen den Partnern möglich.

## Fazit

Die zweistufige Trocken-Nass-Vergärung ist für die Vergärung von nachwachsenden Rohstoffen bei vollständigem Verzicht auf Zusatz oder Grundlast von Gülle eine hervorragende Alternative zu anderen Vergärungsverfahren. Auf eine Animpfung des Inputs mit bereits ausgefaultem Gärsubstrat kann völlig verzichtet und somit eine gute Ausnutzung der bestehenden Reaktorvolumina erreicht werden. Der Prozess ist außerordentlich stabil und kann über die Zugabe von Hydrolysat sowie durch die Änderung der Flüssigkeitsströme gesteuert bzw. geregelt werden. Bei partiell offener Fahrweise der Hydrolyse können Methangehalte bis zu 82 % bei sehr niedrigen Schwefelwasserstoffgehalten erzielt werden. Durch den weitestgehenden Verzicht auf das Umwälzen oder Mischen der Feststoffe oder feststoffbeladener Flüssigkeiten ist der Eigenenergiebedarf gering.

## Literatur

Fachverband Biogas (2007): Pressemitteilung des Fachverbandes Biogas, 01.02.2007.

Müller, G. (2007): Stand und Perspektive der Entwicklung der Bioenergie in Deutschland, Deutsch-Russisches Bioenergieforum Berlin, 19.01.2007.

Ramesohl, S. und Arnold, K. (2006): Analyse und Bewertung der Nutzungsmöglichkeiten von Biomasse. Untersuchung im Auftrag von BGW und DVGW. Band 1: Gesamtergebnisse und Schlussfolgerungen, Wuppertal-Institut für Klima, Umwelt, Energie GmbH, [http://www.dvgw.de/pdf/biogas\\_1.pdf](http://www.dvgw.de/pdf/biogas_1.pdf).

Weiland, P. (2006): Biogas - ein universeller Energieträger zur Erzeugung von Strom, Wärme und Kraftstoff; aid-Forum Landwirtschaft "Kraftwerk Feld und Wald - Bioenergie für Deutschland", Wissenschaftszentrum Bonn, 10.11.2006.

## **6 ReGasNet: Gasaufbereitungstechnologien und -verfahren zur Nutzung regenerativer Gase**

Dr. Barbara Zeidler, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT

Dr. Christoph Unger, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT

### **Problemstellung**

Vor dem Hintergrund der mittel- und langfristigen Sicherung der Energieversorgung sind die verstärkte energetische Nutzung regenerativer Energien und die Steigerung der Energieeffizienz erklärte Ziele der Bundesregierung. So soll z. B. der Anteil der erneuerbaren Energien am Bruttostromverbrauch in 2010 bis auf mindestens 12,5 % ansteigen.<sup>1</sup> Ein wichtiges Standbein zur Erreichung dieses Ziels ist die energetische Nutzung des Potenzials nachwachsender Rohstoffe. Unter Einbeziehung von Grubengas als regenerativer Energieträger nach dem Erneuerbare-Energien-Gesetz liegt das technisch erschließbare Potenzial der Biomasse bei rund 1270 PJ/a. Hieran haben die Festbrennstoffe mit 68 % den weitaus größten Anteil. Ihre effiziente Nutzung setzt aber eine Konversion in ein im Allgemeinen gasförmiges (Zwischen-)Produkt voraus.

Regenerative Sondergase stellen eine besonders interessante Form der biogenen Energieträger dar, da sie in einer Vielzahl unterschiedlicher Energiekonverter einsetzbar sind. Neben einer konventionellen motorischen Nutzung ist ihre Verwendung auch in innovativen Applikationen wie Brennstoffzellen, Gasmikroturbinen, als Erdgasersatz u. v. a. m. denkbar. Eine direkte Anwendung in Kraftmaschinen ist jedoch

---

<sup>1</sup>Entwicklung der erneuerbaren Energien 2005 - Aktueller Sachstand - Stand Mai 2006, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, 1. aktualisierte Fassung, Mai 2006.

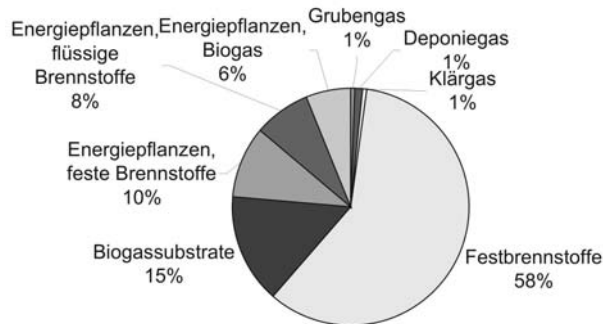


Abbildung 6.1:  
Technisch erschließbares energetisches Biomassepotenzial in der BRD

oft nicht möglich. Die Gase sind vorab von system- und effizienzschädlichen Minorkomponenten zu reinigen bzw. durch eine Anreicherung erwünschter Gasbestandteile für einen Einsatz in Kraftmaschinen vorzubereiten. Art und Umfang der Gasreinigung und -aufbereitung werden hierbei sowohl von der Art des verwendeten Gases als auch von der gewünschten Applikation bestimmt.

## Projektziel

ReGasNet hat das Ziel, die existierende Kluft zwischen dem Anfall regenerativer Sondergase und ihrer energetischen Nutzung systematisch zu schließen. Fragmentiert vorhandenes Wissen soll durch einen Vernetzungsprozess zusammengeführt und effektiv genutzt werden. Ferner soll im Rahmen des Vorhabens eine Matrix zur Bewertung einzelner Verfahrensschritte und -kombinationen erstellt werden, die sowohl den Stand der Technik transparent und vergleichbar darstellt als auch die Einordnung und Beurteilung neuer Forschungs- und Entwicklungsergebnisse schnell und unkompliziert ermöglicht. Parallel erfolgt die Untersuchung spezifischer Fragestellungen in einzelnen Teilprojekten.

## Projektpartner

An ReGasNet sind die nachfolgend aufgelisteten insgesamt 15 deutschen und polnischen Forschungseinrichtungen beteiligt:

- Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT (UMSICHT)
- ATZ Entwicklungszentrum (ATZ)
- Universität Duisburg/Essen, Standort Essen, Abfallwirtschaft und Abfall-technik (Essen)
- Öl-Wärme-Institut gGmbH (OWI)
- Universität Duisburg/Essen, Standort Duisburg, Institut für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (Duisburg)
- Technical University of Gliwice, Institute of Water and Waste Water Engineering, Poland (Gliwice)
- Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Institut für Technologie und Biosystemtechnik (FAL)
- Universität Siegen, Institut für Energietechnik, Lehrstuhl für Energie- und Umweltverfahrenstechnik (Siegen)
- Universität Stuttgart, Institut für Verfahrenstechnik und Dampfkesselwesen (IVD)
- Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Institut für Thermodynamik (DLR)
- Fraunhofer-Institut für Fabrikbetrieb und -automatisierung (IFF)
- Technische Universität München, Lehrstuhl für Energiesysteme (TUM)
- Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung des Landes Baden-Württemberg (ZSW)
- Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie ITC TAB (FZK)

## Verbundstruktur

Regenerative Gase unterscheiden sich aufgrund ihrer Herkunft und Entstehungsweise in der Zusammensetzung bzgl. Haupt- und Minor-komponenten deutlich voneinander. Dies hat einen wesentlichen Einfluss auf die spätere Nutzungsart und anwendungsabhängige Aufbereitung bzw. Reinigung der Gase. Entsprechend der Gasqualitäten erfolgt innerhalb des Netzwerks daher eine Einteilung der Arbeiten in die drei Gruppen Bio-/Grubengas, Klär- und Deponiegas und Rohgas aus Biomassevergasung.

Bei **Biogas und Grubengas** handelt es sich um relativ artverwandte Gase, die sich im Wesentlichen durch ihren hohen Methangehalt auszeichnen. Hauptbegleitkomponenten neben dem Hauptenergieträger Methan ist das Kohlendioxid. Wesentliche Störkomponente ist der i. Allg. als  $H_2S$  vorliegende Schwefel.

**Klär- und Deponiegase** entstehen ebenfalls durch anaerobe, fermentative Prozesse. Ihre Zusammensetzung hinsichtlich der Hauptkomponenten ist dem Biogas vergleichbar. Aufgrund des spezifischen Brennstoff-Inputs zeichnen sich diese Gase aber durch hohe Anteile an Minorkomponenten und durch eine Vielzahl verschiedener Schadstoffklassen aus (saure Gase, Siloxane, chlorierte Kohlenwasserstoffe, BTX-Fraktion, in organischer Form komplex gebundene Schwermetalle etc.).

Die in der letzten Gruppe zusammengefassten **Rohgase aus der Biomassevergasung** können je nach Prozessführung und Einsatzstoff des Vergasungsprozesses sehr unterschiedliche Gasqualitäten aufweisen. So liefert z. B. die autotherme luftgeblasene Vergasung ein stark stickstoffhaltiges Produktgas (Schwachgas), während bei der allothermen Vergasung ein heizwertreiches, unverdünntes Produktgas entsteht.

Unter dem Gesamtmanagement durch Fraunhofer UMSICHT werden die Netzwerkaktivitäten in den drei thematischen Bereichen durch erfahrene Task Manager koordiniert. Die Funktion der Task Manager übernehmen hierbei die Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig für den thematischen Schwerpunkt Biogas/Grubengas, das Fachgebiet Abfallwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Duisburg-Essen, Essen für den thematischen Schwerpunkt Klär- und Deponiegas und das Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff-



| Nr. | Titel                                                                                                                                                                                                       | Hauptziel                                                                                                                       | Partner                                            |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|
| 1   | Optimierung der Spurengasanalytik von Biogasen zur Bewertung und Weiterentwicklung von Gasaufbereitungstechniken und -verfahren im Hinblick auf den Einsatz neuartiger und hocheffizienter Energiekonverter | Analyse der Spurenstoffe in Biogasen; Methoden und Verfahren zur Spurengasanalytik; Probennahme und -aufbereitung               | FAL; Ringversuche mit: OWI, Duisburg, UMSICHT, ATZ |
| 2   | Reinigung von Biogas                                                                                                                                                                                        | Grobentschwefelung von Biogasen; Minimierung des zusätzlichen Gaseintrags                                                       | ATZ <sup>1</sup>                                   |
| 3   | Reinigung und Reformierung von Biogas zur energetischen Nutzung in einer PEFC                                                                                                                               | Feinentschwefelung mit ausgewählten Aktivkohlen; Ermittlung der Schadstoffgrenzwerte für Prereformer- und Reformerkatalysatoren | Duisburg                                           |
| 4   | Untersuchungen zum Einfluss der Zusammensetzung von Biogas auf die Synthesegaserzeugung zur Herstellung synthetischer Kraftstoffe mittels Fischer-Tropsch-Synthese                                          | Synthesegaserzeugung Einfluss der Biogaszusammensetzung; Bewertung des Gesamtprozesses; Praxistest                              | OWI                                                |
| 5   | Forschungen über die Reinigung von Untertage geförderten Grubengasen zur Verwendung in Brennstoffzellen                                                                                                     | Spurengasanalyse von Grubengasen; Spurengasreinigung durch katalytisch aktivierte Aktivkohle                                    | Gliwice <sup>2</sup>                               |

Tabelle 6.1:

Teilprojekte des thematischen Bereichs Biogas/Grubengas

<sup>1</sup> Im Unterauftrag: Universität Regensburg; <sup>2</sup> im Unterauftrag: Institut für Schwere Organische Synthese, Institut für Chemische Kohleverwertung

| Nr. | Titel                                                                                                                                                             | Hauptziel                                                                                                          | Partner           |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|
| 8   | Untersuchung der Regeneration von Katalysatoren zur Teerumsetzung in Biomassevergasungsanlagen                                                                    | Teereliminierung durch Verbrauchskatalysatoren im Vergasungsprozess; Regenerierbarkeit von Verbrauchskatalysatoren | Siegen            |
| 9   | Abscheidung von Schwefel- und Stickstoffkomponenten aus heißen Produktgasen der Biomassevergasung                                                                 | Abscheidung von schwefel- und stickstoffhaltigen Gasbestandteilen bei hohen Temperaturen                           | IVD               |
| 10  | Untersuchung von Rohgas aus Biomassevergasung für den Einsatz in oxidkeramischen Brennstoffzellen (SOFC)                                                          | Untersuchung der Störstoffempfindlichkeit von SOFC-Brennstoffzellen                                                | DLR               |
| 11  | Verfahrensentwicklung zur Regelung und Prozesskontrolle von Brenngasreinigungsapparaturen mittels gaspotentiometrischer Sauerstoff-Festelektrolyt-Sensoren (GSFS) | Online-Analyse der Gaszusammensetzung in Vergasungsgasen; Messgerätentwicklung                                     | IFF               |
| 12  | In-situ-Abtrennung von Reinst-Wasserstoff bei der allothermen Wasserdampfvergasung                                                                                | In-Situ-Abtrennung von reinem Wasserstoff durch Palladiummembranfilter                                             | TUM, ATZ, UMSICHT |
| 13  | Synthesegasaufbereitung - Entfernung von Teer und Staub aus Synthesegasen                                                                                         | Kombinierte Teer- und Staubabtrennung in einem Pebble-Heater                                                       | ATZ, TUM          |
| 14  | Aufbereitung von Rohgas aus der Biomassevergasung zu Erdgasqualität - Methanisierung                                                                              | Katalytische Methansynthese; Optimale Betriebsparameter; Wirtschaftlichkeitsbetrachtung                            | ZSW, IVD          |
| 15  | Abtrennung von partikelförmigen Teer-/Staubgemischen durch nanostrukturierte hochporöse keramische Filtermembranen bei Temperaturen bis 800°C                     | Hochtemperaturabtrennung von partikelförmigen Teeren und Stäuben                                                   | FZK               |

Tabelle 6.2:

Teilprojekte des thematischen Bereichs Rohgas aus Biomassevergasung

| Nr. | Titel                                                                                                                                | Hauptziel                                                                                    | Partner        |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 6   | Aufbereitung eines durch anaerobe Fermentation entstandenen wasserstoffhaltigen Gases mittels Membrantechnik                         | Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Gasen der anaeroben Fermentation          | Essen          |
| 7   | Entwicklung eines katalysierten oxidativen Gasaufbereitungsverfahrens für den Einsatz von Deponiegas und Klärgas in Brennstoffzellen | Überführung der heterogenen Verunreinigungen zu einer Schadstoffklasse; Bewertung, Vergleich | Essen; UMSICHT |

Tabelle 6.3: Teilprojekte des thematischen Bereichs Klär-/Deponiegas

## Projektstand

Nach gut 2 Jahren Laufzeit befindet sich ReGasNet kurz vor dem Projektende. Die Arbeiten in vielen Teilprojekten befinden sich im letzten Stadium bzw. sind bereits abgeschlossen. Aufgrund unvorhersehbarer Verzögerungen wurde eine mittelnegativ-Verlängerung beantragt und durch das BMBF bewilligt, so dass das Projekt nun Ende Juni 2007 endet. Nachfolgend wird der Projektstand anhand einiger ausgewählter Ergebnisse kurz präsentiert.

## Biogas/Grubengas

Die Arbeiten in den insgesamt 5 Teilprojekten dieses Bereichs sind bis auf das Teilprojekt 1 abgeschlossen. Hierbei war im Teilprojekt 4 (OWI) aufgrund der erzielten Ergebnisse eine partielle Änderung der Zielsetzung notwendig und wurde mit dem Zuwendungsgeber abgestimmt.

Statt der ursprünglich geplanten abschließenden Praxistests zur dezentralen Kraftstofferzeugung aus Biogasen mittels Fischer-Tropsch-Synthese wurden theoretische Betrachtungen zu einem Alternativkonzept, das die Kraftstofferzeugung aus Vergasungsgasen vorsieht, durchgeführt. Hierzu wurden Modellanlagen (Fermentation bzw. Vergasung, autotherme Reformierung, Fischer-Tropsch-Synthese, Kraftstoff sowie Energieerzeugung in einer Dampfturbine) konzipiert und anhand der erzielbaren Wirkungsgrade verglichen. Hierbei zeigt das auf

einer autothermen Vergasung basierende Konzept bzgl. des theoretisch erzielbaren Gesamtwirkungsgrades deutliche Vorteile gegenüber dem auf fermentativen und der allothermen atmosphärischen Vergasung basierenden Anlagenkonzepten.

Die in Teilprojekt 1 durch die FAL entwickelte Analysemethodik zur Identifizierung und Quantifizierung von Spurengasen in Biogasen sowie Deponie- und Klärgasen konnte in Ringversuchen erfolgreich getestet werden. Ferner weisen die Ergebnisse darauf hin, dass Ammoniak neben Methan, Kohlendioxid, Schwefelwasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff eine nicht vernachlässigbare Komponente im Biogas ist, so dass auch für diese Komponente eine zuverlässige Analysenmethodik entwickelt wurde und nun zur Verfügung steht.

Das in Duisburg durchgeführte Teilprojekt 3 hat die Untersuchung der Adsorption von Schwefelverbindungen in synthetischen Biogasen und die Degradation konventioneller Katalysatoren für die Dampfreformierung zum Ziel. Die Ergebnisse belegen, dass eine Entschwefelung von Biogas bis auf einstellige Werte im ppb-Bereich grundsätzlich möglich ist, wobei die Rückhaltefähigkeiten der KJ- und ADCAT-Kohle bei Anwesenheit von Sauerstoff im Gas höher als bei der  $K_2CO_3$ -Kohle sind. Ferner konnte eine Regenerierbarkeit von Edelmetallkatalysatoren für die Dampfreformierung nachgewiesen werden.

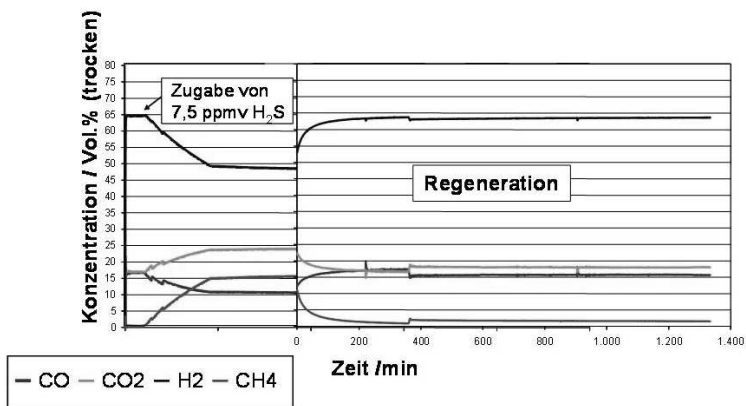


Abbildung 6.3:  
Versuche zur Regeneration des Edelmetall-Katalysators Hersteller B (Duisburg)

## Deponie-/Klärgas

Dem Bereich Deponie-/Klärgas sind zwei Vorhaben zugeordnet, von denen nachfolgend einige Ergebnisse des von Fraunhofer UMSICHT durchgeführten Teilprojektes 7 dargestellt werden. Das vorrangige Ziel dieses Vorhabens ist es, durch einen selektiven oxidativen Abbau der komplexen Schadstofffracht im Deponiegas eine Vereinfachung des Reinigungsprozesses (Homogenisierung der Schadstoffgruppen) zu erzielen. Hierzu werden zwei Verfahrensvarianten getestet, von denen das "kalte Verfahren" bei Umgebungstemperatur und das "heiße Verfahren" bei Temperaturen von ca.  $300^{\circ}\text{C}$  betrieben wird. Beide Verfahren wurden zunächst im Labormaßstab getestet. Hierbei ließen sich beim "kalten Verfahren" die besten Ergebnisse mit dem Oxidationssystem Fentons Reagenz/Persulfat erzielen. Allerdings konnten chemisch besonders stabile Verbindungsklassen der Siloxane und der FCKW nicht abgebaut werden. Denkbar wäre aber eine Kombination mit anderen Trennverfahren (z. B. Aktivkohle-Adsorption) zur vollständigen Entfernung von Minorkomponenten.

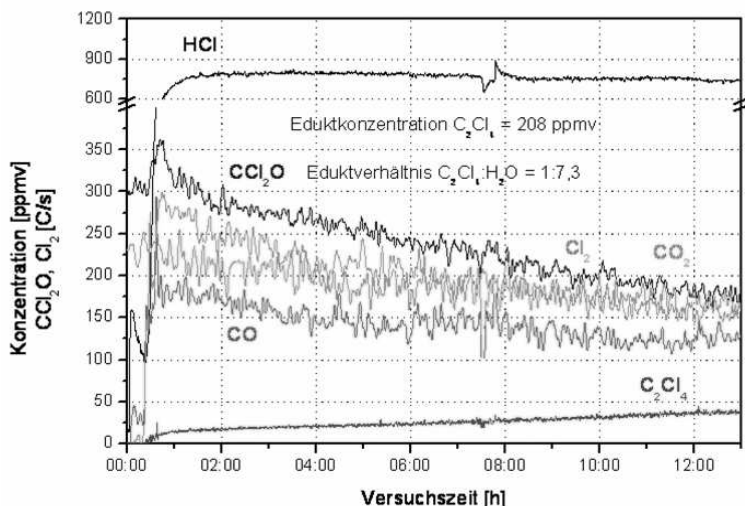


Abbildung 6.4:  
Oxidation Tetrachlorethen mit dem "heißen Verfahren" (UMSICHT)

Demgegenüber waren die Laborergebnisse des "heißen Verfahrens" so erfolgversprechend, dass Praxistests auf einer Deponie in Dortmund geplant sind. Der hierzu benötigte mobile Versuchscontainer ist fertig gestellt und die Inbetriebnahme auf der Deponie erfolgt.

### Rohgas aus Biomassevergasung

Der thematische Bereich Rohgas aus Biomassevergasung hat mit 8 Teilvorhaben den größten Umfang innerhalb des ReGasNet. Das Spektrum der Arbeiten reicht hierbei von der Entwicklung geeigneter online-Analysetechniken über die Untersuchung von Hochtemperaturgasreinigungsverfahren und der in-situ-Abscheidung von Wasserstoff während der Vergasung bis zur Erzeugung eines in das Erdgasnetz einspeisefähigen Gases. Auch hier sind die Arbeiten in allen Teilprojekten weit fortgeschritten bzw. abgeschlossen und es konnten wichtige Erkenntnisse gewonnen werden.

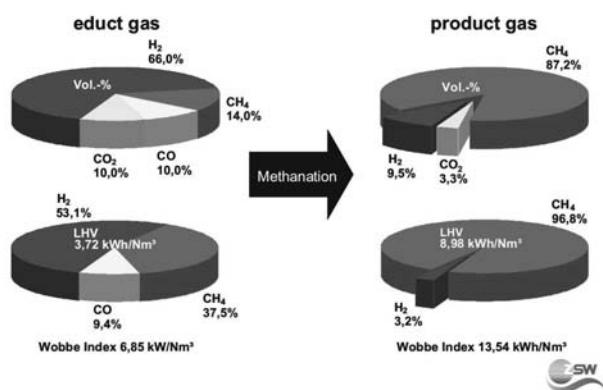


Abbildung 6.5:  
Methanisierung eines synthetischen Eduktgases (AER-Vergaser) (ZSW)

Exemplarisch werden Ergebnisse des maßgeblich vom ZSW durchgeführten Teilprojektes 14 zur Methanisierung eines Vergasungsgases gezeigt. Die Ergebnisse belegen, dass durch geeignete Wahl der Vergasungsbedingungen und entsprechende Betriebsweise des nachgeschalteten Methanisierungsreaktors ein einspeisefähiges Gas erzeugt werden kann. Abbildung 6.5 zeigt Messergebnisse eines Versuchs mit

synthetischem Eduktgas in zwei Zusammensetzungen, die den Produktgasen zweier besonderes aussichtreicher Vergasungsverfahren entsprechen. Das entstandene Produktgas erfüllt die für eine Einspeisung notwendigen Bedingungen. Auch die in Kooperation mit dem IVD durchgeführten Versuche zur Methanisierung eines realen Eduktgases lieferten erfolversprechende Ergebnisse.

## **Systemanalyse**

Im Rahmen der systemanalytischen Begleitforschung wird von den vier Partnern ZSW, Essen, FAL und UMSICHT an der Erstellung einer Bewertungsmethodik gearbeitet, die einen schnellen und unkomplizierten Vergleich verschiedener Gasaufbereitungs- und -reinigungsverfahren sowie ganzer Verfahrensketten ermöglicht. Als geeignete Bewertungsmethodik wurde die Verfahrensweise der Nutzwertanalyse gewählt und auf die gegebene Problemstellung angepasst.

Die Bewertung der einzelnen Verfahren erfolgt anhand von Bewertungskriterien in den drei Kategorien Umwelt, Wirtschaftlichkeit und Technik. Hierbei werden sowohl quantitative (z. B. Energieeffizienz) als auch qualitative (z. B. Stand der Technik, Betriebssicherheit) Kriterien berücksichtigt. Durch die Verwendung normierter Bewertungszahlen im Bereich zwischen 1 und 5 ist ein einfacher Vergleich der Verfahren untereinander sowie die Identifizierung von Schwachpunkten möglich.

## **Fazit**

Durch verschiedene Maßnahmen (Projekttreffen, Internetseite etc.) konnte eine erfolgreiche Vernetzung der beteiligten Partner erzielt werden. Informationen werden innerhalb des Netzwerks ausgetauscht und dienen der effizienteren Bearbeitung der Aufgabenstellungen. Hierbei wird insbesondere der Informationsaustausch über die Grenzen der einzelnen thematischen Bereiche durch die Partner als sinnvoll und hilfreich betrachtet. In den einzelnen Teilprojekten wurden vielversprechende Ergebnisse erzielt, die wie z. B. in dem Teilprojekt 7 eine kurzfristige Nutzung in der industriellen Praxis ermöglichen. Ferner können mit der innerhalb der Systemanalyse erarbeiteten Bewertungsmethodik einzelne Verfahren und Verfahrenskombinationen miteinander verglichen und bewertet werden.

## 7 Bioslurry: Synthesegaserzeugung durch Flugstromvergasung von Öl-/Koks-Slurrys aus Biomasse - Grundlagen zur Prozessoptimierung

### Projektpartner

|     | Ansprechpartner                                             | Institution                                                                                          |
|-----|-------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| FZK | Dr. Nicolaus Dahmen (Koordination)<br>Prof. Dr. Thomas Kolb | Institut für Technische Chemie, Forschungszentrum Karlsruhe                                          |
| ACA | Prof. Dr. Ralf Zimmermann<br>Dr. Thorsten Streibel          | Institut für Physik, Analytische Chemie,<br>Universität Augsburg                                     |
| EBI | Prof. Dr.-Ing. Rainer Reimert<br>Dr. Wolfgang Köppel        | Engler-Bunte-Institut, Bereich Chemie und Technik von Gas,<br>Erdöl und Kohle, Universität Karlsruhe |
| IWR | Prof. Dr. Dr. h.c. Jürgen Wamatz<br>PD Dr. Uwe Riedel       | Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen,<br>Universität Heidelberg                 |
| PCI | Dr. habil. Volker Ebert                                     | Physikalisch-Chemisches Institut,<br>Universität Heidelberg                                          |
| ZSW | Dr. Michael Specht<br>DI Laszlo Küppers                     | Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung, ZSW,<br>Stuttgart                               |

### Einführung

Vor dem Hintergrund geringer werdender oder zunehmend schwieriger auszuschöpfender Ressourcen fossiler Rohstoffe müssen neue Entwicklungen auf die verstärkte Nutzung regenerativer oder auf die effizientere Nutzung fossiler Kohlenstoffquellen ausgerichtet werden. Biomasse ist die einzige regenerative Energiequelle, die Kohlenstoff enthält. Auf lange Sicht muss sie daher als Rohstoff für die Erzeugung chemischer Grundstoffe und von Kraftstoffen dienen. Baut man auf die

bereits aus der Kohleveredelung im Prinzip bekannte Technologie auf, könnte ein signifikanter Teil der erdölstämmigen Kraftstoffe sogar relativ kurzfristig durch die erneuerbare CO<sub>2</sub>-neutrale Biomasse ersetzt werden. Wegen der höheren Kosten ist allerdings der Anreiz dazu in den Industriestaaten derzeit gering. Die Anpassung und Optimierung vorhandener und die Entwicklung neuer Technologien ist daher Gegenstand vorwettbewerblicher Forschung, die aber bereits jetzt eine Anbindung an zukünftige Nutzer suchen muss.

Insbesondere bei der bisher wenig genutzten und technisch schwieriger beherrschbaren Biomasse - z. B. landwirtschaftliche Restbiomasse - muss eine hochwertige Nutzung durch neue Verfahren erschlossen werden. Für diese schwierigen Biobrennstoffe sind Vergasungsverfahren effizienter, flexibler und umweltverträglicher als eine direkte Verbrennung. Im Forschungszentrum Karlsruhe wurde ein zweistufiges Verfahren, bioliq<sup>®</sup>, konzipiert, welches zum einen dem dezentralen Biomasseaufkommen und andererseits der wirtschaftlicheren Verwertung in Großanlagen Rechnung trägt. Zuerst wird die Biomasse in regionalen Anlagen durch Schnellpyrolyse umgewandelt. Aus dem dabei entstandenen Pyrolyseöl und dem Pyrolysekoks wird eine pump- und lagerfähige Suspension (Slurry) hergestellt. Dadurch wird die Energiedichte auf das mehr als 10-fache erhöht. Aus einer größeren Anzahl regionaler Anlagen wird der Slurry z. B. per Bahntransport zu einer zentralen Großanlage transportiert und dort in einem Flugstrom-Druckvergaser mit reinem Sauerstoff bei Drücken bis zu 100 bar zu einem teerfreien Synthesegas umgesetzt. Daraus können Wasserstoff, Methan (SNG), Kraftstoffe, Chemikalien und Strom mit bekannten Techniken erzeugt werden. Diese Nutzungsoptionen sind in Abbildung 7.1 zusammen mit den aus den chemischen Reaktionsgleichungen errechneten und auf den Brennwert bezogenen Energieausbeuten gezeigt. Die grundsätzliche Machbarkeit dieses Konzepts wurde durch Untersuchungen an technisch relevanten Versuchsanlagen zur Pyrolyse (Anlagen des Forschungszentrums Karlsruhe und der LURGI) und Vergasung (3-5 MW-Pilotvergaser bei Future Energy in Freiberg) verifiziert. Parallel dazu angestellte systemanalytische Betrachtungen räumen dem Verfahren ein hohes Anwendungspotenzial ein.

Trotz dieser günstigen Voraussetzungen besteht ein umfassender Forschungsbedarf zu den spezifischen Besonderheiten des Prozesses, die durch den Einsatz des heterogenen und durchaus sehr verschiedenartigen Basismaterials Biomasse entlang der Prozesskette

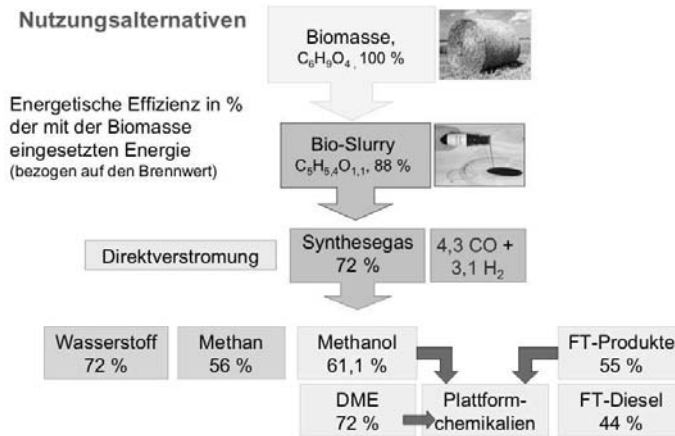


Abbildung 7.1:  
Nutzungsmöglichkeiten von Synthesegas aus dem bioliq-Prozess

bedingt sind. Eine großskalige Biomassenutzung setzt jedoch voraus, dass diese spezifischen Probleme (dezentrales Aufkommen, hoher Transportkostenanteil und Flächenbedarf, hohe spezifische Massendurchsätze, Feststoffhandhabung etc.) durch eine Verbesserung der Nutzungseffizienz wenigstens zum Teil kompensiert werden. Die dafür erforderliche Prozessoptimierung wird jedoch durch eine hohe Variabilität der Biomasseeigenschaften stark beeinträchtigt. Diese könnten durch geeignete Prozesskontrolle kompensiert werden, was wiederum in Verbrennungsanlagen und in besonderem Maße in Pyrolyse- und Vergasungsprozessen durch den gleichzeitigen Mangel an Techniken zur direkten Prozessüberwachung behindert wird, da zur Gewinnung chemischer Informationen über den Prozess in beiden Fällen bisher hauptsächlich gasprobennahmebasierende Diagnoseverfahren eingesetzt werden. Diese müssen das Rohgas zunächst extrahieren, über einen Staubfilter und eine Kühlfalle reinigen und von Kondensaten und Wasser befreien, um das gereinigte Gas dann dem eigentlichen Messprozess zuzuführen.

Dieser komplizierte, mehrstufige Reinigungsprozess ist sehr fehleranfällig, besitzt oft nur geringe Standzeiten, verursacht mitunter beträchtliche Kosten und hohen Personalaufwand und verlangsamt vor allem das Messsignal so drastisch, dass es für viele regelungstechni-

sche Anwendungen unbrauchbar wird. Zusätzlich kann es besonders bei heißen, reaktiven oder nur in Spuren vorkommenden Gasen infolge chemischer Reaktionen oder Adsorption in der Probenahmeverrichtung zu großen systematischen Fehlern kommen. Mit steigenden Prozesstemperaturen und -drücken und mit höher werdender Beladung der Reaktoratmosphäre mit Partikeln (Staub, Ruß) und kondensierbaren Stoffen (Wasser, Kohlenwasserstoffe) wird eine konventionelle Probennahme oft gänzlich verhindert. Eine langfristige Überwachung oder gar Regelung und Optimierung dieser Prozesse, wie sie für die effiziente Biomassenutzung notwendig ist, wird damit unmöglich. Ein großes Optimierungs- und Einsparungspotential geeigneter technischer Hochtemperaturprozesse liegt daher zu einem großen Teil brach. Besonders kritisch ist die Situation bei der Umsetzung schlacke- bzw. aschereicher Rohstoffe und/oder bei Vergasungs- und Pyrolyseprozessen infolge ihres häufig hohen Kondensatanteils. Hier fehlen nicht nur die Ansätze zur Prozessregelung, mangels geeigneter Prozessdaten wird sogar oft eine Verifikation geeigneter Modelle zur Prozessbeschreibung verhindert.

Für die weitere Verfahrensentwicklung ist die Bearbeitung verfahrensrelevanter Grundlagen zum grundlegenden Prozessverständnis, zur Prozessführung und -steuerung sowie für eine verlässliche Maßstabsvergrößerung und Optimierung in einer technisch relevanten Größenordnung notwendig. Deshalb wird im Forschungszentrum Karlsruhe derzeit mit Förderung durch das BMELV und in Kooperation mit LURGI AG eine Pilotanlage errichtet, die sich über die Prozessstufen Pyrolyse, Flugstromvergasung, Gasreinigung und -konditionierung sowie ggf. die Synthese erstreckt. Diese Pilotlinie soll im Energietechnikum des Forschungszentrums bis zum Jahr 2009 aufgebaut und nachfolgend betrieben werden. Sie soll darüber hinaus als zentrales F+E-Instrument im Rahmen eines Kompetenzzentrums dienen, dessen Keimzelle das hier beantragte Vorhaben ist.

## **Ziele des Netzwerkes**

Im Rahmen des beantragten Netzwerkes soll ein begleitendes, grundlegendes Forschungsprogramm zum bioliq-Verfahrenskonzept initiiert und bearbeitet werden, das einem tiefergehenden Verständnis insbesondere der zentralen Prozessschritte, den thermochemischen Umset-

zungen bei Pyrolyse und Vergasung dient. Ziel ist die analytikbasierte Entwicklung einer ausgewählten Prozesskette am Beispiel des bioliq-Verfahrens. Dazu sind neben vorhandenen Methoden der Analytik innovative, probenahmefreie Gasanalysetechniken zu entwickeln, die eine Überwachung, Regelung und Optimierung technischer Pyrolyse- und Vergasungsprozesse gestatten, und diese in technisch relevanten oder industriellen Versuchseinrichtungen in geeigneten Versuchsaufbauten zu erproben, um dabei neue Möglichkeiten zur Regelung und Optimierung von Biomassekonversionsprozessen zu untersuchen und zu realisieren. Die neuen Online- und In-situ-Messmethoden stammen teilweise aus ganz anderen wissenschaftlichen Bereichen und müssen auf die aktuelle Problemstellung angepasst werden. Eine auf solchen und anderen Messdaten basierende Modellierung bzw. Simulation soll dann mit dem Realverhalten bekannter technischer Versuchseinrichtungen verglichen und soweit optimiert werden, dass eine zuverlässige Reproduktion und in entsprechenden Grenzen eine Vorhersage vor allem des Vergaserverhaltens erreicht ist. Relevante Prozess- und Betriebsdaten sollen gemessen, aufbereitet und verfügbaren Daten anderer Prozesse gegenübergestellt werden, um möglichst frühzeitig Verfahrensvergleiche und Technologiefolgen abschätzen und darauf reagieren zu können. Letztlich ist dadurch eine grundlagengestützte Prozessentwicklung, angepasste und verbesserte Prozesse, eine leichtere Optimierung und einfachere Vergleichbarkeit mit anderen Prozessen, verlässlichere Kostenschätzungen und letztlich eine Kosten- und Zeitersparnis bei der Umsetzung des Prozesses erreichbar. Längerfristiges Ziel ist der Ausbau des Netzwerkes zu einem Grundlagenverbund durch eine verallgemeinerbare, erweiterbare Anwendung der Methodiken auf andere thermochemische Prozessketten unter Erweiterung der Netzwerkaktivität in Richtung einer Bioraffinerie.

## Geplante Arbeiten

### **Aufbau und Erprobung eines mobilen SPI-MS Geräts mit elektronenstrahlgepumpter Excimerlampe und geeigneter Hochtemperatureinlasstechnik für den Einsatz in einer Pyrolyseanlage (Institut für Physik, Analytische Chemie, Universität Augsburg)**

Das SPI-Massenspektrometer nutzt eine elektronenstrahlgepumpte Edelgas-Excimerlampe (je nach Edelgasfüllung (VUV) zwischen 121,6 und 147 nm) für eine effiziente Einphotonenionisation (SPI). Die Attraktivität des SPI-MS mit elektronenstrahlgepumpter Excimerlampe liegt vor allem darin begründet, dass auf empfindliche Lasertechnik verzichtet werden kann und somit robuste Massenspektrometer-Systeme für spezielle online-prozessanalytische Fragestellungen entwickelt werden können. Es können sowohl aromatische als auch aliphatische Verbindungen mit hoher Empfindlichkeit erfasst werden. Die SPI-MS-Technik kann einerseits zur Prozessoptimierung angewendet werden: Dazu wird entweder das Prozessgas über ein Direkteinlasssystem oder aber der flüchtige Teil des Produkts (Pyrolyseöl) über eine Hochtemperatur-Headspace-Einlasstechnik als Funktion der Prozessparameter online charakterisiert. Andererseits ist eine schnelle Produktüberwachung über einen Verdampfungs-Einlass möglich (Thermodesorption etc.). Diese Technik soll zunächst an der Technikumsanlage zur Schnellpyrolyse (10 kg/h) des Forschungszentrums Karlsruhe, dann möglichst auch an der dort 2007 fertig gestellten Pilotanlage (500 kg/h) erprobt werden.

### **Entwicklung und Aufbau eines probenahmefreien In-situ-Laserspektrometers für den Einsatz bei der Biomasse-Slurryvergasung (Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg)**

Ziel ist die Bestimmung möglichst vieler, für Vergasungsprozesse relevanter Gasspezies (z. B. CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, HCl, H<sub>2</sub>S). Außerdem ist zu untersuchen, ob die Methoden zur Bestimmung von Gastemperaturen und der Verweilzeitverteilung auf Hochdruckprozesse übertragen werden können. Zu den Aufgaben, die im Rahmen des Projektes bearbeitet werden sollen, gehören: Die Realisierung robuster optischer Zugänge besonders zu den Hochdruckapparaten; die Untersuchung der unbekannten optischen Eigenschaften der Prozesse sowie der Einflüsse der stark veränderten Gasmatrix und der mitunter hohen Prozess-

drucke bzw. -temperaturen auf die Spektroskopie der Zielabsorber; die Optimierung des verwendeten Spektralbereiches unter dem Gesichtspunkt der Minimierung der Querempfindlichkeiten und der Temperaturabhängigkeiten des Spektrometersignals.

Hierbei gilt es auch zu prüfen, inwiefern der Abstimmbereich der derzeit verfügbaren Diodenlasersysteme für einen Einsatz unter Hochdruckbedingungen ausreicht, welche Implikationen ein ungünstigeres Verhältnis von Linienbreite und Abstimmbereich mit sich bringt und wie dem, z. B. durch die Entwicklung neuer Multilaser-Spektrometer, bzw. durch eine Erweiterung des Abstimmbereiches oder durch die Verwendung von Diodenlasern in externen Resonatoren, zu begegnen ist. Dazu kommt die weitgehende Automatisierung der Messung, um trotz der derzeit noch sehr komplizierten Bedienung mittelfristig eine Verwendung durch weniger qualifizierte Nutzer zu ermöglichen. Die neue In-situ-Messtechnik soll an dem Versuchsvergaser REGA des Forschungszentrums Karlsruhe und möglichst an einem der Pilotvergaser im Raum Freiberg erprobt werden. Ein Teil der Arbeit wird schließlich in enger Zusammenarbeit mit dem ITC-CPV der Realisierung einer Prozessregelung zu widmen sein, die zusammen mit den Anlagenbetreibern realisiert werden soll. Mithilfe der durch diese Methoden gewonnenen Daten wird anhand einer weitergehenden Modellierung (IWR) und durch ergänzend zu bestimmende Daten eine weitgehende Beschreibung der physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Pyrolyse- und der Vergasungsreaktion angestrebt.

**Bestimmung prozessrelevanter Parameter (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie; Engler-Bunte-Institut, Bereich Chemie und Technik von Gas, Erdöl und Kohle, Universität Karlsruhe)**

Auf die thermochemische Umsetzung von Biomasse nimmt insbesondere ihre chemische Zusammensetzung Einfluss, die sich je nach Herkunft und Vorbehandlung unterscheiden kann. In einem Arbeitspaket soll zunächst in einem analytischen Teil aufgeklärt werden, wie sich die verschiedenen Begleitstoffe, vor allem Alkalien, Chlor, Schwefel und Schwermetalle, bei der Pyrolyse der Biomasse in die drei Produktfraktionen Pyrolysegas, -öl und -koks aufteilen. Aus diesen Ergebnissen lassen sich Rückschlüsse für die zweckmäßige Verfahrensführung bei der anschließenden gemeinsamen Vergasung der Öl- und der Koks-

fraktion gewinnen. Es ist bekannt, dass z. B. die in den Flugstromvergaser eingebrachten Schwermetalle sich je nach Vergaserfahrweise, Menge und Verteilung bestimmter Anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$ ) und je nach Filtrationstemperatur unterschiedlich auf die Schlacke, die Flugasche und das Rohgas verteilen, wobei es im günstigsten Fall zu Disproportionierungen mit der Möglichkeit zur gezielten Verwertung bzw. Entsorgung kommt. Eine entsprechende Belastung der Slurrys würde somit eine geänderte Fahrweise der Vergasung und/oder der Heißgasfiltration mit möglichen Auswirkungen auf die Rußbildung bei der Vergasung erfordern.

An der vom EBI neu zu errichtenden Laborapparatur soll die Rußbildung detaillierter untersucht werden. Schwerpunkt ist die Klärung der Fragen, in wie weit das Wasserstoff-/Kohlenstoff-Verhältnis im Einsatzstoffgemisch und die Reaktionsbedingungen Verweilzeit und Vergasungstemperatur die Entstehung von Ruß bei der Vergasung der Slurrys beeinflussen. Der am EBI vorhandene halbertechnische autotherme Flugstromreaktor ist für diese Untersuchungen ungeeignet und erfordert eine neue Konstruktion, da die Prozessparameter wie z. B. die Verweilzeit nur indirekt und unter gleichzeitiger Variation anderer Parameter wie z. B. der Temperatur verändert werden können. Begleitend zu den Vergasungsversuchen sollen die Pyrolysefraktionen und der Vergasungsruß mit einer vorhandenen Thermowaage untersucht und charakterisiert werden. Sinnvollerweise lassen sich die Resultate dieses Arbeitspaketes dazu nutzen, optimierte Betriebsparameter zur Steuerung einer großtechnischen Vergasungsanlage zu erhalten. Die von den anderen Arbeitsgruppen erzielten Ergebnisse werden in die Analyse der Vorgänge und in die modellgestützte Auswertung mit einbezogen.

### **Entwicklung und Erprobung eines Schallsensors zur Charakterisierung und Überwachung von Vergaserflammen (Forschungszentrum Karlsruhe, Institut für Technische Chemie)**

Flammen emittieren Geräusche und bestimmte Flammentypen sind schallempfindlich. Das gilt nicht nur für Verbrennungsflammen, sondern auch für die Flammen in einem Flugstromvergaser. Mit einer Messung des Frequenzspektrums des Geräuschpegels kann die Flamme und die Betriebsbedingungen im Brenner charakterisiert werden. Bereits geringe Veränderungen an der Flamme, Flammeninstabilitäten

oder gar das Erlöschen können durch Veränderung des Frequenzspektrums sofort detektiert werden. Solche Messungen können schon ohne theoretische Interpretation auf rein empirischer Basis äußerst wertvoll sein, da sie eine sichere Überwachung des korrekten Betriebs ermöglichen. In Kombination mit optischen Messungen gewährleisten sie eine redundante Sicherheitsüberwachung, was für kommerzielle Flugstrom-Hochdruckvergaser von eminenter Bedeutung ist. Durch die hier vorgesehenen Arbeiten soll eine zuverlässige Messtechnik entwickelt und eine Datenbasis an einem technisch relevanten Vergaser generiert werden, mit deren Hilfe diverse Theorien zur Interpretation geprüft und verifiziert werden können.

### **Modellierung und Simulation von Vergasungsreaktion, Koks-Abbrand und Gesamtsystem (Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen, Universität Heidelberg)**

Die Vergasungsreaktion ist ein komplexes Netzwerk aus homogenen und heterogenen Reaktionen. Hier spielen chemische Prozesse wie die eigentlichen Vergasungsreaktionen, die Schadstoffbildung, Zündverhalten, Rußauf- und -abbau sowie fluiddynamische Prozesse eine wesentliche Rolle. Für den Vergasungsprozess ist die Kombination mindestens zweier Modelle notwendig, wobei für die Gasphasenprozesse auf bestehende Erkenntnisse und Methoden zurückgegriffen werden kann. Dabei erfolgt die Simulation der Gasphase über die Navier-Stokes-Gleichungen als Bilanzen für die Erhaltungsgrößen Masse, Impuls, Energie und Spezies-Massen unter Berücksichtigung der Koppelung mit der kondensierten Phase. Dazu nötig sind thermodynamische Größen (Enthalpien, Wärmekapazität), Transportgrößen (Wärmeleitung, Diffusionskoeffizient, Viskosität) und Reaktionsgeschwindigkeiten für tausende von Reaktionen von hunderten Stoffen, so dass eine Vereinfachung des Reaktionsmechanismus notwendig wird. Dies derart, dass der Rechenaufwand möglichst gering ist, aber die wesentlichen sensitiven Reaktionspfade erhalten bleiben. Ein weiterer wichtiger Teil des Gesamtmodells ist das Koks-Reaktionsmodell. Hier muss ein größerer Aufwand betrieben werden, da kaum auf Vorhandenes zurückgegriffen werden kann. Wesentliche Reaktionen des Kokes sind die mit Sauerstoff, Wasser, den Produkten  $H_2$ ,  $CO$  und  $CO_2$  sowie mit zentralen Radikalen wie z. B.  $OH$ . Die Reaktivität des Kokes hängt dabei empfindlich von dessen Eigenschaften ab, die sich

z. B. aus der chemischen Zusammensetzung, der Partikelgröße und -struktur, der Porosität und anderer Parametern ergibt.

### **Optimierung und Verfahrenvergleich (Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoffforschung, ZSW, Stuttgart)**

Hier sollen rechnerische Werkzeuge für die technischen und wirtschaftlichen Analysen und Vergleiche von Gesamtsystemen zur Gaserzeugung aus biogenen Quellen entwickelt oder angepasst und angewendet werden. Das ZSW hat für solche Untersuchungen die Systemanalyseumgebung RESYSpro aus dem kommerziell verfügbaren Prozessanalyseprogramm IPSEpro entwickelt, das ursprünglich für die Systemsimulation von Kraftwerksprozessen entwickelt wurde und sich aufgrund seiner flexiblen Struktur für beliebige chemische Prozesse anwenden lässt, z. B. auch für Brennstoffzellen-Gesamtsysteme. Die dabei speziell für die Prozessschritte der Dampfreformierung von Erdgas und der nachfolgenden Gas-Feinreinigung entstandenen Modellierungskomponenten eignen sich als Vorlagen für die Erstellung der Modelle für die Teilprozesse der Biomasse-Vergasung. Auf dieser Basis wird die rechnerische Integration und Simulation von Gesamtsystemen zur Ermittlung von Stoff- und Energiebilanzen sowie (Gesamt-)Wirkungsgraden für den hier vorgeschlagenen, zweistufigen Prozess und vergleichbare Verfahren vorgenommen.

### **Stand der Arbeiten**

Beginn der Netzwerk- und Verbundaktivitäten war September 2006. Dementsprechend befinden sich die Partner in der Beschaffungs- und Vorbereitungsphase bzw. befassen sich mit der Anpassung und Modifizierung der Messtechnik, so dass hier Ergebnisse zu diesen Arbeiten noch nicht angeführt werden können. Der Vorteil des Netzwerkes in der umfassenden Bearbeitung o. g. Fragestellungen und Aufgaben wird in folgenden Punkten gesehen:

- Grundlagengestützte Entwicklung komplexer Prozesse zur großtechnischen Nutzung von Biomasse als Bestandteil einer Bioraffinerie, die eine vollständige und damit möglichst effiziente Nutzung der eingesetzten Biomasse bedeutet. Diese grundlagenge-

stützte Prozessentwicklung, basierend auf gesicherten Erkenntnissen, erlaubt eine Entwicklung mit geringerem Risiko: Mängel, Fehlentwicklungen und fehlende Daten können frühzeitig erkannt oder vermieden werden.

- Bereitstellung eines Portfolios von Methoden zur Messung und Analyse, Modellierung und Simulation, wodurch Entwicklungszeiten verkürzt und die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verbessert werden.
- Etablierung eines einheitlichen Werkzeugs zur Betrachtung und Bewertung von Gesamtprozessen, um einheitliche Aussagen über Einzelprozesse und objektivierte Vergleiche zwischen unterschiedlichen Prozessszenarien zu ermöglichen.
- Bereitstellung belastbarer, einheitlicher Prozessdaten und -bewertungen als Entscheidungshilfe für Politik und Wirtschaft.
- Langfristig Einbindung weiterer Projekt- und Netzwerkpartner zum Ausbau des Netzwerkes zu einem Grundlagenverbund durch eine verallgemeinerbare, erweiterbare Anwendung der Methodiken auf andere thermochemische Prozessketten unter Erweiterung der Netzwerkaktivität in Richtung einer Bioraffinerie.



## **8 InnoMod: Dezentrale regenerative Energieversorgung: Innovative Modellierung und Optimierung**

Prof. Dr. Rüdiger Schultz  
Verbundkoordinator  
Universität Duisburg-Essen  
31. Mai 2007

### **Beteiligte Arbeitsgruppen**

Im Rahmen der BMBF-Förderinitiative *Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung* arbeiten im Verbundprojekt *Dezentrale regenerative Energieversorgung: Innovative Modellierung und Optimierung* folgende Forschungsgruppen zusammen:

- Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Elektrische Anlagen und Netze: Prof. Dr.-Ing. István Erlich mit Dipl.-Ing. Swaroop Papala
- Universität Dortmund, Lehrstuhl für Energiesysteme und Energiewirtschaft: Prof. Dr.-Ing. Edmund Handschin mit Dipl.-Ing. Daniel Waniek
- Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Oberhausen: Dipl.-Ing. Michael Lucht
- Technische Universität Darmstadt, Fachbereich Mathematik: Prof. Dr. Alexander Martin mit Dipl.-Math. Debora Mahlke und Dipl.-Math. Andrea Zelmer
- Humboldt-Universität zu Berlin, Institut für Mathematik: Prof. Dr. Werner Römisch mit Dipl.-Math. Holger Heitsch, Dipl.-Math. Christian Küchler und Dipl.-Math. Stefan Vigerske

- Universität Duisburg-Essen, Fachbereich Mathematik: Prof. Dr. Rüdiger Schultz mit Dipl.-Math. Uwe Gotzes und Dipl.-Math. Sebastian Kuhn
- Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Energiesysteme und Energiewirtschaft: Prof. Dr.-Ing. Hermann-Josef Wagner mit Dipl.-Ing. Alexa Epe und Dipl.-Ing. Thomas Große Böckmann
- Universität Duisburg-Essen, Lehrstuhl für Energiewirtschaft: Prof. Dr. Christoph Weber mit Dipl.-Kfm. Oliver Woll

## Projektziele und Themenbereiche

Beim Einsatz erneuerbarer Energien sind Erzeugungs- und Marktdynamik durch nennenswerte stochastische Einflüsse gekennzeichnet, welche mit herkömmlicher mathematischer Methodologie zur rationalen Energieanwendung nur unzureichend bewältigt werden können. Ziel des Verbundprojekts ist die Vertiefung des Verständnisses energiewissenschaftlicher sowie mathematischer Grundlagen und darauf aufbauend die Entwicklung systemanalytischer Lösungen mit neuen mathematischen Ansätzen, welche zur Erweiterung der Einsatz- und Nutzungsmöglichkeiten erneuerbarer Energien beitragen.

Die im Verbundprojekt aufgegriffenen neuen Fragestellungen in der naturwissenschaftlichen Grundlagenforschung ergeben sich aus der stochastischen Erzeugungs- und Kursdynamik beim Einsatz erneuerbarer Energien. Die energiewissenschaftlichen Themenbereiche betreffen: die Optimierung der Planung und Betriebsführung dezentraler Erzeugerstrukturen mit regenerativer Einspeisung, die Betriebsoptimierung von Netzen und dezentralen Erzeugungsanlagen unter unvollständiger Information sowie die zeitliche Entkopplung zwischen Angebot an erneuerbaren Energien und Nachfrage.

Die systemanalytischen Arbeiten erfordern neue mathematische Ansätze zur Risikoaversion in zwei- und mehrstufigen stochastischen Optimierungsmodellen, zur Dekomposition und Approximation in blockstrukturierten gemischt-ganzzahligen Optimierungsaufgaben und zur Szenariobaumgenerierung und Szenarioreduktion in stochastischen Optimierungsmodellen.

## **Bisherige Projektergebnisse**

Der Verbund arbeitet in interdisziplinären Gruppen, in denen Mitglieder energiewissenschaftlicher und mathematischer Forschungsgruppen zusammenwirken. Die bis zum Zeitpunkt des Statusseminars in Berlin am 12./13. März 2007 erzielten Ergebnisse werden im Folgenden an Referenzmodellen dargestellt.

### **Gekoppelte optimale Auslegung von Strom-, Gas- und Wärmenetzen**

An diesem Referenzmodell arbeiten die Gruppen Handschin (Dortmund) und Martin (Darmstadt).

Gegenwärtig wird der Einsatz von dezentralen Energieumwandlungsanlagen politisch gefördert und für die Zukunft ist zu erwarten, dass sich dieser Trend fortsetzen wird. Gerade Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen (KWK-Anlagen) erreichen durch die gleichzeitige Erzeugung von Strom und Wärme eine hohe Ausnutzung des zugeführten Brennstoffes. Da davon ausgegangen wird, dass eine einzelne Anlage nicht exakt den Wärmebedarf des jeweiligen Gebäudes decken kann, sind zum einen zusätzliche Heizkessel notwendig, um Lastspitzen zu decken, zum anderen ist es denkbar, die Anlage wärmeseitig mit weiteren Gebäuden zu vernetzen. Ein solches Wärmenetz dient dazu, die Vergleichmäßigungen des Wärmebedarfs der angeschlossenen Gebäude auszunutzen, wodurch die Betriebsdauer der KWK-Anlagen erhöht wird.

Für einen Netzbetreiber, der vor der Aufgabe steht, die elektrischen und thermischen Lasten in seinem Versorgungsgebiet zu decken, stellt sich die Frage, mit welcher Strategie dies kostenminimal möglich ist. Dabei müssen sowohl die Investitionskosten für die Verlegung der Netze als auch die im Betrachtungszeitraum anfallenden Betriebskosten berücksichtigt werden. Dieser Ansatz einer komplett neu zu installierenden Versorgungsinfrastruktur kann auch auf bestehende Netze übertragen werden, die erweitert werden sollen.

Die Zielfunktion beinhaltet die Kosten des Stromnetzes, an das aus technischen Gründen jeder Abnehmer angeschlossen sein muss, die Kosten für ein eventuell zu installierendes Wärmenetz, sowie die Kosten des Gasnetzes, das die KWK-Anlagen und Heizkessel mit Brenn-

stoff versorgt. Dabei liefert die Optimierung zum einen die Antwort, in welchen Trassen welche Leitungen verlegt werden sollen und zum anderen, welche Rohrdurchmesser bzw. Leitungsquerschnitte am kostengünstigsten sind. Dazu werden die Übertragungsverluste in Relation zu den Investitionskosten gesetzt. Des Weiteren sind bei der Beschreibung der einzelnen Netze verschiedene Nebenbedingungen, z. B. die maximale Strombelastbarkeit, die maximale Strömungsgeschwindigkeit und die maximal übertragbare Wärmeleistung, zu beachten. Diese Nebenbedingungen müssen bei der Versorgung der Lasten in jedem Zeitpunkt eingehalten werden und sind dementsprechend in der Optimierung zu berücksichtigen.

Aus mathematischer Sicht treten bei der Modellierung des oben beschriebenen Netzwerkdesignproblems zwei grundlegende Problematiken auf. Zum einen erfordert die genaue Abbildung der physikalischen Randbedingungen die Einbeziehung von nichtlinearen Funktionen, die weder konvex noch konkav sind. Zum anderen ergeben sich kombinatorische Aspekte aus den zu treffenden Design- und Dimensionierungsentscheidungen. Die Kombination dieser beiden Aspekte führt aus mathematischer Sicht zu einem schwer zu lösenden, gemischt-ganzzahligen nichtlinearen Optimierungsproblem, welches mit Standardsoftware bei steigender Komplexität des Problems nicht mehr oder nur in unangemessener Zeit zu lösen ist.

Um dennoch Lösungen für dieses Problem in kurzer Zeit liefern zu können, wurden hier die auftretenden Nichtlinearitäten durch stückweise lineare Funktionen approximiert. Dabei wurde zunächst der klassische Ansatz über Binärvariablen verwendet, der im weiteren Verlauf auf die Linearisierung über sogenannte SOS-Bedingungen erweitert werden soll.

Des Weiteren werden im Rahmen dieses Teilprojektes derzeitige Methoden und Verfahren problemspezifisch angepasst, um das entstandene gemischt-ganzzahlige lineare Programm für realitätsnahe Größenordnungen in annehmbarer Rechenzeit zu lösen. Dabei wird auf einen bereits bestehenden Branch-and-Cut-Löser zurückgegriffen, der durch speziell auf die Struktur des vorhandenen Problems zugeschnittene Techniken erweitert wird. Dieser liefert ebenfalls Gütegarantien zu den gefundenen Lösungen bzw. idealerweise optimale Lösungen. Zur Beschleunigung des Branch-and-Cut-Verfahrens ist es wichtig, gute zulässige Lösungen zu generieren. Dazu wurde eine Heuristik im-

plementiert, die sich an einem LP-basierten Approximationsverfahren orientiert.

Das Verfahren wurde bisher an einem gekoppelten Gas- und Stromnetz mit vier Wohneinheiten getestet und wird zurzeit durch das Wärmenetz ergänzt.

In Vorbereitung befindet sich des Weiteren eine Analyse der Bereitstellung von Regelleistung und der resultierenden Kosten bei Inanspruchnahme von Ausgleichsenergie. Dabei wird auf die in [2] vorgestellten Modelle zurückgegriffen. Den Schwerpunkt der Untersuchungen stellt die Frage nach den Auswirkungen einer dezentralen Bereitstellung dar. Für den Betreiber einer KWK-Anlage oder eines Versorgungsnetzes ergibt sich daraus auf elektrischer Seite eine weitere Erlösmöglichkeit, die es zu optimieren gilt.

### **Ausbauplanung eines lokalen Strom- und Wärmenetzes unter Berücksichtigung stochastischen Betriebs**

An diesem Referenzmodell arbeiten die Gruppen Römisch (Berlin) sowie Schultz und Weber (beide Duisburg-Essen).

Für die Realisierung dezentraler Versorgungsstrukturen schafft die Planung der Versorgungsnetze eine wichtige Voraussetzung. Die hier betrachtete Klasse von Referenzmodellen zielt auf die Optimierung der Dimensionierung dezentraler Energieumwandlungsanlagen und der Wärmenetzauslegung für eine Siedlung unter Berücksichtigung von Wärmelastschwankungen.

In einem zweistufigen stochastischen Optimierungsansatz zur Kosten- und/oder Risikooptimierung werden in der ersten Stufe die Investitionsentscheidungen für KWK-Anlagen und das Wärmenetz getroffen. Diese Entscheidungsfindung muss nichtantizipativ, d. h. ohne deterministische Information über spätere Wärmelastprofile, erfolgen. Wärmelastprofile gehen in Gestalt von Wahrscheinlichkeitsverteilungen in die Modelle ein. In weiteren Stufen der Modelle, sowohl zweistufige als auch mehrstufige Ansätze werden verfolgt, werden Bedarfsdeckung und Netzbetrieb erfasst. Im mehrstufigen Fall beinhaltet dies weitere Nichtantizipativitätsbedingungen und ein resultierendes Anwachsen der Komplexität der Modelle.

Im zweistufigen Fall wurden weiterentwickelte Dekompositionsverfahren zur Risikooptimierung implementiert und an dem Modell eines

Mehrfamilienhauses mit 10 Wohneinheiten ohne Wärmespeicher getestet.

Im mehrstufigen Fall wurde ein analoges Modell mit Wärmespeicher entwickelt und numerisch behandelt. Zur adäquaten Abbildung von Unsicherheiten wurden dabei rekombinierende Szenariobäume eingesetzt, was ein exponentielles Anwachsen der Modelldimension mit dem Zeithorizont vermeidet. Zur Lösung der entstehenden mehrstufigen stochastischen Optimierungsprobleme wurden neue Verfahren zur simultanen Nutzung von Schnittebenen und zur effizienten Konstruktion rekombinierender Szenariobäume entwickelt. Mathematische Grundlagen dafür wurden in [3, 4, 5, 9] bereitgestellt.

Im Rahmen der mathematischen Grundlagenuntersuchungen wurde ein innovativer Ansatz zur Bestimmung optimaler risikoaverser Entscheidungen analysiert und implementiert, der auf der Einbeziehung stochastischer Dominanzbedingungen beruht. Dies führt auf Optimierungsprobleme der Gestalt

$$\min\{g(x) : f(x, \omega) \succeq a(\omega), x \in X\}. \quad (8.1)$$

Dabei bezeichnet  $x$  die zu optimierende nichtantizipative Entscheidung der ersten Stufe, und  $f(x, \omega)$  sind die im (hier zweistufigen) stochastischen Optimierungsproblem resultierenden zufallsbehafteten Gesamtkosten, die sich nach Beobachtung der zufälligen Eingangsgrößen und optimaler Wahl der Zweitstufenvariablen ergeben. Mit  $a(\omega)$  wird eine Zufallsvariable bezeichnet, welche eine gerade noch akzeptable Obergrenze für die Gesamtkosten modelliert. Hinter der Relation  $f(x, \omega) \succeq a(\omega)$  steht eine partielle Ordnung von Zufallsvariablen (stochastische Dominanz). Durch die Nebenbedingungen

$$f(x, \omega) \succeq a(\omega), x \in X$$

werden alle diejenigen Erststufenentscheidungen modelliert, die technisch und wirtschaftlich zulässig sind und die auf Gesamtkosten  $f(x, \omega)$  führen, welche im stochastischen Sinne die Obergrenze  $a(\omega)$  nicht übersteigen. Mit  $g(x)$  wird schließlich eine Zielfunktion bezeichnet, die über dieser Menge akzeptabler Erststufenentscheidungen zu optimieren ist.

In [1] wird ein Dekompositionsverfahren zur Lösung von (8.1) vorgeschlagen und über Testrechnungen zur Betriebsoptimierung eines zufallsbehafteten Energiesystems mit dezentraler Einspeisung berichtet. Auf diesen Anwendungsfall bezogen, gestattet (8.1) zum Beispiel

die Ermittlung eines nichtantizipativen technisch und wirtschaftlich zulässigen Betriebsplans, welcher kostenseitig ein vorgegebenes zufallsbehaftetes Profil  $a(\omega)$  nicht übersteigt und dabei den durch Schaltprozesse bedingten Verschleiß im System minimiert.

### **Stochastische Optimierung elektrischer Netze mit dezentralen Erzeugungsanlagen**

An diesem Referenzmodell arbeiten die Gruppen Erlich und Schultz (beide Duisburg-Essen).

Durch die verstärkte Nutzung erneuerbarer Energiequellen zur Stromerzeugung haben die Unsicherheiten bezüglich der zu erwartenden Einspeisungen und Abnahmen in elektrischen Netzen enorm zugenommen. So unterliegt die Windeinspeisung stochastischen Schwankungen, die sich nur mit einer begrenzten Genauigkeit voraussagen lassen. Dezentrale Erzeuger, wie Blockheizkraftwerke, Brennstoffzellen, werden heute vorrangig wärmegeführt gefahren. Dadurch richtet sich ihre Stromerzeugung primär nach der ebenfalls unsicheren Wetterprognose. Weitere Quellen von Unsicherheit sind die Preise für Primärenergien und abgesetzte Wärme bzw. Elektrizität sowie beschränkt vorhersagbare Auswirkungen des Stromhandels auf Einspeisungen und Abnahmen im Netz.

Ziel ist die Entwicklung mathematischer Verfahren zur Leistungsfluss- und/oder Betriebsoptimierung in elektrischen Netzen, welche diese stochastischen Randbedingungen erfassen und darüber hinaus physikalische und operative Zusammenhänge korrekt abbilden. Im (utopischen) Idealfall wären diese Verfahren in der Lage, Nichtlinearität, Kombinatorik und Stochastik simultan zu berücksichtigen und dabei Lösungen zu liefern, die nachweisbar global optimal sind. Gegenstand der Grundlagenforschung zu diesem Referenzmodell ist es, diesem Idealzustand näherzukommen.

In [6] wird ein neuer Zugang zur Lastflussoptimierung vorgeschlagen, welcher Stochastik und Kombinatorik in Gestalt zweistufiger gemischt-ganzzahliger linearer stochastischer Optimierungsmodelle erfasst, Nichtlinearität durch Ansatz einer approximativen DC-Modellierung jedoch noch ausblendet. Die Einbeziehung unterschiedlicher Risikomaße gestattet eine flexible Modellierung unterschiedlicher Ansätze zur Risikoaversion. Ein Dekompositionsverfahren für zweistufige

fige gemischt-ganzzahlige stochastischen Optimierungsprobleme wurde auf die stochastischen Lastflussoptimierungsmodelle speziell zugeschnitten. Dieses Verfahren liefert nachweisbar global optimale Lösungen bzw. Gütezertifikate für suboptimale Lösungen. Die Testung des Verfahrens an IEEE-Referenznetzen zeigte insbesondere, dass signifikante Risikominimierung bei nur geringfügiger Steigerung der gemittelten Kosten möglich ist.

Laufende Untersuchungen betreffen die Erweiterung der Modelle und Lösungsverfahren aus [6] zwecks Einbeziehung von Nichtlinearitäten. Nichtlineare konvexe Beschreibungen gestatten dabei die Einbeziehung von Übertragungsverlusten. Algorithmisch werden die Nichtlinearitäten durch äußere Approximationstechniken behandelt. Insgesamt bedeutet dies eine weitere Annäherung an den generischen nichtkonvexen Fall unter Wahrung des algorithmischen Vorteils, über globale Optimalitätsgarantien bzw. Gütezertifikate verfügen zu können.

### **Optimierung eines Windparks**

An diesem Referenzmodell arbeiten die Gruppen Erlich und Schultz (beide Duisburg-Essen).

Während im letztgenannten Referenzmodell die Annäherung an den dort geschilderten Idealzustand durch schrittweise Modellerweiterung unter Beibehaltung des algorithmischen Charakteristikums der Gewährleistung globaler Optimalität erfolgt, wird bei diesem Referenzmodell ein alternativer Weg beschritten. Das nichtlinear voll ausformulierte Modell eines Offshore-Windparks wird mit einem heuristischen Optimierungsverfahren (Particle Swarm Optimierung, PSO) behandelt, welches keine globale Optimalitätsgarantie bzw. Gütezertifikate liefert.

Bei dem Verfahren handelt es sich um einen populationsbasierten Suchalgorithmus mit einem flexibel wählbaren Optimierungskern, der als *Black Box* eingesetzt wird, so dass keine Parametereinstellung mehr nötig ist. Unterschiedliche Optimierungsziele, wie z. B. minimale Blindleistung durch die Windenergieanlagen oder minimale Abweichung von einer Vorgabe im Netzanschlußpunkt, sind wählbar.

Obgleich, wie bei allen Heuristiken, der populationsbasierte Suchalgorithmus keinerlei Information zur Güte der gefundenen Lösungen in Bezug auf ein Optimum liefert, haben die Testrechnungen an realen Windparks praktisch akzeptable Lösungen geliefert.

Erste Anwendungen von Particle-Swarm-Verfahren auf mehrstufige stochastische Optimierungsmodelle in Energiesystemen mit verteilter Erzeugung erfolgten in [7, 8]. Der populationsbasierte Suchalgorithmus wurde dabei sowohl zur Generierung von Szenariobäumen als auch zur Betriebsoptimierung eingesetzt. Auch hier wurden praktisch akzeptable Lösungen gefunden.

Insgesamt eröffnen die bisherigen Untersuchungen die Möglichkeit, den populationsbasierten Suchalgorithmus in den für das Referenzmodell des vorigen Abschnitts zu entwickelnden Verfahren als Subroutine zur Ermittlung "aussichtsreicher" zulässiger Lösungen zu benutzen.

### **Zeitliche Entkopplung zwischen Angebot an erneuerbaren Energien und Nachfrage - Deckung der Stromnachfrage einer Stadt/Region**

An diesem Referenzmodell arbeiten die Gruppen Lucht (Oberhausen), Martin (Darmstadt), Römisch (Berlin), Wagner (Bochum) und Weber (Duisburg-Essen).

Der zunehmende Einsatz von Windenergie als fluktuierende Stromerzeugungsquelle fordert die Regel- und Reserveenergiehaltung in konventionellen Kraftwerken. In diesem Referenzmodell werden verschiedene Speichertechnologien auf ihre Wirtschaftlichkeit geprüft, indem sie in einem Modell, bestehend aus Erzeugern und Verbrauchern, als mögliche Alternativen zu konventionellen Kraftwerken eingesetzt werden. Ziel ist die Untersuchung der Eignung verschiedener Speicherkonzepte zur Entkopplung von Stromnachfrage und -angebot, also auch die Optimierung der Kraftwerk- und Speichereinsatzplanung, wobei die entstehenden Problematiken mit neuen mathematischen Lösungsansätzen behandelt werden.

Ein Schwerpunkt dieses Teilprojektes liegt in der möglichst genauen technischen Beschreibung des betrachteten Problems. Dabei ergeben sich bei der mathematischen Modellierung wie beim Referenzmodell zur stochastischen Optimierung elektrischer Netze sowohl kombinatorische als auch nichtlineare Aspekte. Aufgrund der zu treffenden Entscheidungen bei dem Einsatz der Speicher und Kraftwerke ist es nötig, eine Vielzahl von Binärvariablen in das Modell zu integrieren, deren Menge sich unter anderem nach der Höhe der zeitlichen Auflösung richtet. Die Nichtlinearitäten kommen durch die Beschreibung der An-

fahrkosten sowie durch die Berücksichtigung von Teillastwirkungsgraden der Speicher und Kraftwerke zustande. Die Funktionswerte dieser nichtlinearen Funktionen sind allerdings nur in diskreten Punkten bekannt, anhand derer die Nichtlinearitäten durch stückweise lineare Funktionen approximiert werden.

Zur Lösung des resultierenden gemischt-ganzzahligen Problems wird hier ebenfalls ein bestehender Branch-and-Cut-Löser verwendet, welcher durch die Integration angepasster Primalverfahren sowie durch Ausnutzung problemspezifischer Strukturen verbessert werden soll. Dabei sollen derzeitige Erkenntnisse aus der Produktionsplanung genutzt werden, um darauf aufbauend die polyedrischen Strukturen dieses Modells besser studieren zu können.

Das Problem wurde für verschiedene Windszenarien bei einer 15-minütigen Auflösung für einen Planungshorizont bis zu einem Tag untersucht und gelöst. Es wurden dabei ein Steinkohle- und ein Gasturbinenkraftwerk sowie ein Pump- und ein Druckluftspeicher in das Modell integriert. Weiterhin wurden im Modell Mindestlaufzeiten der Kraftwerke berücksichtigt, welches derzeit um die Beschreibung der nichtlinearen Anfahrkosten des Steinkohlekraftwerks erweitert wird.

Ein weiteres Untersuchungsfeld ist der Einsatz von stochastischer Optimierung, um die Unsicherheiten zukünftiger Ereignisse zu berücksichtigen. Eine rein deterministische Optimierung setzt diese als bekannt voraus. Stochastische Einflüsse ergeben sich bei der Windenergieeinspeisung und der zukünftigen Entwicklung von Energienachfrage und EEX-Preisen, die durch den möglichen Strombezug von außerhalb des Systems im Modell eingebunden sind.

Optimierungsprobleme, die Unsicherheiten über zukünftige Größen und Entwicklungen enthalten, erlauben numerische Zugänge nur dann, wenn die betreffenden stochastischen Prozesse in Form von Szenariobäumen abgebildet sind. Die Konstruktion solcher Bäume erfordert dabei einen Kompromiss zwischen Modellkomplexität und Qualität der Approximation der zugrundeliegenden stochastischen Prozesse. Die Klasse und Struktur des eigentlichen Optimierungsproblems spielen hierbei eine wichtige Rolle, da diese das Maß bestimmen, welche die Güte der Approximation quantifiziert. Die für die Vorwärtskonstruktion von Szenariobäumen entwickelten Verfahren [3, 4], die neben der genauen Abbildung der zukünftigen Entwicklung auch die eine wichtige Rolle spielenden Informationsstrukturen berücksichtigen, wurden zur Generierung von Szenariobäumen für die Einspeisung von Windener-

gie genutzt. Auf Grundlage dieser wurden erste numerische Rechnungen für Ausbau- und Einsatzplanung eines Erzeugungs- und Speichersystems durchgeführt.

Im mathematischen Grundlagenbereich wurden Stabilitätsaussagen für gemischt-ganzzahlige zweistufige stochastische Probleme auf solche mit Stochastik sowohl in den rechten Seiten der Nebenbedingungen als auch in der Zielfunktion verallgemeinert [9]. Weiterhin wurden Szenarioreduktionsverfahren für zweistufige ganzzahlige und wahrscheinhkeitsrestringierte Probleme entwickelt [5].

Die im Szenariomodell verwendeten Parameter werden durch eine Ausbauplanung verifiziert. Neben den Modellen zur Ausbauplanung werden rein regenerative Versorgungsmodelle konzipiert, in denen verschiedene Biomassetechniken und somit eine Reihe von weiteren nichtlinearen Gleichungen bzw. Binärvariablen zum Einsatz kommen. Weiterhin soll durch eine geeignete Parametervariation die Abhängigkeit des Speichereinsatzes von verschiedenartigen Einflüssen aufgezeigt werden.

## Literaturverzeichnis

- [1] Gollmer, R.; Gotzes, U.; Schultz, R.: Second-order stochastic dominance constraints induced by mixed-integer linear recourse, Preprint 644-2007, Fachbereich Mathematik, Universität Duisburg-Essen, zur Publikation eingereicht bei Mathematical Programming, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.
- [2] Handschin, E.; Häger, U.; Horenkamp, W.; Schulz, W.; Wanik, D.: Abschätzung der EEG-bedingten Kosten aus Sicht eines Übertragungsnetzbetreibers, ew, Heft 5, 2007, S. 22-30, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.
- [3] Heitsch, H.; Römis, W.: Scenario tree modelling for multistage stochastic programs, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.
- [4] Heitsch, H.; Römis, W.: Stability and scenario trees for multistage stochastic programs, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.
- [5] Henrion, R.; Küchler, C.; Römis, W.: Scenario reduction in stochastic programming w.r.t. discrepancy distances, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.

- [6] Kuhn, S.; Schultz, R.: Risk neutral and risk averse power optimization in electricity networks with dispersed generation, Preprint 631-2006, Fachbereich Mathematik, Universität Duisburg-Essen, zur Publikation eingereicht bei Mathematical Methods of Operations Research, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.
- [7] Pappala, V. S.; Erlich, I.: Management of distributed generation units under stochastic load demands using particle swarm optimization, zur Präsentation angenommen bei IEEE PES General Meeting 2007, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.
- [8] Pappala, V. S.; Erlich, I.: Operation of distributed generation units under stochastic load demands using particle swarm optimization, zur Präsentation angenommen bei Power Tech 2007, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.
- [9] Römisch, W.; Vigerske, S.: Quantitative stability of fully random mixed-integer two-stage stochastic programs, download: <http://bmbf-net.math.uni-duisburg.de/>.

## **9 NetMod: Reduzierte Modelle komplexer elektrischer Netze mit verteilten Energieerzeugungssystemen**

B. Wille-Haussmann, T. Erge, C. Wittwer, D. Swider, B. Hasche, R. Barth, K. Rudion, C. Heyde, J. Mohring, J. Broz, T. Melo, A. Geiger, C. Nytsch-Geusen

### **Problemstellung**

Zurzeit vollzieht sich in der Energieversorgung ein Wandel von einer zentralen hin zu einer dezentralen Struktur und stellt Energieversorger vor neue Probleme. Der steigende Anteil dezentraler Erzeuger an der Stromversorgung erhöht den Aufwand und die Unsicherheit für ein Kraftwerksmanagement und macht neue Integrationsstrategien erforderlich. Die Betriebsführung der Netze entspricht nicht der ursprünglichen Auslegung der Netztopologie (z. B. Möglichkeit der Lastflussumkehr).

Ein Ziel des NetMod-Projektes ist die Entwicklung eines Betriebsführungsassistenten für ein regionales Energieverteilnetz mit einem hohen Anteil dezentraler Erzeugung. In diesem Artikel beschreiben wir die wichtigsten Schritte zum optimalen Management eines solchen "Virtuellen Kraftwerks". Die Basis bildet eine Modellierung des Netzes. Aufgrund dieser Modelle sind Prognoseverfahren erforderlich, um die Lasten im Netz abzuschätzen. Da die vollständige Modellierung eines Verteilnetzes zu sehr großen Modellen führt, sind geeignete Modellreduktionstechniken anzuwenden, um effiziente Modelle zu erhalten. Auf diese Modelle werden dann Optimierungsalgorithmen angewendet. Dabei kann zwischen Verfahren kurz- und langfristiger Optimierung unterschieden werden. Bei der langfristigen Optimierung rücken anstatt der Betriebsführung Fragestellungen zur Netzplanung in den Vordergrund.

## **Modellbildung und Prognose verteilter Erzeuger**

### **Modell verteilter und fluktuierender Erzeuger**

Ziel dieses Arbeitspaketes ist es, neue Modelle von dezentralen Erzeugern zu entwickeln, die es erlauben, nicht nur die maximale Leistung der Erzeugungseinheiten, sondern auch ihr zeitliches Verhalten nachzubilden. Um den verschiedenen Anforderungen, die in Arbeitspaket 2.1 definiert wurden, entgegenzukommen, erfolgte die Modellbildung sämtlicher Erzeuger in den drei Kategorien:

- Transienter Bereich
- Quasistationärer Bereich
- Langzeitbereich

Berücksichtigt wurden die wichtigsten Erzeugungsarten, die im folgenden aufgelistet sind:

- Photovoltaikanlagen (PV)
- Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen (KWK)
- Windkraftanlagen (WKA)

Im transienten Bereich wurden die wichtigsten physikalischen Zusammenhänge und Kopplungen berücksichtigt. Des Weiteren sind sämtliche Regeleinrichtungen und ihre Wirkung auf dynamische Änderungen der Einflussparameter wie Windgeschwindigkeit oder Netzspannung in den Modellen berücksichtigt worden. Im quasistationären Bereich werden die Primärgrößen, die für die Bereitstellung von Elektroenergie verantwortlich sind, anhand von Look-up-Tables in die eingespeiste Leistung umgerechnet. Dies sind bei WKA beispielsweise die Windgeschwindigkeit, bei PV die Einstrahlung und bei KWK der Wärmebedarf. Somit können hier direkt Prognosewerte oder gemessene Werte zur Berechnung der Einspeiseleistung herangezogen werden. Im Langzeitbereich steht das stochastische Verhalten der Anlagen im Vordergrund, da es sich bei den betrachteten Anlagen um mehr oder weniger fluktuierende Einspeiseanlagen handelt. Dabei rückt die Primärgröße der jeweiligen Anlagen in den Hintergrund und es wird nur

|      | Transient                                                 | Quasistationär                                                                | Langzeit                                                                              |
|------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Wind | Turbine, Generator, Umrichter, Regler                     | P/Q-Modelle mit $V_{Wind}$ als Input und Schnittstelle zu DEMS (LookUp-Table) | Zeitreihen für mehrere Jahre P, (Q) - synthetisch generierte (stochastischer Prozess) |
| BHKW | Synchrongenerator const. Leistung                         | P/Q-Modelle mit therm. Bedarf als Input (LookUp-Table)                        | Nur stochastische Nachbildung von P, (Q)                                              |
| PV   | Zwei-Dioden-Modell; Wirkungsgradmodell von Wechselrichter | P-Modell mit Einstrahlung als Input (LookUp-Table)                            | Stochastisches Modell (autoregressiver Prozess 1. Ordnung)                            |

Tabelle 9.1: Übersicht über Modelle und berücksichtigte Zusammenhänge

noch das stochastische Verhalten der vom Netz aus sichtbaren Größe der Einspeiseleistung modelliert. Dies geschieht über einen für die jeweilige Anlage typischen stochastischen Prozess. Bei WKA ist dies beispielsweise ein Markov-Prozess 1. Ordnung und bei PV ein autoregressiver Prozess ebenfalls 1. Ordnung.

Tabelle 9.1 zeigt die Unterteilung der Modellkategorien und die wichtigsten Begriffe, die bei den einzelnen Erzeugungsarten und Kategorien berücksichtigt wurden.

### Prognose von Photovoltaik-Anlagen mit reduzierten Modellen

Für die optimale Betriebsführung eines elektrischen Verteilnetzes sind möglichst exakte Prognosewerte der angeschlossenen Erzeuger und Lasten erforderlich. Im Falle von Einzelanlagen, deren Eigenschaften bekannt sind, lässt sich dies mit physikalischen Modellen durchführen. Sollen aber beispielsweise alle Anlagen in einem elektrischen Verteilnetz prognostiziert werden, ist dies auf Grund der hohen Komplexität und dem Mangel an detaillierten Anlagenparametern nicht mehr möglich und neue Prognoseverfahren sind erforderlich. In diesem Abschnitt

präsentieren wir ein statistisches Verfahren zur Prognose der Einspeisung von Photovoltaik-Anlagen. Grundsätzlich lässt sich dieses Verfahren auch auf andere fluktuierende Einspeiser und die Netzlast anwenden.

Im detaillierten Modell wird die Verschaltung der Photovoltaik-Anlage ausgehend vom Ersatzschaltbild für eine Solarzelle (z. B. Zwei-Dioden-Modell) inklusive aller Bypass- und Strangdioden aufgebaut. Zusammen mit der Einstrahlung und Algorithmen für die Modultemperatur und Verschattung ergibt sich eine Gesamtcharakteristik aller Solarmodule. Mit dem Modell des Wechselrichters ergibt sich die Einspeisung der Photovoltaik-Anlage in das Wechselstromnetz. Große PV-Anlagen im Verteilnetz sind mit einer Lastgangmessung ausgestattet. Messreihen dieser Anlagen bilden die Grundlage für eine Regressionsanalyse. Diese hat gezeigt, dass sich die Einspeisung aller Referenzanlagen  $P_{PV}$  durch den Zusammenhang

$$P_{PV} = q_1 + q_2 \cdot G + q_3 \cdot G \cdot \varphi + q_4 \cdot G \cdot T + q_5 \cdot \sqrt{G \cdot \varphi} + q_6 \cdot \sqrt{G}$$

beschreiben lässt. In diese Gleichung gehen die Globalstrahlung  $G$ , die Temperatur  $T$  und die Luftfeuchtigkeit  $\varphi$  als Größe ein. Sind aus bekannten Daten die Regressionskoeffizienten  $q_1, \dots, q_6$  bestimmt, ergibt sich die Prognose der Einspeisung für die Folgetage aus Wetterdienstdaten. Aktualisiert man automatisch die Datenbasis und führt eine Regressionsanalyse durch, steht ein selbstlernender Prognose-Algorithmus zur Verfügung. Abbildung 9.1 zeigt einen Vergleich zwischen gemessenen und prognostizierten Werten.

## Modellreduktion

### Systemtheoretische und asymptotische Modellreduktion

Dieses Arbeitspaket betrifft die Simulation und optimale Regelung kurzzeitiger transienter Störungen in elektrischen Versorgungsnetzwerken, die sich z. B. nach Einschaltvorgängen oder Kurzschlüssen im Millisekunden- bis Sekundenbereich ereignen. Zur Beschreibung solcher Effekte sind komplexe Systeme nichtlinearer differentialalgebraischer Gleichungen zu lösen. Für heutige Netzwerke ist es oft noch möglich, nur die Umgebung der betroffenen Komponenten detailliert abzubilden und weite Teile der Peripherie z. B. als passive Verbraucher zu model-

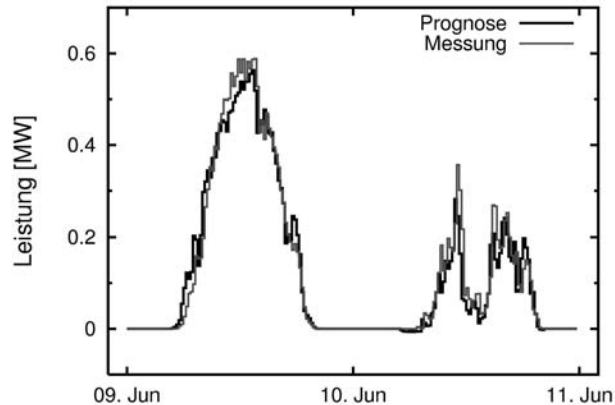


Abbildung 9.1: Vergleich von Prognose und Messung

lieren. Die zunehmende Durchdringung mit dezentralen Erzeugern, z. B. Windparks, wird es zukünftig jedoch nötig machen, die Rückkopplung dieser Peripherie in die Simulation einzubeziehen. Oft gilt allerdings, dass im betrachteten Simulations- oder Regelungsproblem auf die Peripherie nicht steuernd zugegriffen wird und dass die Reaktion der Peripherie bereits durch ein linearisiertes Modell ausreichend beschrieben wird.

Ziel dieses Arbeitspakets ist es nun, eine Matlab-Bibliothek bereitzustellen, um detaillierte Modelle derartiger Netzwerk-Peripherien in stark reduzierte Zustandsraummodelle mit gleichem Input-Output-Verhalten zu überführen. Insbesondere sollen moderne Reduktionsverfahren angewandt und verglichen werden, die auf Singulärwertzerlegung oder Projektion auf Krylov-Räume basieren. Ferner werden Schnittstellen zu etablierten Simulationspaketen wie NETOMAC erstellt.

### Durchgeführte Arbeiten

Der Matlab-Komponenten-Bibliothek wurden erste Objekte (z. B. Synchrongenerator) beigelegt, ein Konzept zur automatischen Kopplung anhand von Netzlisten erarbeitet und parallel dazu eine Bibliothek von Reduktionsverfahren zusammengestellt (z. B. Mode-Matching). Beim Aufbau der Modellbibliothek wurde großer Wert auf eine systemati-

sche Herleitung aus elementaren Prinzipien wie den Euler-Lagrange-Gleichungen im Falle der Synchronmaschine oder den zugrundeliegenden partiellen Differentialgleichungen für Leitungen gelegt. Ergebnis dieser kritischen Revision ist z. B. eine Alternative zum klassischen T- bzw. PI-Leitungsmodell mit zwei statt drei Zustandsgrößen, aber dennoch erweitertem Gültigkeitsbereich hin zu hohen Frequenzen.

### **Symbolische Modellreduktion**

Das Ziel dieses Arbeitspaketes ist die Entwicklung von Methoden für eine Bottom-up-Generierung komplexitätsreduzierter symbolischer Verhaltensmodelle von komponentenbasierten Versorgungsnetzen. Ausgehend von einer Netzlistenbeschreibung des zu modellierenden Systems werden mittels grafentheoretischen Methoden die Netzwerkgleichungen erstellt. Auf das so entstandene differential-algebraische Gleichungssystem können dann Methoden der symbolischen Modellreduktion angewendet werden. Die so erhaltenen reduzierten Modelle können schließlich als Verhaltensmodelle für weitere Anwendungen wie Systemsimulation oder Optimierung verwendet werden.

### **Durchgeführte Arbeiten**

Zunächst wurde die symbolische Modellierungsmethodik für die Behandlung von 3-Phasen-Systemen entwickelt. Die Beschreibung kann dabei wahlweise in der Momentanwertdarstellung, in der Park-transformierten d-q-0-Formulierung sowie in einer statischen Formulierung (z. B. für Lastflussanalysen) vorgenommen werden. Es wurde eine Bibliothek der erforderlichen symbolischen Komponentenmodelle implementiert, die derzeit Spannungsquellen, Lasten, Leitungen, Generatoren und Verbraucher beinhaltet. Als Anwendungsbeispiel wurde ein CIGRE-Benchmarknetz modelliert, das aus insgesamt 33 Komponenten (Netz, Transformatoren, Leitungen und Verbrauchern) besteht. Das daraus abgeleitete symbolische Modell zur statischen Analyse besteht aus 426 Gleichungen. Es wurden Vergleichsrechnungen mit NETOMAC zur Parameterbestimmung und Validierung durchgeführt. Aktuelle Arbeiten beschäftigen sich nun mit der Anwendung der symbolischen Modellreduktionstechniken auf dieses System. Hier konnte bei ersten Versuchen die Anzahl der Gleichungen automatisch unter der Berück-

sichtigung einer vorgegebenen Genauigkeitsanforderung auf 53 reduziert werden.

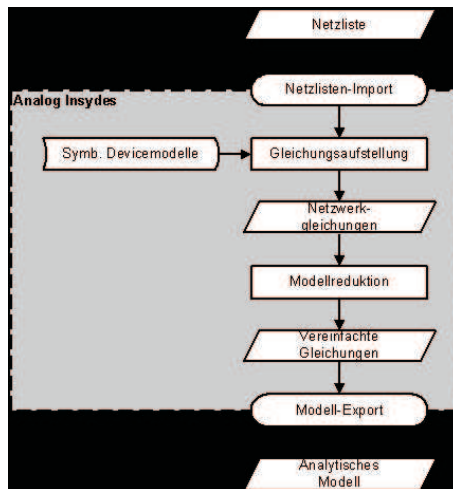


Abbildung 9.2:  
Symbolische  
Modellierungs-  
methodik

## Modellstrukturdynamik

### Problemstellung

Die Modellierung elektrischer Netze über eine transiente Beschreibung mit partiellen Differentialgleichungen stellt die höchste Modellauflösung dar. Diese Modellierung ist mit einem hohen Modellierungs- und Rechenaufwand verbunden. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der Rechenzeiten bietet die Methode der Modellstrukturdynamik [7, 8]. Hierbei wird, sobald das System einen stabilen Betriebszustand erreicht hat, von der transienten Berechnung auf die Berechnung mit komplexer Zeigerarithmetik umgeschaltet. Diese liefert dann sehr ähnliche Ergebnisse mit einem deutlich geringeren Rechenaufwand. Die Methode der Modellstrukturdynamik ist im Simulationswerkzeug MOSILAB [7], das auf der Modellierungssprache Modelica (<http://www.modelica.org>) basiert, realisiert. Im Projekt NETMOD ist es geplant, elektrische Energieverteilnetze auf diese Weise abzubilden, um den Einfluss dezentraler Einspeiser auf das Stromnetz zu untersuchen.

## Anwendungsszenario

Das Prinzip der Modellstrukturdynamik wird an Hand eines Einschaltvorganges bei einem einfachen einphasigen elektrischen Netz, bestehend aus Transformator, Leitung und Last erläutert.

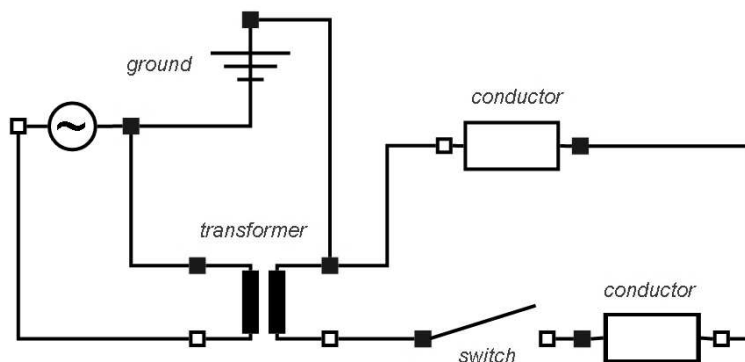


Abbildung 9.3: Einfaches einphasiges elektrisches Netzwerk

In einem übergeordneten Modell (Modellklasse *MSDModels*) werden das stationäre (Modellklasse *StationaryModel.SystemModel*) und das transiente Netzmodell (Modellklasse *TransientModel.SystemModel*) vereinigt.

Simulationsexperimenten kann entnommen werden, dass für dieses Netz unmittelbar nach dem Einschaltvorgang der Verlauf von Strom und Spannung in Form einer Amplitudendämpfung oder einer hochfrequenten Signalüberlagerung in Abhängigkeit von der Größe des Lastwiderstands für einen Zeitraum von maximal 0,1 s gestört ist. Für diese Phase (Zustand *switching\_on*) soll im Anwendungsszenario das transiente Modell eingesetzt werden. In den beiden anderen Phasen des ausgeschalteten Netzes (Zustand *standby*) und des eingeschwungenen Netzes (Zustand *active*) wird das stationäre Modell verwendet. Die drei erwähnten Zustände und die Übergänge zwischen den Zuständen (Transitionen) sind im Statechart-Diagramm dargestellt.

Im weiteren Verlauf des NETMOD-Projektes soll die Modellstrukturdynamik auf die Simulation komplexer Netze (mehrphasig, komplexere Topologie mit mehreren Erzeugern und Verbrauchern) angewandt werden. Hier scheint insbesondere die Kombination der Modellstruk-

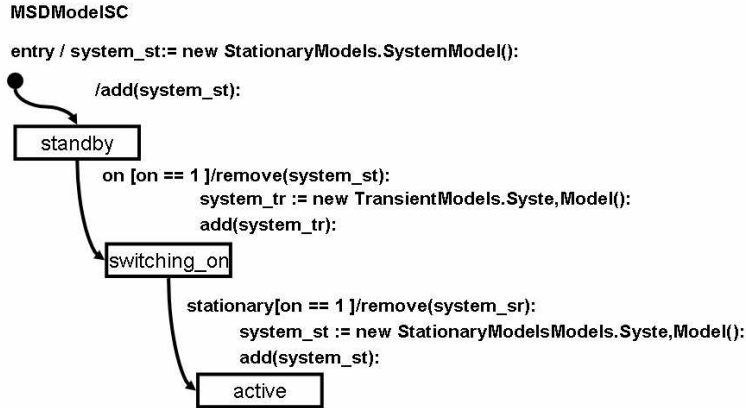


Abbildung 9.4:

Statechart-Diagramm zur Beschreibung des Modellwechsels zwischen stationärem und transientem Systemmodell

turdynamik mit den Methoden der Modellreduktion des Projektpartners ITWM sehr viel versprechend. Da die durch die Modellreduktion vereinfachten schnellen Ersatznetzmodelle jeweils für einen bestimmte Modellparametrisierung und Betriebsbereich ihrer Zustandsgrößen gelten, kann hier die Modellstrukturdynamik in Abhängigkeit vom Betriebszustand das jeweils passende reduzierte Modell aktivieren und insgesamt viel Rechenzeit eingespart werden.

## Optimierung

Ziel des Arbeitspakets 4 ist die Entwicklung effizienter Algorithmen zur optimalen lang- und kurzfristigen Erzeugung von Energie und der damit verbundenen optimalen Betriebsführung der Energieerzeugungsanlagen. Dabei bauen die verwendeten Modelle auf denen in den vorhergehenden Arbeitspaketen 2.2., 2.3, 3.1 sowie 3.2 entwickelten Modellen sowie auf Vorarbeiten der Projektpartner IER und Fraunhofer ISE auf. Die mathematische Formulierung dieser Modelle führt zu komplexen, mehrstufigen, gemischt-ganzzahligen Optimierungsproblemen. Um eine effiziente Lösung dieser Probleme zu ermöglichen, sollen geeignete

Dekompositionsverfahren (wie z. B. die Lagrange-Relaxation oder eine Benders-Dekomposition) entwickelt und angewendet werden.

### **Lokales Einsatzmanagement**

Entsprechend der weiteren Einteilung des Arbeitspakets wurden zwei verschiedene Betriebsführungsmodelle formuliert. Bei dem ersten der beiden Modelle handelt es sich um ein Betriebsführungsmodell auf lokaler Ebene. Dieses basiert auf dem Niederspannungsnetz der MVV AG Mannheim in der "Siedlung am Steinweg" in Stutensee. Ziel des Modells ist die kostenminimale Befriedigung der Strom- und Wärmenachfrage der Siedlung. Um das verwendete Modell auch auf andere Niederspannungsnetze anwenden zu können, wurde die für dieses Netzwerk existierende Vorarbeit des Fraunhofer ISE [1] erweitert. Eine neue Formulierung des gemischt-ganzzahligen Problems ermöglicht zudem eine schnellere Lösung mit Hilfe des kommerziellen Solvers ILOG CPLEX als bisher.

### **Stochastische Optimierung von Übertragungsnetzen**

Durch die zunehmende dezentrale und fluktuierende Energieeinspeisung (PV, Wind, BHKW) ergeben sich erschwerte Bedingungen für einen optimalen Betrieb des Kraftwerksparks und des elektrischen Netzes. Die relativ hohe Leistungsfluktuation regenerativer Energieanlagen macht es erforderlich, diese Erzeuger stochastisch zu modellieren. Daneben können Probleme im Stromnetz durch Lastflussumkehr und Engpässe auftreten, die in der Kraftwerkseinsatzplanung zu berücksichtigen sind. Außerdem ergeben sich aus der Liberalisierung des Strommarktes und verschärften umweltpolitischen Rahmenbedingungen zusätzliche ökonomische und ökologische Kriterien für eine optimale Auslegung und Betriebsführung.

Eine umfassende Systemanalyse der verteilten Erzeugung im deutschen Energiesystem liefert die Grundlage zur Modellierung und dem Verständnis der betrachteten Systeme. Neben einer Gegenüberstellung von Erzeugungs- und Speichertechnologien werden Netzaspekte sowie der organisatorische Ablauf am Strommarkt untersucht. Darauf aufbauend werden Probleme bei der Integration stochastischer und verteilter Erzeugung identifiziert und Lösungsansätze für deren Über-

windung sowie die Bedingungen zur Integration in verschiedenen europäischen Ländern untersucht.

Die Preise am Spotmarkt der Strombörse und deren Prognose mittels erweiterten ARMA-Ansätzen sowie die Übertragung der Ansätze auf andere Größen wie die Netzlast stellen zusätzliche Arbeitspakete dar. Die Analyse von Windausgleichseffekten und kurzfristigen Windprognosefehlern sind ebenfalls Arbeitspunkte, die in die spätere Modellentwicklung einfließen.

### **Modell: DISME2-Net**

Im Modell DISEM2-Net wird der Schwerpunkt der Betrachtung auf die Integration verteilter Erzeugung, deren Stromerzeugungsanlagen an die Verteilungsnetzebene angeschlossen werden, gelegt. Vor diesem Hintergrund wird für die Bewertung der ökonomischen, technischen und ökologischen Auswirkungen der Integration der verteilten Erzeugung ein fundamentales Elektrizitätsmarktmodell unter besonderer Beachtung des Lastflusses in Verteilungsnetzen entwickelt. Auf der Basis der Modellentwicklung werden im Rahmen der Untersuchung spezifischer Anwendungsfälle in Mittelspannungsnetzen die folgenden Aspekte diskutiert:

Mögliche Änderungen der Systembetriebskosten, Elektrizitätspreise und Emissionen. Es stellt sich insbesondere die Frage, wie und in welchem Maße die Integration von verteilter Erzeugung auf der Verteilungsnetzebene Einfluss auf diese eher auf der Gesamtsystemebene relevanten Faktoren hat.

Aufgrund der Integration der verteilten Erzeugung veränderte Lastflüsse können im Verteilungsnetz Integrationsmaßnahmen zur Gewährleistung eines stabilen Betriebs bedingen. Der Bedarf an entsprechenden Integrationsmaßnahmen wird bestimmt und bewertet.

Es ist zu überprüfen, ob und unter welchen Bedingungen durch Änderungen der vorherrschenden Lastflussrichtung Einfluss auf die stationäre Spannungsqualität genommen wird.

### **Modell: DISME2-Stoch**

Die Modellentwicklung im Modell DISEM2-Stoch ist durch den Ausbau der Windenergie und deren Konzentration im Norden Deutschlands

motiviert. Hierbei sind die begrenzte Vorhersagbarkeit und starke Variabilität der Windenergie sowie deren Abtransport im Hochspannungsnetz zu berücksichtigen. Methodisch ergeben sich hieraus zwei Herausforderungen für ein Deutschlandmodell: Die Berücksichtigung stochastischer Windprognosen und die Abbildung des Hochspannungsnetzes. Dies ermöglicht schließlich eine Optimierung der deutschen Stromversorgung. Die Entwicklung lässt sich damit in folgende Schwerpunkte untergliedern:

- Eine detaillierte Abbildung stochastischer Einflüsse, insbesondere der Windprognosen ist erwünscht. Dies erfordert zunächst eine genaue statistische Analyse der Windvorhersagen. Außerdem sind diese verteilungsgetreu, aber aus Rechenzeitproblemen mit einer möglichst geringen Szenarienanzahl ins Modell zu übertragen. Die Abbildung des Übertragungsnetzes wird über eine Knotenmodellierung Deutschlands erreicht. Dabei steht die adäquate Ermittlung der Knotenparameter und der Übertragungskapazitäten -und verluste des entstehenden reduzierten Netzes im Vordergrund.
- Das Modell, in dem neben Kosten beispielsweise auch der Emissionsausstoß des Kraftwerksbetriebs ermittelt wird, erlaubt die ökologische und ökonomische Bewertung verschiedener Ausbauszenarien sowie Maßnahmen zur Integration der Windenergie.

## Literatur

- [1] Steimle, W.; Thoma, M. C.; Wille-Haussmann, B.: "Intelligent energy management in low voltage grids with distributed resources"; erscheint demnächst in IEEE Transactions on Power Systems.
- [2] Meibom, P.; Larsen, H. V.; Barth, R.; Brand, H.; Weber, C.; Voll, O.: "Wilmar Joint Market Model"; Documentation, Jan 2006. Erhältlich unter [www.wilmar.risoe.dk](http://www.wilmar.risoe.dk).
- [3] Thoma, M.; Wille-Haussmann, B.; Buchholz, B.: "Energiemanagementsystem für die Einbindung erneuerbarer Energien in bestehende Netze"; Energiewirtschaftliche Tagesfragen 11/2006.

- [4] Rudion, K.; Orths, A.; Styczynski, Z. A.; Strunz, K.: "Design of benchmark of medium voltage distribution network for investigation of DG integration"; 2006 IEEE PES General Meeting, 18-22 June 2006, Montreal, Canada.
- [5] Barth, R.; Rudion, K.; Swider, D.J.; Voß, A.; Styczynski, Z. A.; Ruhle, O.: "Optimisation of the unit commitment of distributed generation with fluctuating power sources"; 3rd International Conference The European Electricity Market. EEM-06, May 24-26, 2006, Warsaw, Poland.
- [6] Hasche, B.; Barth, R.; Swider, D.J.: Reduzierte Modelle komplexer Stromversorgungssysteme mit verteilter Erzeugung. Posterbeitrag beim 38. Kraftwerkstechnisches Kolloquium, Dresden 2006.
- [7] C. Nytsch-Geusen et al., MOSILAB: Development of a Modelica based generic simulation tool supporting model structural dynamics. Proceedings of the 4th International Modelica Conference TU Hamburg-Harburg, 2005.
- [8] C. Nytsch-Geusen et al., Advanced modeling and simulation techniques in MOSILAB: A system development case study. Proceedings of the 5th International Modelica Conference Arsenal Research. Wien, 2006.



## 10 O2-RedNet: Effiziente Sauerstoffreduktion für die elektrochemische Energieumwandlung

### Einleitung

Die erste Phase des Netzwerks O2-RedNet wurde am 30.6.2006 abgeschlossen. Bis dahin waren 13 Partner sowie zwei assoziierte Partner (PSI Villigen, Fritz-Haber-Institut Berlin) zu diesem Forschungsverbund zusammengeschlossen. Seit dem 1.7.2006 wird das Netzwerk mit verringerter Anzahl von Partnern weitergeführt. Die angepasste Zielsetzung des Verlängerungsprojektes basiert auf den Ergebnissen des ersten Verbundes; in diesem Netzwerk werden die Aktivitäten auf einen Katalysator, einer Verbindung aus Ruthenium und Selen ( $\text{RuSe}_x$ ), fokussiert; dieser Katalysator wird bereits für kommerzielle Anwendungen in Betracht gezogen.

Der Abschluss des ersten Verbundes erfolgte in Form eines Abschlusstreffens; die Berichte der einzelnen Partner wurden zusammengefasst und werden als Sonderband der Zeitschrift 'Journal of Applied Electrochemistry' erscheinen. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt sind die Manuskripte im Begutachtungsprozess.

Wie bereits erwähnt, hat sich die Problemstellung des Verlängerungsnetzwerks aus den Ergebnissen des vorhergehenden Verbundes ergeben; konkret lauten die einzelnen Fragen:

- Wie ist die optimale Beladungsdichte des Katalysators auf dem Träger?
- Welches Trägermaterial führt zur besten Aktivität?
- Wie ist der Mechanismus der  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Bildung und wie kann die Produktionsrate kontrolliert werden?

Im ersten Schritt wurde im Hinblick auf die Qualitätssicherung des synthetisierten Materials untersucht, ob mit dem gewählten Prozess reproduzierbare Ergebnisse erreicht werden.

## Aktueller Stand

### Reproduzierbarkeit

Der gewählte Katalysator  $\text{RuSe}_x$  wird via eines Imprägnierungsverfahrens dargestellt. Je nach gewähltem Bedeckungsgrad (zwischen 20 und 40 % bezogen auf das Metallgewicht) wird die entsprechende Menge Ruthenium auf dem Trägermaterial abgeschieden; nach einem Trocknungsschritt wird Selen in Form von  $\text{SeCl}_4$  in Aceton eingebracht. Als optimales Aktivitätsverhältnis wurde in der ersten Projektphase  $\text{Ru}:\text{Se}_x$  mit  $x \sim 0,25$  bestimmt. Nach dem Trocknen wird der fertige Katalysator im Wasserstoffstrom bei  $800^\circ\text{C}$  reduziert.

Ausgehend von dem methanolresistenten Katalysator wurde die Reproduzierbarkeit anhand von *ex-situ*-Charakterisierungsmethoden Cyclovoltammetrie (CV) und Rotating Ring Disk Electrode (RRDE) (siehe Abbildung 10.1) sowie in mit Wasserstoff und Methanol betriebenen Zellen untersucht.

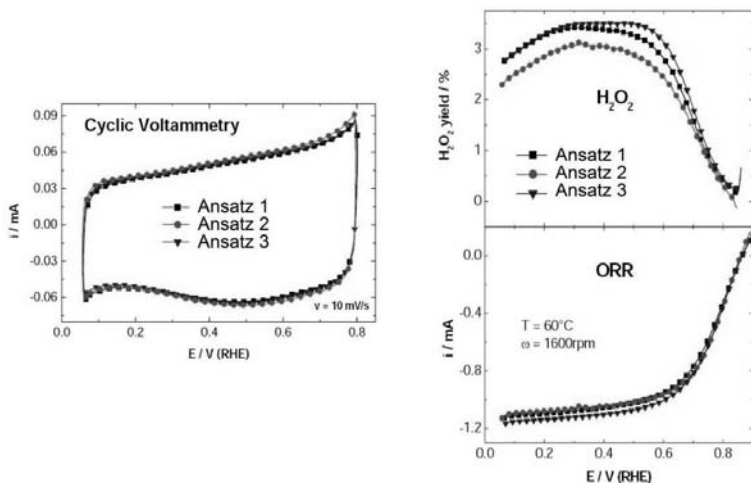


Abbildung 10.1:

Cyclovoltammogramme (links) und Ergebnisse aus Rotating Ring Disk Electrode Messungen (rechts) von verschiedenen Ansätzen zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit des Syntheseprozesses

CV-Messungen lassen Aussagen über die Oberflächeneigenschaften zu; wie in Abbildung 10.1 zu erkennen ist, weisen die Ansätze das gleiche Voltammogramm auf. RRDE-Messungen dienen zur Bestimmung des Reaktionsstroms ohne Limitierung durch Massentransport. Aus diesen Messungen geht hervor, dass die drei Proben die gleichen Oberflächeneigenschaften sowie eine nahezu identische Aktivität besitzen. Darüber hinaus wurde aus den RRDE-Messungen die Wasserstoffperoxid-Produktionsrate bestimmt. Geringe Selektivitätsunterschiede zwischen den drei untersuchten Proben sind vermutlich auf eine leicht unterschiedliche Verteilung von Selen auf der Oberfläche zurückzuführen.

### Oberflächenbestimmung

Die aktive bzw. zugängliche Oberfläche von Ruthenium in der Verbindung wurde vergleichend mit drei verschiedenen Verfahren durchgeführt und zuletzt mit der Oberfläche des kommerziellen Referenzkatalysators (40 % wt Pt auf XC72) verglichen.

Für die Bestimmung der Ru-Oberfläche ist das Verfahren der  $\text{CO}_{\text{ad}}$ -Oxidation den beiden anderen Verfahren  $\text{Cu}_{\text{upd}}$ -Adsorption/Stripping überlegen; nur bei Se-Gehalten zwischen  $0,4 < x_{\text{Se}} < 0,8$  erhält man sehr ähnliche Ergebnisse. Bei höheren Bedeckungsgraden erfolgt die Bildung einer CuSe-Mischverbindung; bei Bedeckungen  $< 0,4$  werden Ru-Oxide nicht reduziert und damit nicht erfasst. Verglichen mit dem Referenzkatalysator weist die untersuchte  $\text{RuSe}_x$ -Verbindung eine etwas geringere zugängliche Oberfläche auf.

### Strukturaufklärung

Die Morphologie von  $\text{RuSe}_x$  mit  $x \sim 0,25$  auf dem Kohlenstoffträger Black Pearls ( $\text{RuSe}_x/\text{BP}$ ) konnte mittels anomaler Kleinwinkelstreuung (Anomalous Small Angle X-ray Scattering (ASAXS)) bestimmt werden. Die Methode nutzt das anomale Streuverhalten an den K-Kanten der Elemente Ruthenium und Selen. Mit Synchrotron-Strahlung ist es möglich, elementspezifisch in einem Größenbereich von 0,01-30 nm Partikelgrößenverteilungen aus Streukurven abzuleiten.

Wie aus Abbildung 10.2 ersichtlich, können den charakteristischen Peaks in der Radienverteilung Teilchen zugeordnet werden, die aufgrund des anomalen Streuverhaltens den Elementen Kohlenstoff

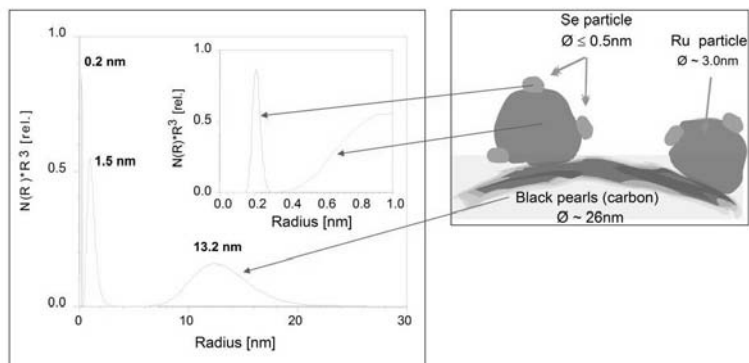


Abbildung 10.2:

Aus SAXS-Messungen abgeleitete schematische Darstellung von  $\text{RuSe}_x$ -Teilchen, geträgert auf schwarzem Kohlenstoff (Black Pearls)

(mittlerer Radius 13 nm), Ruthenium (mittlerer Radius 1,5 nm) und Selen (mittlerer Radius 0,2 nm) entsprechen. Aus Extended-X-ray-Absorption-Fine-Structure-(EXAFS)-Untersuchungen ist bekannt, dass Selen kovalent auf den Oberflächen der Rutheniumteilchen angebunden sein muss und kein Bestandteil des Rußträgers ist. Die Rutheniumteilchen weisen eine Größenverteilung im Radius von 0,4-3 nm auf; oberflächendekorierende Selenpartikel besitzen einen mittleren Radius von etwa 0,5 nm. In erster Näherung werden in dem zur Auswertung der Streukurven zugrundegelegten mathematischen Modell alle Teilchen im Streuvolumen als kugelförmig angenommen. Für Ruthenium und den Rußträger Black Pearls, der sich auf Grund seines großen mittleren Radius von 13 nm in der Größe deutlich von den Rutheniumteilchen abhebt, ist dies mit Transmissions-Elektronenmikroskopischen Untersuchungen in Einklang zu bringen. Bei den gefundenen Selenpartikeln ist jedoch noch zu klären, ob die diskontinuierliche Verteilung des Selens auf den Oberflächen der Rutheniumteilchen die Folge einer domänenartigen Anlagerung des Selens auf bestimmten Facetten der Rutheniumteilchen ist, oder ob es sich um fest an das Ruthenium gebundene Selenaggregate mit einer eigenen Struktur (z. B. Selenringe) handelt.

Das Ru:Se-Verhältnis im untersuchten Katalysator betrug 0,25. Dieser Wert führt zu Katalysatoren mit höchsten kinetischen Stromdichten

bei der Sauerstoffreduktion. Im Einklang mit den Streuexperimenten wäre die Selenkonzentration an den Oberflächen der Rutheniumteilchen bei einem mittleren Durchmesser von 3 nm jedoch nicht ausreichend, die Oberflächen der Teilchen vollständig zu bedecken. Mit ASAXS-Untersuchungen ist es erstmals gelungen zu zeigen, dass Selen nicht statistisch über die Oberflächen der Rutheniumteilchen verteilt ist, sondern in Domänen oder Clustern vorliegt.

Durch die unvollständige Bedeckung der Ru-Teilchen mit Selen kann davon ausgegangen werden, dass nach Exposition des Katalysators an Luft die selenfreien Oberflächenpartien des Rutheniums oxidiert werden, und somit eine gemischte Belegung der Ru-Teilchen vorliegt. Aus früheren Untersuchungen kann geschlossen werden, dass die Sauerstoffreduktion über an Ruthenium gebundene Selenatome stattfindet. Wird dem Katalysator jedoch CO angeboten, wird die Bildung von  $\text{CO}_2$  beobachtet. Es wird vermutet, dass diese Reaktion an den mit sauerstoffbelegten Partien der Ru-Teilchen stattfindet.

## Zelltests

Die Leistungscharakteristik des Katalysators ist abschließend in Zelltests in mit Wasserstoff sowie Methanol betriebenen Brennstoffzellen untersucht worden; die drei Proben zeigten dabei nahezu identische Leistungen.

Betrachtet man die absoluten Werte, so wird deutlich, dass bei der gewählten Belegung (20 % wt Ru) die maximale Leistungsdichte nicht erreicht werden kann. Die vergleichsweise dicken Katalysatorschichten, die für die benötigte Gesamtbeladung aufgetragen werden müssen, führen aufgrund von Diffusionslimitierungen zu verringerter Leistung. Zudem wird anhand dieser Werte im Vergleich zu Ergebnissen mit anderen Trägern aus der ersten Projektphase deutlich, dass Black Pearls als Kohlenstoffträger für  $\text{RuSe}_x$  nicht optimal geeignet ist.

In Abbildung 10.3 ist die Leistungscharakteristik des Katalysators  $\text{RuSe}_x/\text{BP}$  dargestellt. Bei der gewählten Belegung des Trägers mit  $\text{RuSe}_x$  (20 % wt) ist eine starke Abhängigkeit von der Schichtdicke zu beobachten. Die weiter oben erwähnte Diffusionshemmung steht damit der maximal erreichbaren Leistungsdichte entgegen.

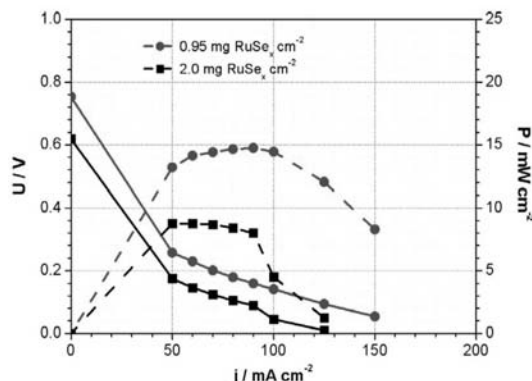


Abbildung 10.3:

Test des  $\text{RuSe}_x$ -Katalysators  $\text{RuSe}_x/\text{BP}$  in Direktmethanol-Brennstoffzellen. Die starke Abhängigkeit von der Beladung lässt auf Diffusionshemmung schließen.

## Geplante Arbeiten

Als nächste Schritte werden zwei Ziele verfolgt: Nachdem die Reproduzierbarkeit des Darstellungsprozesses sichergestellt wurde, wird im Folgenden der Kohlenstoffträger variiert werden. Dazu werden Materialien mit unterschiedlichen Anteilen von Mikro- und Mesoporen und damit verbunden unterschiedlichen Oberflächenrauigkeiten eingesetzt. Als Ergebnis dieser Variation soll eine Struktur-Eigenschafts-Beziehung stehen, die die zielgerichtete Auswahl des optimalen Trägers erlaubt. Gleichzeitig wird die Katalysator-Beladung erhöht werden, um die beobachteten Leistungseinbußen aufgrund der dicken Katalysatorschichten aufzufangen.

Parallel dazu wird die Langzeitstabilität der bislang aktivsten Katalysator-Träger-Kombination untersucht werden. Bisher wurden 1000 Betriebsstunden protokolliert, innerhalb derer nur eine geringe Degradation beobachtet wurde. Im Rahmen der Langzeitstabilität wird nicht nur die Leistung der Zelle als Kenngröße herangezogen werden. In weiteren Untersuchungen werden Abbauprodukte des Trägermaterials wie beispielsweise Kohlendioxid, das durch Oxidation des Kohlenstoffs entsteht, detektiert, sowie der Verlust von Selen durch Oxidation der  $\text{RuSe}_x$ -Teilchen (Bildung seleniger Säure) untersucht.

# **11 ArboPyr: Material- und Verfahrensanalyse zur Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren für den Einsatz in der Brennstoffzellentechnik**

T. Hänsel<sup>a</sup>, A. Comouth<sup>a</sup>, N. Zydziak<sup>b</sup>, E. Bosch<sup>b</sup>, C. Hübner<sup>b</sup>, C. Ruf<sup>c</sup>, A. Kauffmann<sup>b</sup>, J. Pfizer<sup>d</sup>, R. Staneva<sup>a</sup>, P. Denner<sup>a</sup>, S. I.-U. Ahmed<sup>a</sup>, S. Krischok<sup>a</sup>, J. A. Schaefer<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Physik und Institut für Mikro- und Nanotechnologien, Technische Universität Ilmenau, Postfach 100565, 98684 Ilmenau

<sup>b</sup> Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie, Joseph-von-Fraunhofer-Straße 7, 76327 Pfinztal

<sup>c</sup> SFC Smart Fuel Cell AG, Eugen-Sänger-Ring 4, 85649 Brunnthal-Nord

<sup>d</sup> TECNARO GmbH, Burgweg 5, 74360 Ilsfeld-Auenstein

## **Kurzfassung**

Durch steigenden Bedarf an transportablen und effizienteren Energiequellen ist die Nachfrage nach Methanolbrennstoffzellen entsprechend hoch. Mit dem Ziel, hierfür benötigte Bipolarplatten kostengünstiger und umweltschonender zu produzieren, werden aus naturfasergefüllten Polymeren Platten durch Spritzgussverfahren hergestellt. Es wurde eine umfangreiche Charakterisierung der Proben mit TGA, XPS, EELS, XRD, TPD, DSC und NMR durchgeführt. Es hat sich gezeigt, dass durch die Pyrolyse gut leitfähige Materialien entstehen, die für den Einsatz in der Brennstoffzelle hervorragend geeignet sein können. Die Ergebnisse wurden in Hinblick auf die weitere Entwicklung der Bipolarplatten diskutiert.

## Einleitung

In PEM-Brennstoffzellen wird derzeit kristalliner Graphit als Material für die Bipolarplatten verwendet. Dieser hochreine Graphit kann nur unter hohem Aufwand hergestellt werden. Im Rahmen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundprojektes ArboPyrNet wird eine kostengünstigere und umweltschonendere Alternative systematisch entwickelt. Neben einer guten Leitfähigkeit ist eine gute chemische Beständigkeit gegen Methanol und korrosiv wirkenden Sauerstoff gefordert. Ausgangsmaterial ist hierbei das Material Arboform. Der Hauptbestandteil ist Lignin, welches in großen Mengen bei der Papierherstellung nebenbei anfällt. Neben Lignin sind die Cellulose, ein natürlicher Grundbestandteil von Holz, sowie verschiedene Additive wichtige Komponenten des Arboforms. Durch weitere Behandlungsschritte, wie Beimengungen von Kohlenstoff- oder Stahlfasern sowie anschließender Pyrolyse, werden die spritzgegossenen Platten modifiziert und anschließend auf deren Tauglichkeit getestet. Durch eine umfassende Charakterisierung der Platten werden der Aufbau und die Struktur der Proben bestimmt und mit dem Herstellungsprozess korreliert. Hierbei ist zu erkennen, dass sich durch die Pyrolyse graphitartige Strukturen mit hinreichend hoher Leitfähigkeit bilden, die für den Einsatz in der Brennstoffzelle geeignet sein können. Im Rahmen dieses Projektes stellt sich somit die Frage, inwieweit man die Herstellungsbedingungen optimieren und anschließend kostengünstige und umweltschonendere Bipolarplatten herstellen kann.

## Arboform F45 - Material für Bipolarplatten

Arboform ist ein Granulat aus Lignin, Cellulose und Additiven. Dieses Material fällt bei der Holzverarbeitung in hohen Mengen an und kann durch geeignete Wahl der Zusätze viele verschiedene Eigenschaften aufweisen.

## Pyrolyse

Ein grundlegendes Problem bei der Pyrolyse ist die Blasenbildung an der Probenoberfläche durch aus der Probe entweichende Gase bei

Temperaturen zwischen  $80^{\circ}\text{C}$  und  $400^{\circ}\text{C}$ . Bei niedrigen Temperaturen verursacht das physikalisch gebundene Wasser die Blasenbildung. Zur Verringerung des Verzugs der Platten während der Pyrolyse wurden Versuche mit verschiedenen Füllstoffen vorgenommen. Als Füllstoffe kamen die leitfähigen Materialien Stahl, Ruß und Kohlenstofffasern sowie Keramiken zum Einsatz. Diese werden dem Arboform als Pulver bzw. als Fasern zugegeben. Die Grundidee ist, dass die Pulvermaterialien während der Pyrolyse nicht schrumpfen und sich über ihre Berührungspunkte untereinander ein stabilisierendes Gerüst für die Platten ausbildet. Je nach Sintertemperatur können der Stahl und evtl. auch die Keramik versintern und dadurch zusätzlich zur Stabilität der Platte beitragen. Zur Untersuchung des Einflusses einer Flächenlast auf das Verhalten der Arboform-Proben wurden Versuche im Hochtemperaturofen bis  $1200^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Flächenlast eine Blasenbildung unterdrückt. Allerdings ist anhand des geringeren Masseverlusts bei der Probe mit Flächenlast zu beobachten, dass die Gase nicht im gleichen Maß aus der Probe diffundieren können. Wahrscheinlich sind nach der Pyrolyse noch organische Bestandteile vorhanden. Dies kann jedoch umgangen werden, indem die Flächenlast bei hohen Temperaturen reduziert wird oder das Material zur Aufbringung der Flächenlast gasdurchlässig/porös ist. Versuche hierzu werden noch durchgeführt.

## **Masseabnahme in Abhängigkeit der Temperatur**

Bei  $200^{\circ}\text{C}$  ist zunächst eine Ausdehnung der Platte zu beobachten. Dies liegt daran, dass die Probe bei höheren Temperaturen zu erweichen beginnt und sich die Probe durch die Flächenlast ausdehnt. Bei Temperaturen über  $200^{\circ}\text{C}$  überwiegt schließlich die Schwindung aufgrund des Materialverlustes. Weiter ist zu beobachten, dass bei einer Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  eine Sättigung des Massen- und Volumenverlustes erreicht wird. Oberhalb dieser Temperatur ist in dieser Versuchsanordnung kein Austreten weiterer organischer Verbindung zu beobachten. Die genaue Temperatur kann durch das Temperaturprofil beeinflusst werden.

In Abbildung 11.2 sind im Rohofen pyrolysierte Proben sowie deren Masseverluste und Schwindungen dargestellt. Die Werte stellen einen

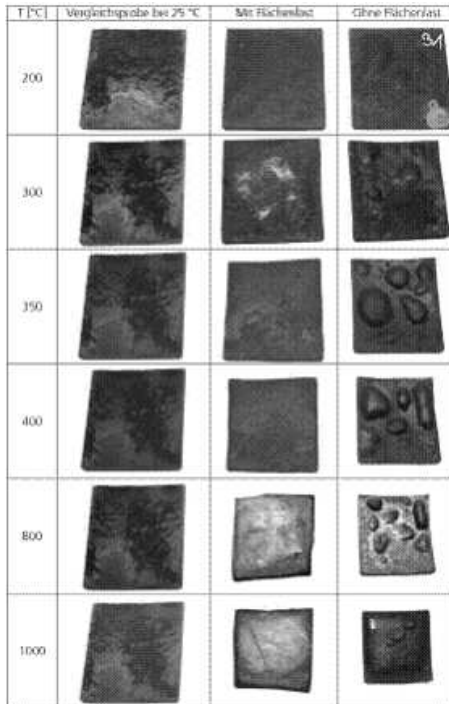


Abbildung 11.1:  
Pyrolyse von Arboform mit  
und ohne Flächenlast

Mittelwert aus mehreren Proben dar, die im gleichen Prozess pyrolysiert wurden.

Prinzipiell ist zu erkennen, dass durch Zugabe der Füllstoffe der Masseverlust und die Schwindung beeinflusst werden. Der Masseverlust bei den Proben, die mit Aluminiumoxid und C-Fasern gefüllt sind, liegt bei ca. 45 %. Ein geringerer Masseverlust von 26 % wird durch das VA-Pulver erreicht. Die Masseverluste fallen durch die Füllstoffe deutlich geringer aus, da diese nicht organisch sind und während des Pyrolyseprozesses Stahl, Keramik und C-Fasern nicht beeinflusst werden. Der geringere Masseverlust bei der Probe mit VA-Pulver rührt daher, dass ein höherer Füllstoffgehalt von 35 % verwendet wurde als bei den beiden anderen Proben, bei denen jeweils 25 % zum Einsatz kam. Diese beiden Proben weisen einen ähnlichen Masseverlust auf. Der Grad der Schwindung hängt jedoch nicht nur vom Füllstoffgehalt ab, sondern von der Beschaffenheit des eingesetzten Füllstoffes. Der ke-

| Unpyrolysiertes F 45                                                              | F45_Sp                                                                            | F45P_25AlO-PELD_Sp                                                                | F45_25CF_Sp                                                                       | F45P40_35VA-PELD_Sp                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|  |  |  |  |  |
|                                                                                   |                                                                                   |  |  |  |
| Masseverlust [%]                                                                  | 66                                                                                | 47                                                                                | 46                                                                                | 26                                                                                 |
| Schwindung [%]                                                                    | 63                                                                                | 29                                                                                | 7                                                                                 | 30                                                                                 |

Abbildung 11.2:

Im Rohrofen pyrolysierte Materialien und Darstellung des Masseverlustes und der Schwindung

ramische und der metallische Füllstoff wurden als Pulver dem Arboform F45 zugegeben. Sie verringern die Schwindung von ursprünglich 63 % auf ungefähr 30 %. Das Material mit Fasern als Füllstoff hingegen weist lediglich eine Schwindung von 7 % auf. Die Unterschiede sind dadurch zu erklären, dass die Pulver-Füllstoffe, VA-Pulver und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , sich während der Pyrolyse leichter umlagern können, während die C-Fasern ein Gerüst bilden, das sich nicht verändert.

## Charakterisierung der Proben

### Untersuchungen an unpyrolysierten und pyrolysierten Cellulose-Lignin-Kompositen - Struktur und Eigenschaften von Ligninen

Lignin als etwa 35 %-tiger Bestandteil des Holzes ist ein stark vernetztes Makromolekül für den Stützapparat von Pflanzen. Der hochpolymere aromatische Pflanzenstoff Lignin ( $M_W \approx 100\,000 \text{ g/mol}$ ) wird unter dem Einfluss von Oxydoreduktasen, Dehydrierungen und Polymerisation aus Koniferylalkohol aufgebaut. Die chemische Struktur des hochvernetzten Makromoleküls von Pflanzen und Holzarten ist sehr verschiedenartig und komplex.

Die Vernetzung innerhalb des Ligninmakromoleküls führt bei Einlagerung in eine Matrix von Cellulosefasern zu einer erheblichen Ver-

steifung der Struktur. So tragen bei Ligninen des Holzes (z. B. Fichte und Buche) 5 von 18 Grundbausteinen Vernetzungsstellen. Dies äußert sich insbesondere im thermischen Verhalten des Lignins. Da die Vernetzungsdichte sehr hoch ist, liegt auch die Glasübergangstemperatur im Vergleich zu linearen Polymeren hoch. Auch die Steifigkeit des Polymerrückgrates, sterische Effekte durch Vergrößerung der Seitenketten sowie das Molvolumen der Substituenten führen unter anderem zu einer Erhöhung der Glasübergangstemperatur. In der Literatur werden für Lignine unterschiedlicher Holzarten Werte zwischen  $60^{\circ}\text{C}$  und  $90^{\circ}\text{C}$  angegeben. Die Glastemperatur  $T_g$  zeigt das Einsetzen von Bewegungen von Kettensegmenten eines Makromoleküls an. Es handelt sich nach Berechnungen von Aktivierungsenthalpien der  $\beta$ -Relaxationsprozesse teilkristalliner Polymere bzw. der  $\alpha$ -Prozesse amorpher Polymere um kooperative Umlagerungen von Kettensegmenten bestehend aus etwa 50 Kettenatomen über größere Bereiche. Heute neigt man dazu, die Glastemperatur als diejenige Temperatur festzulegen, bei der alle polymeren Materialien das gleiche freie Volumen für die Segmentbewegung aufweisen. Das freie Volumen ist eine Folge der unzulänglichen Packung ungeordneter Ketten und seine Größe korreliert mit der Änderung der Wärmekapazität  $\Delta C_p$  am Glasübergang.

Zur Optimierung der physikalischen Eigenschaften des pyrolysierten Ausgangsmaterials aus Cellulosefasern, Ligninen und Additiven für den Herstellungsprozess, z. B. Wachse, wurde eine Vielzahl von Materialzusammensetzungen hinsichtlich der strukturellen Daten untersucht. Die Strukturanalyse erfolgte mittels Röntgenweitwinkeldiffraktometrie in Bragg-Brentano-Geometrie.

### Strukturuntersuchungen an unpyrolysierter Cellulose

Die Beschreibung der Struktur von pyrolysierten Cellulose-Lignin-Kompositen erfordert zunächst Kenntnisse zur Struktur der Cellulose des Ausgangsmaterials. In der Literatur werden mehr als vier Cellulose-Strukturen diskutiert. Die Cellulose I ist die der einheimischen Cellulose, deren Gitterstruktur in der Abbildung 11.3 dargestellt ist.

Die Cellulosemakromoleküle sind keine steifen Ketten. Der Behinderungsparameter liegt mit etwa  $\sigma = 2$  zwischen experimentellen Werten von 1,7 bis 2,4. Einheimische Cellulose erreicht nach bekannten Daten der Röntgendiffraktometrie und Infrarotspektroskopie Kristallisati-

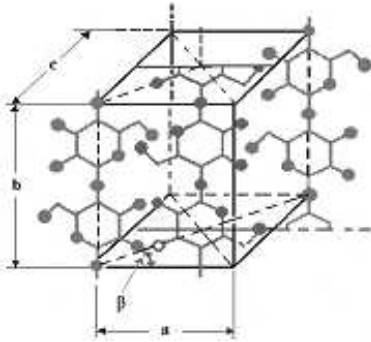


Abbildung 11.3:  
Die Gitterstruktur von Cellulose I [1]

onsgrade von 70 %, wobei die Molekulargewichtsverteilung einen signifikanten Einfluss zeigt. Wie aus dem Röntgenbeugungsdiagramm (Abbildung 11.4) zu entnehmen ist, liegt bei der Probe von TECNARO, bestehend aus Zellfasern, die Struktur von Cellulose I vor. Im Vergleich ist im Diagramm die Kurve von mikrokristalliner Cellulose von SIGMA-ALDRICH und einer Arbeit aus der Literatur eingetragen.

Die Bruttozusammensetzung von Cellulose ist  $[C_6H_{10}O_5]_n$  und die Wiederholeinheiten sind aneinandergereihte D-Glukosemoleküle. Sie sind zwischen den Kohlenstoffatomen 1 und 4 glykoidisch verknüpft. Die fadenförmigen Makromoleküle der einheimischen Cellulose besitzen etwa 2000 Wiederholeinheiten, welches einer Molmasse von etwa 300000 g/mol entspricht. Die relevanten Konformationen der Ketten sind "trans" und "gauche", wobei tgt-, gtt-,gtg- tgg-, ggt-Strukturen - neben komplizierteren Abfolgen z. B. bei Kettenrückfaltungen - am häufigsten auftreten.

## Photoelektronenspektroskopie XPS

Die Messungen mit röntgeninduzierter Photoelektronenspektroskopie (XPS) an unpyrolysierten Proben gestalten sich schwierig, da diese Proben unter den Messbedingungen im Vakuum stark ausgasen. Des Weiteren bietet der Querschnitt der gebrochenen, spritzgegossenen Platten eine sehr raue Oberfläche, was zu einer geringen Zählrate führt. Das Messen an den rauen Querschnitten war notwendig, um Verunreinigungen an der Oberfläche ausschließen zu können. Nur so kann gewährleistet werden, die tatsächlichen chemischen Anteile in der Pro-

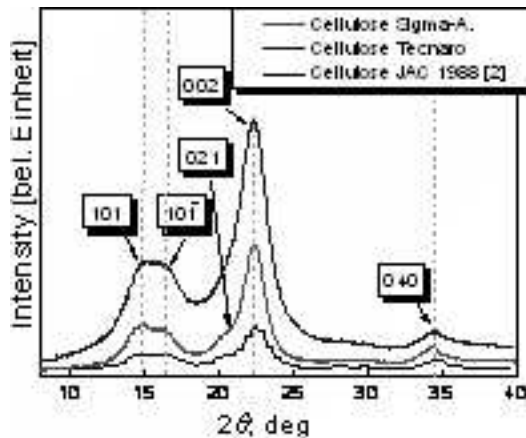


Abbildung 11.4: Röntgendiffraktionsdiagramme an Cellulose [2]

be zu bestimmen. Die XPS-Messungen an pyrolysiertem Arboform mit C-Faserzusatz belegen einen wesentlich höheren Pyrolysegrad. Dies wurde anhand des hohen C-C-Anteils im C1s-Peak festgestellt [3].

## Elektronenenergieverlustspektroskopie EELS

Messungen mit EELS bestätigen die Graphitisierung der Proben durch die Pyrolyse, da eine wesentlich stärkere  $\pi$ -Plasmonen-Intensität bei 5,4 eV auftritt [4]. Dies bedeutet, dass die oberflächennahen Bereiche ebenfalls durch die Pyrolyse graphitartiger wurden.

## Untersuchungen zur Struktur und zum thermischen Verhalten von Cellulose-Lignin-Kompositen von TECNARO

Die Zusammensetzung der Cellulose-Lignin-Komposite einschließlich der hinzugefügten Additive für die Prozessführung, z. B. Wachse, und die thermischen Bedingungen beim Spritzgussverfahren einschließlich weiterer Vorbehandlungen der Spritzgusskörper bestimmen die strukturellen, mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Bipolar-

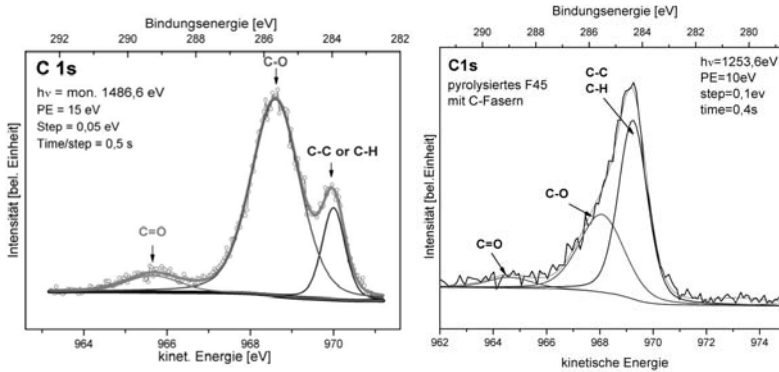


Abbildung 11.5:

C1s XPS-Spektrum von pyrolysiertem Arboform, aufgenommen mit monochromatisierter Röntgenquelle (links) und C1s XPS-Spektrum von pyrolysiertem Arboform mit 25 % C-Faseranteil (rechts)

platten. Wie aus Röntgenstrukturuntersuchungen an den Kompositen von TECNARO (F45-Arboform-Typen LP 1, LP21, LP 22 und LP 3) hervorgeht, liegen die Cellulosefasern als Cellulose I in einer überwiegend amorphen Ligninmatrix vor. Die Reflexe kleiner Intensität in den Röntgenbeugungsdiagrammen der LP-Komposite rühren von mikrokristallinen Bereichen im TECNARO-Lignin her. Das Ausgangsmaterial für den Spritzguss (F45-Granulat) wurde bei der Plattenherstellung gezielten thermischen Bedingungen ausgesetzt. Die Platten wurden in der Form bei vorgegebener Endtemperatur verschieden lang gehalten (Haltezeit).

## Struktur und thermisches Verhalten von pyrolysierten Arboform-Cellulose-Lignin-Kompositen

Der Abbau der Cellulosemakromoleküle und der vernetzten Ligninbausteine durch Pyrolyse führt zu einem graphitähnlichen Aussehen der Proben. Zur Untersuchung von Struktur, innerer Dynamik und dem thermischen Verhalten der pyrolysierten F45-Arboform-Proben wurde die Röntgendiffraktometrie, die Differential-Scanning-Kalorimetrie und die kernmagnetische Resonanz eingesetzt. Für diese Messungen wur-

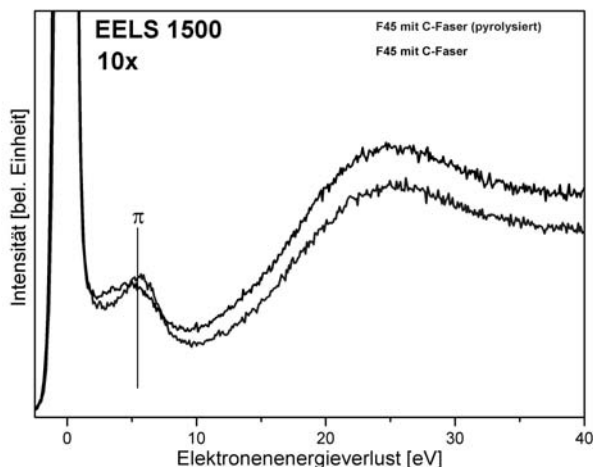


Abbildung 11.6:

EELS an unpyrolysiertem und pyrolysiertem F45 mit C-Fasern. Das EELS-Spektrum der pyrolysierten Probe ähnelt dem Spektrum von HOPG aufgrund der höheren  $\pi$ -Intensität (5,4 eV).

den die Proben F45-Sp-060310-Nr. 001 und F45-Sp-051001-Nr. 008 pulverisiert.

Die kalorimetrischen Messungen an den pyrolysierten Proben zeigen bis zu einer Temperatur von ca.  $400^{\circ}\text{C}$  keine Phasenübergänge. Oberhalb von  $400^{\circ}\text{C}$  ist noch ein Verlust von flüchtigen Verbindungen, u. a. von Monomeren oder Oligomeren, zu verzeichnen. Oberhalb von  $250^{\circ}\text{C}$  ist bereits mit einem partiellen Abbau von Cellulosemakromolekülen in Fasern in der "Anfangsphase" des Pyrolyseprozesses zu rechnen (Abbildung 11.7). Mit zunehmender Temperatur tritt der Abbau von Ketten zu flüchtigen Oligomeren bis hin zu flüchtigen Monomeren auf, wenn die notwendige Aktivierungsenergie für die Depolymerisation vorliegt. Der Abbau der Ligninbausteine und der Cellulosemakromoleküle in den Fasern durch den Pyrolyseprozess in Kohlenstoff und graphitähnliche Strukturen ist nicht vollständig. Die  $^1\text{H}$ -NMR verweist auf stark bewegungseingeschränkten Wasserstoff und Wasserstoffverbindungen in der pyrolysierten Matrix hin. Die Linienbreite für das Protonensignal in der pyrolysierten Probe liegt in der Größenordnung der von den be-

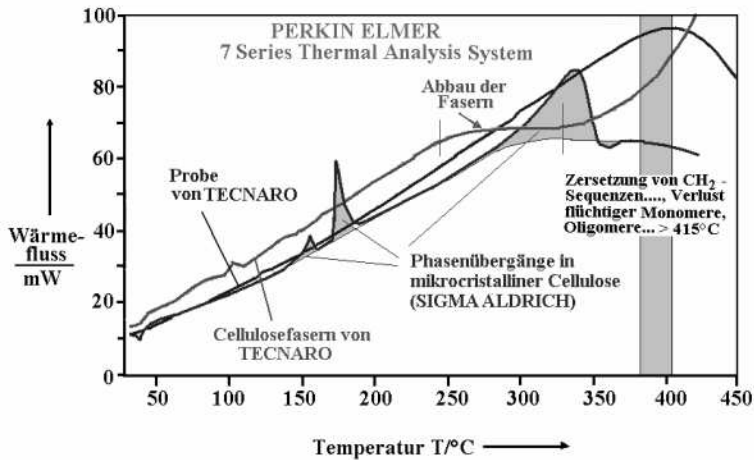


Abbildung 11.7:

Differential-Scanning-Kalorimetrie an mikrokristalliner Cellulose, Cellulosefasern von TECNARO und den pyrolysierten F45-Arboform-Proben von TECNARO

wegungseingeschränkten Cellulosesegmenten in der mikrokristallinen Cellulose von SIGMA-ALDRICH. Hochmobiler Wasserstoff oder mobile Verbindungen mit Wasserstoff liegen in der pyrolysierten Matrix nicht vor. Das schmale Signal von der mikrokristallinen Cellulose rührt von gut beweglichen Kettensegmenten in der amorphen Phase (ca. 30 %) her.

Optimale physikalische Eigenschaften, insbesondere der elektrischen Leitfähigkeit der pyrolysierten Arboform-Platten für den Einsatz als Bipolarplatten, wären gegeben, wenn durch den Pyrolyseprozess ein Übergang in die Gitterstruktur des polykristallinen Graphit erreicht werden könnte. Die Röntgenstrukturuntersuchungen zeigen, dass das Ausgangsmaterial der Arboformplatten von TECNARO kristalline Cellulose der Gitterstruktur I (vgl. Abbildung 11.3) mit  $a = 0,835 \text{ nm}$ ,  $b = 1,030 \text{ nm}$ ,  $c = 0,790 \text{ nm}$  und  $\beta = 83,3^\circ$  in der überwiegend amorphen Ligninmatrix einschließlich der beigemengten Additive für die Prozessführung besitzt. Als Referenz wurde die Röntgendiffraktionskurve von polykristallinem Graphit gemessen. Das Röntgenbeugungsdiagramm ändert sich nach der Pyrolyse signifikant. Die charakteristischen Refle-

xionen für Cellulose bei den Streuwinkeln  $2\theta \approx 16^\circ$  (I) und  $\approx 22^\circ$  (II) fehlen und es ergibt sich ein breites Signal bei  $24^\circ$  (III).

Das bedeutet, dass die Reflexe nicht durch die Gitterstruktur von Cellulose beschrieben werden können. Jedoch es erscheinen neue Reflexionen bei  $2\theta \approx 42^\circ$  bis  $44^\circ$ , welche den Reflexen 100 und 101 von Graphit zuzuordnen sind. Das breite Signal bei  $2\theta \approx 24^\circ$  kann nicht eindeutig dem Reflex 002 bei  $2\theta \approx 26,63^\circ$  für Graphit zugewiesen werden. Der Winkel ist kleiner als  $26,63^\circ$ . Wenn schichtartige graphitähnliche Strukturen in der pyrolysierten Probe existieren, dann ist die Ordnung gegenüber Graphit schwächer ausgeprägt und der Abstand zwischen den Schichten ist größer. Das bedeutet, dass in der untersuchten Probe durch den Pyrolyseprozess der Übergang zur Graphitstruktur nicht vollständig ist.

## Materialtests der pyrolysierten Proben

Die Tauglichkeit der pyrolysierten Proben als Bipolarplatten wurde durch Messung der U-I-Kennlinie der Brennstoffzelle überprüft. Bei geringer Materialmenge ergaben sich vielversprechende Ergebnisse der Messungen, wobei weitere Untersuchungen nötig sind, um auch bei größeren Materialmengen Erfolge zu erzielen.

## Zusammenfassung

### Ergebnisse der Pyrolyse

Trotz kontrollierter Erwärmung der Proben kommt es zu Blasenbildung und Verzug. Zusätze von Aluminiumoxid zu der Arboformmatrix bewirken zwar eine geringe Schwindung bei niedrigem Verzug und Blasenbildung, allerdings ist hierbei die Leitfähigkeit gering. Durch Kohlenstofffasern wird ebenfalls die Schwindung und Blasenbildung verringert. Es entsteht nach der Pyrolyse eine richtungsabhängige Leitfähigkeit. Zusätze von Ruß bewirken bereits bei  $90^\circ\text{C}$  Blasenbildung, wodurch hier eine Nutzung als Bipolarplatte ausgeschlossen werden kann. Durch Beimengungen von VA-Pulver kann ebenfalls Blasenbildung und Verzug verringert, wobei durch die Pyrolyse inhomogene und forminstabile Platten mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten entstehen.

### **Eignung für die Brennstoffzelle**

Eine Pyrolyse der Proben ist nötig, da unpyrolysiertes Arboform nicht methanolbeständig ist. Das pyrolysierte Arboform hat vielversprechende Eigenschaften, so dass eine Nutzung in der Brennstoffzelle als Bipolarplattenmaterial möglich sein sollte.

### **Ausblick**

Es werden weitere natürliche Materialien wie Furanharze untersucht, um vertraulichere Aussagen treffen zu können. Eine Reduzierung der Blasenbildung wird durch eine Optimierung der Temperung angestrebt. Schwindung und Verzug der Materialien werden durch Zugabe chemisch beständiger Materialien und homogenere Mischung sowie einer anschließenden "Druckpyrolyse" optimiert. Hierzu wird ein Mikrowellenofen entwickelt, der eine homogene Erwärmung während der Pyrolyse gewährleisten kann.

### **Danksagung**

Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für Bildung und Forschung durch das Projekt ArboPyrNet.

### **Literaturverzeichnis**

- [1] O. Ellefsen, J. G. Onnes and N. Norman, Acta Chem. Scand., 1959, 13, 853.
- [2] T. Paakkari et al., A Texture Correction for Quantitative X-ray Powder Diffraction Analysis of Cellulose, J. Appl. Cryst. (1988). 21,393-397.
- [3] G. Beamson, D. Briggs, High Resolution XPS of Organic Polymers (1992, Wiley).
- [4] M. Gubisch et al., Thin Solid Films 488 (2005).



## 12 DryD: Solvensfreie polymere Protonenleiter für den Einsatz als Separatormembranen in Brennstoffzellen oberhalb 100°C

### Ziel und Weg

DryD-Forscher entwickeln neue Membranen für Brennstoffzellen, bei denen der Protonentransport nicht wie konventionell an Wasser gebunden, sondern "trocken" in einem Polymer funktioniert. Sie versuchen, diese Eigenschaft in einem thermisch und mechanisch stabilen Polymer zu verwirklichen, um die Membranen bei höheren Temperaturen einsetzen zu können als konventionelle Membranen. Höhere Betriebstemperaturen von Brennstoffzellen lassen eine höhere Effizienz beim Umwandeln von chemischer in elektrischer Energie erwarten.

Zur Erreichung ihres Ziels wenden die Forscher einen Trick an: Sie verknüpfen zwei verschiedene Polymere - eines bezüglich Transport und eines bezüglich Stabilität optimiert - zu "Blockcopolymeren" (BCP) und zwingen diese, sich selbst zu einer "Morphologie" zu organisieren, in der beide Komponenten sich gegenseitig durchdringen (siehe Abbildung 12.1).

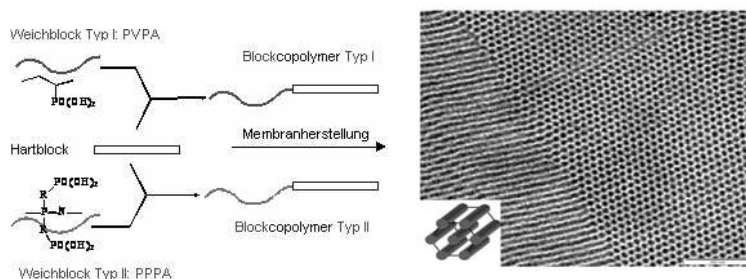


Abbildung 12.1:  
Separatormembran mit dreidimensionaler, biskontinuierlicher Zweiphasenmorphologie

Um dieses Ziel zu erreichen, werden grundlegende Informationen über die optimale Struktur der am Protonentransport beteiligten Moleküle mit Hilfe von Computersimulationen erarbeitet und an die präparativ arbeitenden Chemiker weitergereicht. Damit auch die Selbstorganisation funktioniert, optimieren Theoretiker die optimalen Größenverhältnisse der beiden Komponenten. Polymeranalytiker und -spektroskopiker untersuchen dann mit speziellen Techniken, ob die Vorgaben richtig waren und die Synthesen zu den gewünschten Strukturen und Eigenschaften geführt haben. Im Ergebnis werden Membranen erwartet, die bis zu Temperaturen von 200°C einsetzbar sind.

## Die Verbundpartner

- DryD-1: Synthese von BCP-1 Charakterisierung von Dynamik, Leitfähigkeit, Morphologie  
Dr. Gunther Brunklaus, Dr. Markus Klapper, Dr. Wolfgang H. Meyer, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
- DryD-2: Charakterisierung von Transporteigenschaften und Stabilität  
Dr. habil. Klaus-Dieter Kreuer, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart
- DryD-3: Atomistische und mesoskalige Simulation  
Prof. Dr. Florian Müller-Plathe, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt
- DryD-4: Synthese von BCP-2  
Prof. Dr. Matthias Rehahn, Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt
- DryD-5: Atomistische Simulation  
Prof. Dr. Gotthart Seifert, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Technische Universität Dresden
- DryD-6: Beratung  
Dr. Bernd Bauer, FuMa-Tech GmbH, St. Ingbert

## Arbeitsplan

Der Gesamtarbeitsplan gliedert sich grundsätzlich in **Präparation**, die in den Projekten DryD-1a und DryD-4 durchgeführt wird, **Simulation**, die in den Projekten DryD-3 und DryD-5 durchgeführt wird, **Prüfung** charakteristischer Parameter, die in den Projekten DryD-1b, DryD-1c und DryD-2 vorgenommen wird, und **Beratung** seitens des Partners DryD-6.

## Arbeitspakete

### DryD-1a

MKM-1:

Synthese und Charakterisierung von Weichblock Typ I: PVPA

MKM-2:

Auswahl und Synthese, sowie Charakterisierung des Hartblocks

MKM-3:

Kopplung von Weichblock Typ I mit Hartblock

MKM-4:

Präparation von Schichten aus BCP Typ I mit 3-D Morphologie

### DryD-1b

WHM-1:

Charakterisierung aller Vorstufen aus MKM-1, MRD-1, MKM-2, MRD-2

WHM-2:

Bestimmung der thermischen, mechanischen Stabilität von Vorstufen

WHM-3:

Charakterisierung der Morphologie von Schichten aus MKM-3 und MRD-3

WHM-4:

Bestimmung der Leitfähigkeit von Schichten aus MKM-4 und MRD-4

### DryD-1c

ISS-1:

Charakterisierung der Dynamik von Spacergruppen in PPPA und PVPA

ISS-2:

Umfassende Charakterisierung aller Materialien mittels Festkörper-NMR

ISS-3:

Analyse des Austauschverhaltens von Protonen in PVPA und PPPA

ISS-4:

Analyse der Protonen-Dynamik an Phasengrenzen in 3-D-Morphologie

### **DryD-2**

KDK-1:

Charakterisierung von Weichblöcken bzgl. Transport und Stabilität

KDK-2:

Charakterisierung der BCP bzgl. Transport, Stabilität und Reaktivität

### **DryD-3**

FMP-1:

Simulation der Protonendynamik in Weichblöcken Typ II: PPPA

FMP-2:

Simulation von Geometrieeffekten (confinement) in der PPPA-Phase

FMP-3:

Optimierung des Entmischungsverhaltens von BCP Typ I und II

FMP-4:

Simulation der charakteristischen Eigenschaften in BCP Typ I und II

### **DryD-4**

MRD-1:

Synthese und Charakterisierung von Weichblock Typ II: PPPA

MRD-2:

Synthese des Thermoplasten für die Stützfunktion der Membran

MRD-3:

Herstellung der Blockcopolymere vom Typ II

MRD-4:

Herstellung von BCP-Filmen und Charakterisierung ihrer Morphologie

### **DryD-5**

GSD-1:

Simulation des Mechanismus des Protonentransfers in Weichblock Typ

I

GSD-2:

QM/MM-Simulation, Einfluss der molekularen Umgebungsarchitektur

GSD-3:

Simulation des Protonentransfer im BCP Typ I in "confined geometry"

GSD-4:

Optimierung der morphologischen Struktur von Membranen aus BCP Typ I

**DryD-6:** Ständige Beratung

## Meilensteine

- M1 Es ist zu prüfen, ob durch geeignete Polymerisationstechniken engverteiltes PVPA hergestellt werden kann und ob diese Materialien die erwarteten physikalisch-chemischen Eigenschaften und im Hinblick auf die Separatoranwendungen hinreichende Protonentransporteigenschaften aufweisen. Die Materialdaten sind mit Simulationsergebnissen zu vergleichen. Falls dies nicht der Fall ist, muss geprüft werden, ob statistische Copolymerisate verbesserte Eigenschaften erwarten lassen. Hierzu sind neueste Literaturdaten hinzuzuziehen. Falls sich PVPA und seine Copolymerisate als unzureichend im Hinblick auf die Erreichung des Projektziels erweisen, ist dies ein Abbruchkriterium. In diesem Fall soll nur der PPPA-Weg weiterverfolgt werden.
- M2 Es ist zu prüfen, ob engverteilte Polyphosphazenenprecursor hergestellt werden können und ob diese nach Vorgaben von FMP-1 mit entsprechenden Spacern modifiziert werden können. Es muss festgestellt werden, ob diese Materialien die erwarteten physikalisch-chemischen Eigenschaften und im Hinblick auf die Separatoranwendungen hinreichende Protonentransporteigenschaften aufweisen. Die Materialdaten sind mit Simulationsergebnissen zu vergleichen. Falls dies nicht der Fall ist, muss geprüft werden, ob durch Modifizierung der Struktur und/oder der Synthesestrategie bessere Ergebnisse erzielt werden können. Insbesondere sind neueste Literaturdaten im Hinblick auf die Synthese von Phosphazenderivaten und ihre Eigenschaften zu berücksichtigen.

- M3 Es muss entschieden werden, ob die als "feste Blöcke" ausgewählten Polymere hinreichend engverteilt hergestellt und endgruppenmodifiziert werden können. Evtl. müssen neue Systeme im Hinblick auf ihre zielgenaue Synthese definiert werden, neueste Literaturdaten sind zu berücksichtigen.
- M4 Die Transporteigenschaften der Materialien, die die leitfähige Phase ausbilden, müssen entscheidungsmäßig beurteilt werden, um eine Festlegung für die Blockcopolymersysteme zu treffen. Es ist zu entscheiden, ob nur ein System oder mehrere, die sich durch hinreichende chemische Modifizierungen unterscheiden, weiterverfolgt werden sollen.
- M5 Der Aufbau der Blockcopolymere und ihr voraussichtliches Entmischungsverhalten müssen entscheidungsmäßig beurteilt werden, um eine Festlegung der Blockcopolymersysteme zu treffen. Es ist zu entscheiden, ob nur ein System oder mehrere, die sich durch hinreichende chemische Modifizierungen unterscheiden, weiterverfolgt werden sollen.
- M6 Die Ausbildung der Zielmorphologie in Filmen bzw. Membranen muss im Hinblick auf die gewünschten Eigenschaften überprüft werden. Es muss entschieden werden, ob die Zielmorphologie durch weitere Anpassung der chemischen Struktur (Blocklängenverhältnis, Verknüpfungsstruktur) oder durch Optimierung der Membranverarbeitung erreicht werden kann.
- M7 Abschließende Feststellung des Erreichens des Projektziels, Dokumentation des optimierten Herstellungsprozesses

## Ergebnisse

Da der DryD-Verbund Ende 2006 etwa bei Halbzeit seiner Förderperiode angelangt war, sollten bis zu diesem Zeitpunkt die Arbeitspakete MKM-1, MKM-2, WHM-1, WHM-2, ISS-1, ISS-2, KDK-1, FMP-1, FMP-2, MRD-1, GSD-1 und GSD-2 abgearbeitet und die Meilensteine M1 bis M4 entschieden sein. Dies war größtenteils der Fall.

## Präparation

In DryD-1 wurde die Synthese des Weichblocks Typ I erfolgreich betrieben und optimiert. Die wichtigsten Erkenntnisse über Polyvinylphosphonsäure (PVPA) sind in einer Publikation zusammengefasst worden (s. u.). PVPA kann entweder über die radikalische Polymerisation der VPA-Ester oder von freier VPA synthetisiert werden. PVPA aus VPA ist annähernd ataktisch mit etwa 23 % Kopf-Kopf- (h,h) und Schwanz-Schwanz- (t,t) Verknüpfungen. Dies ist das Resultat eines speziellen Polymerisationsmechanismus, der bei der radikalischen Polymerisation von VPA über das zyklische Anhydrid als Zwischenstufe verläuft. PVPA aus VPA-Ester sollte keine (h,h)- und (t,t)-Verknüpfungen enthalten. Die Unterschiede im Polymerisationsmechanismus von VPA und VPA-Ester könnten einen Ansatzpunkt für die Synthese stabilerer PVPA-Produkte darstellen. PVPA ist protonenleitend, aber die Leitfähigkeit hängt stark vom Wassergehalt ab und nimmt in trockener Atmosphäre oberhalb von  $120^{\circ}\text{C}$  ab, weil durch Anhydridbildung (P-O-P) nicht nur Ladungsträger verloren gehen, sondern das Perkolationsnetzwerk der H-Brücken reduziert wird. Damit ist das Arbeitspaket MKM-1 abgearbeitet.

Ebenfalls in DryD-1 wurden Fortschritte bei der Synthese von ABA-Block-Copolymeren von Typ I mit PVBPA als A-Blöcke erzielt. Die Synthesestrategie, von endgruppenmodifiziertem PEEK auszugehen und mittels ATRP PVBPA aufzupfropfen, ist erfolgreich. Sowohl der Makroinitiator ( $M_n \sim 2000\text{--}18000$ ) als auch die ATRP-Bedingungen (Katalysator) wurden variiert. Das Molekulargewicht des Hartblocks kann zufriedenstellend kontrolliert werden. Es wurden ABA-Blockcopolymeren mit einem  $M_w$  bis 90 000 erhalten. In Analogie dazu wurden auch Core-Shell-Copolymeren mit einem dendritischen Polyphenylenkern und einer PVBPA-Schale erhalten. Sowohl die PVBPA-Homopolymeren als auch ihre ABA-Block- bzw. Core-shell-Copolymeren sind stabil und zeigen kaum Eigenkondensation bei höheren Temperaturen. Dies kann für die Entwicklung "stabiler", aber hochleitfähiger Polymere mit Phosphonsäureeinheiten von Bedeutung sein. Damit ist das Arbeitspaket MKM-2 abgearbeitet und MKM-3 wird umgesetzt.

In DryD-4 wurde die Synthese des Weichblocks vom Typ II auf der Basis von Polyphosphazenen betrieben. Dieses Polymergrundgerüst wurde gewählt, weil es einerseits eine hohe lokale Dynamik (niedrige Glas-temperatur), andererseits eine hohe Stabilität erwarten lässt. Im

AK Rehahn wurde der Aufbau von phosphonsäurehaltigen Polyphosphazenen (PPPA) grundsätzlich als polymeranaloge Substitutionsreaktion an Polydichlorphosphazen (PDCP) betrieben. Generell werden zwei Wege zur Herstellung von Polyphosphazenenethylenphosphonsäure (PPEtPA) verfolgt: Einsatz der entsprechenden Alkohole oder Einsatz der analogen Alkoholate. Beim Einsatz von Alkoholaten mit Na, NaH, LiH ergeben sich vergleichbare Ergebnisse. Deutlich ist, dass die Substitution mit nicht-aktiviertem Alkohol anscheinend nicht vollständig verläuft. Deshalb sind die bisher zur Untersuchung an die anderen Kooperationspartner verschickten Proben nicht beliebig stabil, da restliche OH-Gruppen für Störungen sorgen können. Copolymere aus PPEtPA und Polystyrol lassen sich auch durch Propfen von alkoholatfunktionalisiertem PS an PDCP herstellen. Erste Versuche mit Na-Ethanolat als zweiter Komponente verliefen erfolgreich. Inzwischen wurde die polymeranaloge Umsetzung von PDCP auf Einsatz von entsprechend substituierten Aminverbindungen umgestellt (MRD-1).

Ebenfalls in DryD-4 wurde erfolgreich nachgewiesen, dass ein Hartblock auch über Pfropfung als Seitenkette in PDCP eingeführt werden kann, was im Hinblick auf die Ausbildung einer 2-Phasenmorphologie keine Unterschiede zu linearen Blockcopolymeren erwarten lässt (MRD-2).

## Simulation

In DryD-3 wird die molekulare und mesoskalige Simulation der protonenleitenden Polymere und Copolymere bearbeitet. Ausgehend von einem atomaren Kräftefeld wurde ein groberes Modell entwickelt, bei dem etwa 10 reale Atome durch 1 neues Element ersetzt werden. Auf diese Weise wurde am Beispiel der Heptylphosphonsäure die radiale Verteilung der Säurefunktionen bzw. H-Brücken und deren Dynamik erfolgreich dargestellt und ein "Histogramm" der Säuregruppencluster gewonnen. Diese Vorgehensweise wurde auf den Weichblock PVPA übertragen. Im Vergleich zu den experimentellen Daten für die Dichte und Diffusionskoeffizienten weisen die Simulationsergebnisse eine Abweichung von maximal 2,5 % auf, wobei diese Abweichung mit zunehmender Temperatur geringer wird (FMP-1).

Grundsätzlich werden die bei der molekularen Simulation erhaltenen Parameter auf die mesoskalige Modellierung übertragen. In DryD-3 wurde ein Code für die Anwendung der "Dissipativen Partikel Dyna-

mik" (DPD) entwickelt, mit dem die Blockcopolymeren mit verschiedenen funktionellen Gruppen und ihr Morphologiebildungsverhalten auf der Mesoskala beschrieben werden können. Der wichtigste Parameter ist dabei der Flory-Huggins-Parameter, der die Wechselwirkung der verschiedenen Copolymerkomponenten und ihr Entmischungsverhalten berücksichtigt. Als Test wurden verschiedene Diblockcopolymeren  $A_nB_m$  simuliert und verschiedene Morphologien wie lamellare, gyroide und kubische und ein Phasendiagramm erhalten. Nach der Festlegung von PEEK als Hartblock wurden erste Simulationen eines Diblocksystems entsprechend MKM-3 durchgeführt. Die simulierten Morphologien sind mit AFM- bzw. SEM-Aufnahmen vergleichbar (s. Abbildung 12.2; FMP-2).

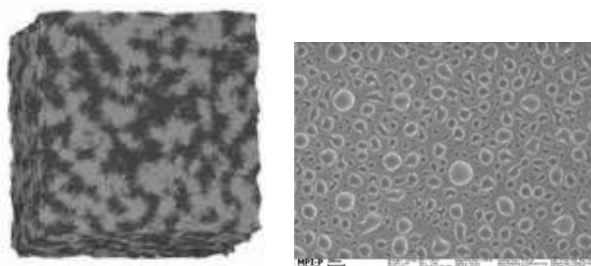


Abbildung 12.2:

Simulierte Morphologie eines  $A_nB_m$ -Copolymeren im Vergleich zu SEM-Aufnahmen eines BCP aus MKM-3

Nachdem in DryD-5 zunächst die Eigenschaften der Phosphonsäure (PA) in der Gasphase untersucht worden sind, wurden Modell-Untersuchungen des Protonentransfers in PA-Dimeren (ebenfalls in der Gasphase) durchgeführt. Dadurch konnte die verwendete Methode für die MD-Simulationen noch einmal validiert werden. Für diese Berechnungen wurde die Elektronenstrukturprogramme Gaussian 03 (mit verschiedenen post-Hartree-Fock- und Dichtefunktional-Methoden (MP3, LDA, PBE)) und deMon (mit einem Dichtefunktional-*tight-binding*-Verfahren (DFTB)) verwendet. Die Ergebnisse wurden mit den Strukturdaten aus Neutronenbeugung und mit FTIR-Frequenzen (Molekülgeometrie, Bindungslängen und -winkel) verglichen. Es wurde gute Übereinstimmung gefunden. Beim Protonentransfer in PA-Dimeren hängt die Aktivierungsenergie des Protonentransfers stark von der relativen

(symmetrischen bzw. asymmetrischen) Ausrichtung der beiden beteiligten PA-Moleküle ab. Die niedrigste Potentialbarriere besteht bei einem O-O-Abstand von ca. 0,24 nm. Die Verhältnisse, insbesondere die Aktivierungsenergien, sind vergleichbar zu denen in Wasser. Die DFTB-Methode, die auch für die Molekular-Dynamik-Simulationen (MD-Simulationen) verwendet wird, beschreibt die Transferverhältnisse ähnlich genau wie die verwendeten ab-initio-Methoden und erweist sich daher gut geeignet für weitere Untersuchungen.

Bei der Simulation der flüssigen Phase wurde ein Set von 32 neutralen Phosphonsäuremolekülen und einem Überschussproton in einer kubischen Simulationsbox verwendet. Die Moleküle konnten nach anfänglicher Equilibrierung (5 ps) bei unterschiedlichen Temperaturen über etwa 5-10 ps wechselwirken. Aus den erhaltenen Trajektorien kann dann über den simulierten Zeitraum bestimmt werden, wo sich das Überschussproton aufhält (bzw. welches PA-Molekül es trägt), wie groß die Transferrate für das Proton zwischen Säuremolekülen ist, wie groß die Diffusionskoeffizienten sind und wie die Paarverteilungsfunktionen der simulierten Flüssigkeit aussehen. Weiterhin wird der Einfluss von einzelnen zusätzlichen Wassermolekülen auf die o. g. Größen untersucht.

Der Protonentransfer wird bei Anwesenheit einfach positiv oder negativ geladener (protonierter oder deprotonierter) PA-Moleküle in der Simulationszelle beobachtet. Zum Beispiel werden innerhalb von 5 ps 74 Transfers (bei 350 K) beobachtet, die entlang der H-Brücken verlaufen. Die Auswirkungen des Vorhandenseins einzelner Wassermoleküle (auch protoniert oder deprotoniert) wird zur Zeit untersucht (GSD-1 und GSD-2).

## Prüfung

In DryD-1 wurde der Zusammenhang von Temperaturbehandlung, Wassergehalt und Leitfähigkeit von PVPA untersucht. PVPA nimmt unterhalb von 100°C mit zunehmender relativer Luftfeuchte Wasser auf, und verliert freies Wasser und kondensiert unter Anhydridbildung (P-O-P) bei Temperaturen oberhalb von 100°C, so dass bei 150°C kein freies Wasser mehr detektierbar ist und der P-O-P-Gehalt selbst bei 1 bar Wasserdampfdruck auf über 40 % ansteigt.

Die Anhydridbildung kann fast vollständig durch hohen Wasserdampfdruck bei tieferen Temperaturen wieder rückgängig gemacht

werden. Auch die PPPA-Proben aus Darmstadt wurden bezüglich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften untersucht. Die Proben erweichen etwa bei Raumtemperatur und  $T_g$  verschiebt sich mit abnehmendem Wassergehalt zu höheren Temperaturen. Thermowaage-, DSC- und Leitfähigkeitsuntersuchungen beweisen die dominante Abhängigkeit der Eigenschaften vom Wassergehalt (WHM-1, WHM-2).

In DryD-1 wurde Methylphosphonsäure (MePA) als Modellschubstanz mit den Polymeren PVPA und Poly-Vinylbenzylphosphonsäure (PVBPA) mittels Festkörper-NMR bezüglich H-Bindungsverhalten und molekularer Dynamik verglichen. Auch in MePA kann mittels  $^{31}\text{P}$ -MAS-NMR bei Temperaturerhöhung von 245 auf 325 K Anhydridbildung beobachtet werden, während  $^1\text{H}$ -MAS-NMR keine signifikante Veränderung in der Struktur der Wasserstoffbrücken erkennen lässt. In neuen Proben von m/p-PVBPA (m- und p-Copolymeren) wird im Gegensatz zu reinem p-Homopolymeren (p-PVBPA) sehr wohl Anhydridbildung beim Tempern oberhalb von  $120^\circ\text{C}$  beobachtet. Damit ähnelt dieses Copolymer PVPA.  $^1\text{H}$ -MAS-NMR-Spektren von m/p-PVBPA weisen ebenfalls keine signifikanten Veränderungen in der Struktur der Wasserstoffbrücken auf, wenn die Temperatur von 295 auf 385 K erhöht wird. Im Vergleich aller drei Systeme nimmt die Bindungsstärke über Wasserstoffbrücken von PVPA über MePA zu PVBPA hin ab. Die Breite der Korrelationszeitverteilung des Protonenaustauschs nimmt vom MePA über PVBPA zur PVPA ab. Das bedeutet, dass der Protonendynamik in PVPA ein relativ wohldefinierter molekularer Prozess zugrunde liegt. Insgesamt lässt sich sagen, dass es keinen einfachen Zusammenhang zwischen der Stärke der Wasserstoffbrücken und der beobachteten Protonenmobilität gibt (ISS-1, ISS-2).

In DryD-2 ist die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von PVPA und PPPA-Proben unter "trockenen" Bedingungen und bei 1 at Wasserdampfdruck verglichen worden. Auch unter 1 at  $\text{H}_2\text{O}$  verliert die PVPA-Probe Wasser und die Leitfähigkeit sinkt, während die Leitfähigkeit der "trockenen" Probe mit einem Anhydridgehalt von 30 % von 100 bis  $165^\circ\text{C}$  zunimmt. Die Leitfähigkeitskurven beider Proben treffen sich bei  $165^\circ\text{C}$  bei etwa  $10^{-3}$  S/cm, bei der beide Proben nominell "trocken" sind, also die elementare Zusammensetzung der Summenformel von PVPA entspricht.

Die neuen PPPA-Proben aus Darmstadt nehmen temperaturabhängig erhebliche Wassermengen auf (bis 8  $\text{H}_2\text{O}/\text{PA}$  bei  $110^\circ\text{C}$ ) bzw. geben sie wieder ab. Die Leitfähigkeit nimmt von  $7 \times 10^{-2}$  bei  $110^\circ\text{C}$  auf

$7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  bei  $165^\circ\text{C}$  ab. Die neuen, teilverseiften PPEtPA-Proben weisen eine um 1 Größenordnung niedrigere Leitfähigkeit auf als die ersten Proben, verändern sich aber wie diese bezüglich Leitfähigkeit kaum, wenn von  $110$  zu  $165^\circ\text{C}$  geheizt wird ( $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ ). Unter 1 at Wasserdampf weist die m/p-PVBPA-Probe eine ähnliche Temperaturabhängigkeit wie PVPA auf, während das Homopolymer p-PVBPA und analoge Dendrimere deutlich weniger leitfähig sind. Die Polyphosphazene weisen bisher die höchsten Leitfähigkeiten auf. Die Leitfähigkeiten der wichtigsten im Rahmen des DryD-Verbundes hergestellten und charakterisierten Proben sind in Abbildung 12.3 zusammengefasst (KDK-1).

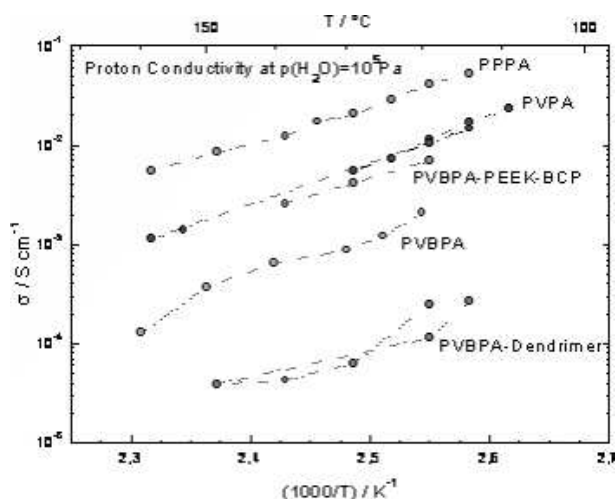


Abbildung 12.3:

Protonenleitfähigkeiten von PPPA, PVPA, PVBPA-PEEK-Copolymer und PVBPA-Homopolymer bzw. -Dendrimer bei  $p(\text{H}_2\text{O}) = 105 \text{ Pa}$

## Zusammenfassende Bewertung und Ausblick

Beim Verbundtreffen im November 2006 standen Entscheidungen über die Meilensteine M1 bis M4 an. Bezüglich M1 und M2 wurde festgestellt, dass sowohl PVPA als auch die Variante PVBPA und auch die

Phosphazenenroute (PPPA) weiterhin verfolgt werden sollen, weil die Eigenschaften dieser Polymere einerseits noch nicht endgültig geklärt sind und andererseits aussichtsreich genug erscheinen, dass diese zu Blockcopolymeren weiterentwickelt werden. Die Problematik der Wasserabspaltung in PVPA konnte bisher nicht eliminiert werden, jedoch zeigt PVPA unter entsprechendem Wasserdampfdruck recht günstige Leitfähigkeitswerte und es deuten sich Wege an, die Wasserabspaltung zu minimieren. Die flüssige Phase der Phosphonsäure wurde auch mit MD-Simulationen untersucht und Protonentransfer zwischen den PA-Molekülen nachgewiesen, der einem Grotthusmechanismus entspricht. Bezüglich M3 und M4 hat sich PEEK als fester Block herauskristallisiert. Im AK Klapper stehen erste Diblockcopolymere zur Verfügung. Es wurde beschlossen, dass im AK Rehahn vorläufig das System PPPA/PS und im AK Klapper das System PVBPA/PEEK weiterverfolgt wird. Vom AK Klapper werden endgruppenmodifizierte PEEKs zur Pfropfung auf PPPA an den AK Rehahn zur Verfügung gestellt. Mit der Methode der "dissipativen Partikeldynamik" konnten bereits Morphologien von Blockcopolymeren mit verschiedenen funktionalen Gruppen modelliert werden. Die Flory-Huggins-Parameter wurden gesondert ermittelt und Simulationen der PVBPA-PEEK-Blockcopolymere durchgeführt.

Einerseits wird der Zeitplan des Projekts von den Verbundpartnern eingehalten und die Meilensteine werden erfüllt, andererseits ist die Materialcharakterisierung der Homopolymere noch nicht abgeschlossen, weil sich neue Aspekte ergeben haben. So führt die Anhydridbildung der Phosphonsäuren zu Leitfähigkeitsverlusten bei höheren Temperaturen, aber in Gegenwart eines für PEMFC typischen Wasserdampfdrucks erscheint die Nutzung von phosphonsäurehaltigen Polymeren als PEMFC-Membranen nach wie vor aussichtsreich.

## Publikationen

"Synthesis, Microstructure, and Acidity of Polyvinylphosphonic acid", B. Bingöl, W. H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, *Macromol. Rapid Comm.* 2006, 27, 1719-1724.

"Intermediate Temperature Proton Conductors Based on Phosphonic Acid Functionalized Oligosiloxanes", H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, J. Maier, Solid State Ionics 2006, 177, 2457-2462.

"Poly(3,5-phenylenephosphonic acid), a Fully Aromatic Polyelectrolyte with High Ion Exchange Capacity", T. Rager, M. Schuster, H. Steininger, K. D. Kreuer, Adv. Mater., 2006, eingereicht.

"Water Sorption of Poly(vinylphosphonic acid) and its Influence on Proton Conductivity", A. Kaltbeitzel, S. Schauff, H. Steininger, B. Bingöl, G. Brunklaus, W. H. Meyer, H. W. Spiess, Solid State Ionics 2006, eingereicht und akzeptiert.

"Intermediate Temperature Proton Conductors for PEM Fuel Cells Based on Phosphonic Acid as Protogenic Group: A Progress Report", H. Steininger, M. Schuster, K. D. Kreuer, A. Kaltbeitzel, B. Bingöl, W. H. Meyer, S. Schauff, G. Brunklaus, J. Maier, H. W. Spiess Phys.Chem.Chem.Phys., 2007, im Druck.

"The Gas-Phase Structure of Phosphonic Acid and the Proton Transfer in the Phosphonic-Acid Dimer", J.-O. Joswig, S. Hazebroucq, G. Seifert, 2007, eingereicht.

## **13 HiPEM: Hochleistungs-Protonentauscher-membranen für PEM-Anwendungen auf der Basis sulfonierter Polysulfone**

### **Verbundpartner**

- Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. (IPF), Hohe Straße 6, 01069 Dresden, Dr. Jochen Meier-Haack (Koordinator)
- Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart (MPI-FKF), Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart, Dr. Klaus-Dieter Kreuer
- Max-Planck-Institut für Polymerforschung Mainz (MPI-P), Ackermannweg 10, 55021 Mainz, Dr. Wolfgang H. Meyer
- Deutsches Kunststoff-Institut Darmstadt (DKI), Schloßgartenstraße 6, 64289 Darmstadt, Prof. Dr. Matthias Rehahn

### **Einleitung**

Eine Brennstoffzelle ist eine elektrische Spannungsquelle, in der durch elektrochemische Oxidation (kalte Verbrennung) eines Stoffes chemische Energie direkt in elektrische Energie umgewandelt wird (Umkehrung der Elektrolyse). Dabei werden die Reaktanden, die Brennstoffe, der Zelle kontinuierlich von außen zugeführt und sind nicht Bestandteil der Zelle (wie z. B. Akkumulator, Batterie).

Der schematische Aufbau einer sauren, membranbasierten Brennstoffzelle inkl. der Halbzellenreaktionen für eine DMFC ist in Abbildung 13.1 dargestellt. "Herzstück" der Brennstoffzelle ist die Membran, die zum einen die beiden Reaktionsräume trennen muss und eine Sperre für die Reaktanden bilden soll, zum anderen aber als Elektrolyt dient, um den Stromkreis zu schließen. Aus diesen Aufgaben ergeben sich unter anderem folgende Anforderungen an die Membranmaterialien:

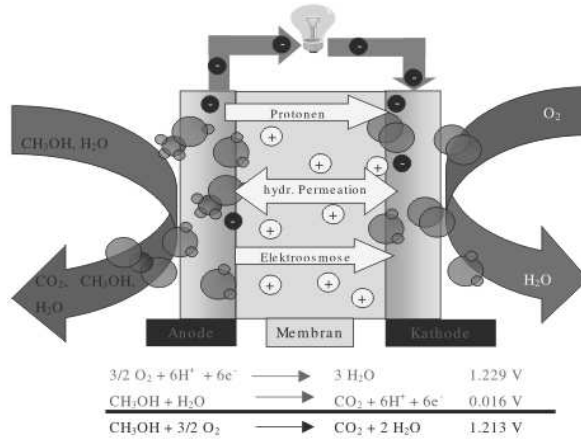


Abbildung 13.1: Schema einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC)

- Sie müssen hohe Protonenleitfähigkeiten über einen weiten Temperatur- und Feuchtebereich aufweisen.
- Aufgrund der Betriebsbedingungen der Brennstoffzelle müssen die Materialien eine hohe mechanische, thermische und chemische Stabilität besitzen, um lange Standzeiten zu gewährleisten.
- Die Wasseraufnahme und damit die Quellung sollte so gering wie möglich sein.
- Der Erweichungspunkt ( $T_g$ ) sollte deutlich über der geplanten Einsatztemperatur liegen.

Die Eigenschaften der heute verfügbaren protonenleitenden Ionomere, insbesondere der Perfluoralkylsulfonsäuren wie in Nafion<sup>®</sup>, sind nicht zufriedenstellend für den Einsatz als Separatormembran in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFC) und PEM-Brennstoffzellen, insbesondere wenn diese bei erhöhten Temperaturen ( $T = 110\text{-}120^\circ\text{C}$ ) betrieben werden sollen. Zudem ist eine hohe Befeuchtung ( $> 90\%$  r. F.) der Membranen notwendig, um eine hohe Protonenleitfähigkeit zu erreichen. Die hohe Methanoldurchlässigkeit der Perfluoralkylsulfonsäuren lässt einen Einsatz in DMFC unter optimalen Bedingungen

nicht zu. Es wird jedoch ein Betrieb der Brennstoffzellen bei Temperaturen  $> 100^{\circ}\text{C}$  und bei geringer Befeuchtung von den Anwendern gefordert, um das Gesamtsystem Brennstoffzelle so einfach wie möglich zu halten. Weitere Vorteile eines Betriebes der Brennstoffzellen bei Temperaturen  $> 100^{\circ}\text{C}$  sind:

- Energie-intensive Zusatzaggregate für das Wassermanagement entfallen;
- der Aufwand für die Kühlung der PEMFC bei höheren Betriebstemperaturen ist geringer;
- geringere Katalysatorvergiftung beim Einsatz kohlenstoffhaltiger Brennstoffe (Methanol) und damit höhere Effektivität der Katalysatoren;
- deutlich beschleunigte Elektrodenreaktionen bei erhöhten Temperaturen.

Die Verfügbarkeit geeigneter Membranmaterialien für den Betrieb der Brennstoffzellen bei Temperaturen  $> 100^{\circ}\text{C}$  und geringer Befeuchtung ist somit ein wichtiger Schlüssel zu weiteren Fortschritten in der Brennstoffzellentechnologie. Die ungünstigen Eigenschaften der Perfluoralkylsulfonsäuren sowie deren hoher Preis haben weltweit Forschungsaktivitäten initiiert, um alternative Membranmaterialien zu entwickeln. Derzeit werden vollaromatische sulfonierte Kohlenwasserstoffe (Polyimide, Polyethersulfone, Polyarylene, Polyetherketone) als beste Alternative zu den Perfluorsulfonsäuren angesehen. Bei der Entwicklung derartiger Materialien muss jedoch bedacht werden, dass die Sulfonierung von Aromaten, insbesondere unter Brennstoffzellenbedingungen (hohe Temperatur, niedriger pH-Wert) reversibel ist. Allgemein lässt sich feststellen, dass aromatische Sulfonsäuren umso leichter hydrolytisch abspaltbar sind, je elektronenreicher der Aromat ist, an dem sie gebunden sind. D. h. Substituenten mit Elektronenakzeptor-Eigenschaften haben eine stabilisierende und solche mit Elektronendonoreigenschaften destabilisierende Wirkung bzgl. der hydrolytischen Abspaltung der Sulfonsäure-Gruppe. Andererseits lassen sich elektronenreiche Aromaten leichter sulfonieren als elektronenarme. Andererseits weisen polymere Sulfonsäuren die höchsten Leitfähigkeiten unter den sauren Polyelektrolyten auf.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>M. Yamabe et al. Europ. Polym. J. 36, 1035 (2000).

Kreuer et al. haben nun einen Weg aufgezeigt, um die beschriebenen Probleme zu überwinden. Am MPI für Festkörperforschung wurde ein Membranmaterial auf der Basis sulfonierter Polyphenylensulfone (s-PPS; Abbildung 13.2) entwickelt, das bzgl. vieler Eigenschaften deutliche Verbesserungen im Vergleich zum Stand der Technik aufweist.

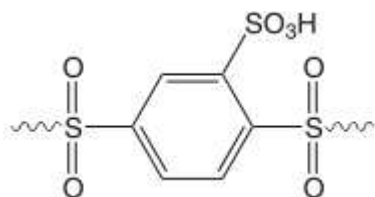


Abbildung 13.2:  
Strukturformel sulfoniertes Polyphenylensulfon (s-PPS)

s-PPS lassen sich jedoch im Gegensatz zu den Polyarylenethern nicht durch direkte Sulfonierung z. B. mit Schwefelsäure, Oleum oder Chlorsulfonsäure erhalten. Eine elegante Route führt über die Synthese von Polysulfidsulfonen und deren nachträglicher Oxidation zu den Polyphenylensulfonen. Die Sulfonsäuregruppen lassen sich entweder bei der Synthese der Polysulfidsulfone durch Verwendung sulfonierter Monomere oder durch nachträgliche Sulfonierung der Polysulfidsulfone einführen.

In Bezug auf Anwendungen in DMFC zeigt s-PPS im Vergleich zu Nafion eine stark reduzierte Permeation und elektroosmotische Mitführung von Wasser und Methanol, und im Gegensatz zu Nafion eine deutliche Selektivität für die Aufnahme von Wasser gegenüber Methanol. Selektivitätskoeffizienten bis 20 wurden beobachtet. Für die Anwendung in Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen sind die sehr hohen Leitfähigkeiten bei geringer Befeuchtung als auch die hohe thermische und hydrolytische Stabilität und die hohe Beständigkeit gegen Oxidation hervorzuheben.

Damit haben sulfoniertes Polyphenylensulfone (s-PPS) herausragende Eigenschaften in Bezug auf ihr elektrochemisches Verhalten unter Brennstoffzellenbedingungen. Jedoch stehen die für Polyarylene typischen mangelnden mechanischen Eigenschaften einer sofortigen Anwendung in Brennstoffzellen im Wege. Wenngleich die hohe Glasübergangstemperatur eine irreversible Schädigung bei hohen Temperaturen und geringen Feuchten verhindert, ist die damit einhergehende Sprödigkeit häufig die Ursache für Rissbildung. Die günstigen Eigen-

schaften für den Einsatz in DMFC hängen eng mit der hohen Dichte ionischer Gruppen zusammen. Diese führt jedoch ab einer bestimmten Ionenaustauschkapazität (ca. 2,2 mmol/g) zu unerwünschter Wasserlöslichkeit. Die Arbeitsgruppe Kreuer am MPI-FKF hat damit einen vielversprechenden Weg zu s-PPS aufgezeigt, jedoch mangelt es diesen Materialien noch an günstigen Membraneigenschaften.

## Ziele

Das Gesamtziel des Projektverbundes HiPEM ist es, auf der Basis von sulfonierten Polysulfonen (s-PPS) Membranmaterialien zu entwickeln, die im Vergleich zum Stand der Technik unter Beibehaltung aller vorteilhaften Eigenschaften des reinen s-PPS deutlich verbesserte mechanische Eigenschaften, insbesondere eine geringere Sprödigkeit, Wasserlöslichkeit, Methanoldurchlässigkeit und verbesserte Verarbeitbarkeit aufweisen. Im Ergebnis sollen marktnahe Membranmaterialien stehen, die einen Einsatz in PEMFC bei Betriebstemperaturen über 100°C und bei geringer Befeuchtung erlauben. In HiPEM arbeiten die Gruppen Kreuer (MPI-FKF/Stuttgart), Meier-Haack (IPF/Dresden), Meyer (MPI-P/Mainz) und Rehahn (DKI/Darmstadt) zusammen. Die komplementären Expertisen dieser Gruppen auf dem Gebiet der Polymer- und Brennstoffzellenforschung mit dem Schwerpunkt Membranen (Materialentwicklung, Untersuchung aller relevanten Eigenschaften und theoretische Beschreibung von Transportphänomenen) und Projektziele der vier Partner werden durch den als Berater fungierenden Industriepartner FumaTech ergänzt.

Hierzu werden komplementäre Ansätze der einzelnen Partner verfolgt, um die Löslichkeit und Sprödigkeit von s-PPS zu reduzieren. Diese beinhalten zum einen chemische und chemisch-physikalische Konzepte zur Einstellung der Morphologie, des chemischen Aufbaus (Blockcopolymere, stat. Copolymere) und der Zusammensetzung (Blends/Komposite) der Membranmaterialien. Zum anderen werden die Arbeiten der Partner durch Charakterisierung der Materialien bzgl. mechanischer Eigenschaften und Transport verglichen. Die Simulation des Membranverhaltens unter Brennstoffzellenbedingungen soll eindeutige Kriterien (insbesondere für die Transporteigenschaften) für das Parameterfeld geeigneter Membranen ergeben.

Mit der Identifizierung zielführender Ansätze, durch Kombination der Konzepte der Verbundpartner, soll das Verbundziel erreicht werden. Zur Lösung des Optimierungsproblems "Verbesserung der mechanischen Eigenschaften unter Beibehaltung der hohen Protonenleitfähigkeit von s-PPS" wird in diesem Projekt der Ansatz, das reine s-PPS durch Einbau von weichmachenden Elementen a) in die Polymerkette oder b) als Blend/Kompositkomponente in die Polymermatrix zu modifizieren, verfolgt. Ansatz a) zielt auf die Herstellung von Multiblock-copolymeren ab (HiPEM-IPF, HiPEM-DKI), in denen s-PPS-Oligomere als protonenleitende Komponente in einer Matrix aus unsulfonierten Blocksegmenten eingebettet sind. Durch Einstellung der Blocklängen und chemische Struktur soll eine phasenseparierte Morphologie erreicht werden, die die Bildung protonenleitender Cluster/Kanäle analog Nafion unterstützt (hohe Leitfähigkeit), andererseits der Membran die notwendige mechanische Stabilität (geringe Quellung) und verbesserte Verarbeitbarkeit (Flexibilität) verleiht. In Ansatz b) sollen die Eigenschaftsverbesserungen durch Blend- bzw. Kompositbildung (anorganische Füllstoffe) erreicht werden (HiPEM-DKI, HiPEM-MPI-FKF). Unterstützt werden die Arbeiten durch reaktionskinetische Untersuchungen zur Polymerisation bzgl. hoher Molmassen und enger Molmassenverteilungen sowie Anpassung von Charakterisierungsmethoden an das Stoffsystem (HiPEM-MPI-P), Bestimmung der mechanischen und Transporteigenschaften insbesondere bei erhöhten Temperaturen und variablen Feuchten und Simulation der Materialeigenschaften in einer Brennstoffzelle (HiPEM-MPI-FKF). Die letztgenannten Arbeiten ergeben charakteristische Parameter für die weiteren Arbeiten der Materialentwicklung. Das ständige Durchlaufen dieses Iterationsprozesses → Materialentwicklung → Charakterisierung/Prozessoptimierung → Simulation erlaubt die ständige Verbesserung der Materialeigenschaften bis zu Membranen mit den geforderten Kenngrößen.

## **14 MikroDMFC: Modellierung, experimentelle Untersuchung und Simulation für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

J. Fuhrmann, H. Langmach, E. Holzbecher, H. Zhao  
*Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik  
Mohrenstr. 39, 10117 Berlin*

A. Hönig-D'Orville, J. Müller  
*TU Hamburg-Harburg, Arbeitsbereich Mikrosystemtechnik  
Eißendorferstr. 42, 21073 Hamburg*

M. Chojak, R. Halseid, Z. Jusys, R. Behm  
*Universität Ulm, Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse  
Albert-Einstein-Allee 47, 89069 Ulm*

S. Wagner, S. Krumbholz, R. Hahn  
*Fraunhofer Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration  
Gustav-Meyer-Allee 25, 13355 Berlin*

N. Paust, P. Koltay  
*Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Institut für Mikrosystemtechnik  
Georges-Köhler-Allee 106, 79110 Freiburg*

31. Mai 2007

### **Einleitung**

Brennstoffzellen sind – wie auch Batterien und Akkumulatoren – elektrochemische Geräte, welche in chemischer Form gespeicherte Energie in elektrische Energie umwandeln. Eine exotherme chemische Reaktion ("Verbrennung") wird in zwei räumlich getrennte Teilprozesse aufgespalten. An der Anode entstehen Elektronen, welche durch einen äußeren Stromkreis zur Kathode fließen. Im Inneren erlaubt ein Elektrolyt den Ladungsaustausch zwischen Anode und Kathode. Batterien speichern die Ausgangssubstanzen dieser Reaktion und sind bei deren

Verbrauch erschöpft. Akkumulatoren dagegen lassen sich durch Umkehrung der Reaktion aufladen. Brennstoffzellen zeichnen sich durch eine kontinuierliche Zufuhr der Ausgangssubstanzen und Abfuhr der Produkte aus. Die Vorteile der Brennstoffzelle liegen damit unter anderem in der potentiell höheren Energiemenge bei der Speicherung und der schnellen Aufladbarkeit durch Auftanken oder Austausch des Brennstoffbehälters.

Es existiert eine Reihe von Bauarten von Brennstoffzellen, welche sich insbesondere durch den verwendeten Elektrolyten unterscheiden. Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen enthalten als Elektrolyten eine protonenleitende Membran (PEM). Typischerweise besteht diese aus sulfoniertem Polytetrafluorethylen (Nafion<sup>®</sup>) und hat damit ihr Funktionsoptimum bei Temperaturen unter 100°C. Damit ist sie insbesondere für den Einsatz in elektronischen Geräten geeignet.

Als Brennstoff stehen im Wesentlichen Wasserstoff und Methanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) zur Verfügung. Das flüssige Methanol hat gegenüber dem gasförmigen Wasserstoff den Vorteil, dass es sich leichter lagern, transportieren und handhaben lässt.

Die fortschreitende Miniaturisierung elektronischer Geräte erfordert die Miniaturisierung ihrer Energiequellen. Daher ist die Entwicklung von Mikrobrennstoffzellen von großem Interesse.

### **Ziel des Verbundes**

Ziel des Verbundes MikroDMFC ist es, auf der Grundlage experimenteller und numerischer Untersuchungen ein vertieftes Verständnis des Verhaltens von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zu gewinnen, und auf dieser Grundlage Materialien und Design für Mikrobrennstoffzellen für den portablen Einsatz weiterzuentwickeln.

### **Prinzipaufbau einer DMFC**

Tabelle 14.1 zeigt das Reaktionsschema einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle. Die anodischen und kathodischen Teilreaktionen erfordern aufgrund des Betriebsbereichs des Membranelektrolyten die Verwendung von Katalysatoren. Zumeist wird hier Platin (Pt), ggf. mit einer Beimengung von Ruthenium (Ru) verwendet.

Abbildung 14.1 stellt den Prinzipaufbau des Kernstücks einer typischen DMFC, der Membran-Elektroden-Einheit, dar. Um die Poly-

|       |                     |                                                         |  |
|-------|---------------------|---------------------------------------------------------|--|
|       | Anodenreaktion      | $2CH_3OH + 2H_2O \longrightarrow 12H^+ + 12e^- + 2CO_2$ |  |
| +     | Kathodenreaktion    | $12H^+ + 3O_2 + 12e^- \longrightarrow 6H_2O$            |  |
| <hr/> |                     |                                                         |  |
| =     | Methanolverbrennung | $2CH_3OH + 3O_2 \longrightarrow 4H_2O + 2CO_2$          |  |

Tabelle 14.1:

Anodische und katodische Teilschritte der Methanolverbrennung im der DMFC

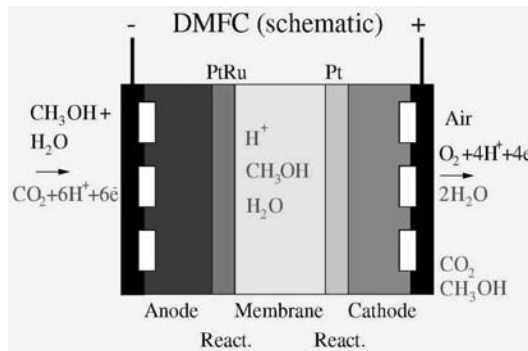


Abbildung 14.1: Prinzipaufbau einer DMFC

merelektrolytmembran gruppieren sich zunächst die anodischen und kathodischen Reaktionszonen, welche typischerweise aus mit dem Membranmaterial verpressten Katalysatoren auf porösen Kohlenstoffträgern besteht. An- und Abtransport der chemischen Reagenzien und der Elektronen werden durch poröse Transportschichten – typischerweise auf Kohlenstoffbasis – auf der Anoden- und Kathodenseite ermöglicht. Teilbereiche der Oberfläche dieser Transportschichten sind elektrisch kontaktiert, während die anderen Teilbereiche für Fluide und Gase durchlässig sind. Stromkollektoren aus elektrisch leitfähigen Strukturen mit darin eingebrachten Strömungskanälen wie in Abbildung 14.2 vermitteln die Weiterleitung des elektrischen Stroms und den Weitertransport der Reagenzien zu den externen Baugruppen des Brennstoffzellensystems. Aufgrund der begrenzten Spannung einer Zelle ist es üblich, einzelne Zellen in Stacks zu gruppieren.

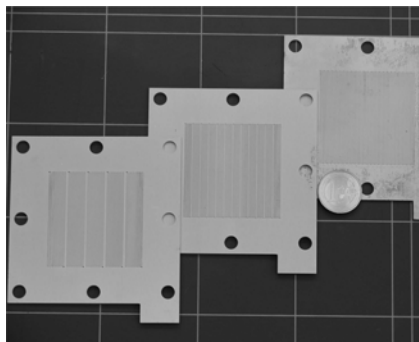


Abbildung 14.2: Stromkollektoren mit mikrostrukturiertem Flowfield (IZM)

## Fragen bei der Entwicklung von Mikrobrennstoffzellen

### Methanolpermeation

Ein grundlegendes Problem von Direktmethanolbrennstoffzellen ist die Methanolpermeation durch die Polymerelektrolytmembran. Eine zufriedenstellende protonische Leitfähigkeit dieser Membranen wird erst bei einem bestimmten Wassergehalt der Membran erreicht. Im Unterschied zu Zellen mit dem Brennstoff Wasserstoff kann dieser hier als gegeben angesehen werden, da eine DMFC nicht mit reinem Methanol, sondern mit einer wässrigen Lösung betrieben wird. Mit dem Wasser dringt aber auch das Methanol in die Membran ein und erreicht durch Diffusion die Kathode. Damit ist die in Tabelle 14.1 beschriebene Separation der Reaktionszonen nicht mehr gegeben, und ein Teil des Methanols reagiert in einer parasitären Reaktion an der Kathode unter direkter Erzeugung von Wärme, ohne elektrisch wirksam zu sein.

### Chemie der Anodenreaktion

Die anodische Methanolveroxydation erzeugt eine Reihe von Zwischenprodukten, zu denen Kohlenstoffmonoxid ( $CO$ ) gehört.  $CO$  "vergiftet" den Katalysator dadurch, dass es, wenn es sich einmal daran abgelagert hat, im Betriebsregime einer Brennstoffzelle diesen nur noch in geringem Maße freigibt. Dies führt zu einer niedrigen Effizienz der Anodenreaktion, welche durch Beimengung weiterer Stoffe wie Rutheni-

um oder durch die Verwendung einer größeren Menge an Katalysator-material ausgeglichen werden muss.

### **Gegenläufiger Transport gasförmiger und flüssiger Reagenzien**

Die Zufuhr der Reagenzien an der Anode geschieht in flüssiger Form.  $CO_2$  als Produkt der Anodenreaktion entsteht zunächst in gelöster Form. Ein Teil geht in Form von Blasen in den gasförmigen Zustand über. Ein ähnliches Problem entsteht an der Kathode, wo Sauerstoff (oder Luft) zugeführt wird, und das entstehende Wasser abtransportiert werden muss. Eine übliche Maßnahme, um diesen gegenläufigen Transport realisieren zu können, ist die Hydrophobisierung der porösen Transportschichten. Insbesondere im Falle der Miniaturisierung reicht diese jedoch nicht aus, da sich die entstehenden  $CO_2$ -Blasen in den anodischen Strömungskanälen festsetzen können und damit den Flüssigkeitstransport behindern.

### **Komplexität des Systems**

Allein die Gesamtheit der physikalischen Prozesse in der MEA ist derart komplex, dass sie nicht mehr durch einfache Modelle beschrieben werden kann. Um ein verbessertes Verständnis der Verhältnisse in der DMFC zu erhalten, bietet es sich an, numerische Simulationsmodelle zu benutzen, um die Forschungen auf den einzelnen Teilgebieten in einen Gesamtzusammenhang zu bringen. Solche Modelle erlauben es, Auswirkungen von Änderungen von Material- und Designparametern zu verstehen und zu quantifizieren. Im optimalen Fall können sie bei entsprechender Datenlage benutzt werden, um optimale Parameter für die Auslegung der Zellen zu bestimmen.

## **Spezifischer Beitrag des Verbundes MikroDMFC**

### **Verfahren der Mikrosystemtechnik für die Herstellung neuartiger Strukturen in Mikrobrennstoffzellen**

Die Verwendung moderner Verfahren der Mikrosystemtechnik erlaubt nicht nur die Miniaturisierung der Zellstrukturen, sondern darüber hinaus prinzipiell neue Ansätze für die Strukturierung der Dreiphasengren-

ze, also des Bereichs, wo die elektronisch leitfähige poröse Matrix der Verteilerschicht, der Porenraum der Verteilerschicht und das protonisch leitfähige Membranmaterial aufeinanderstoßen (Abbildung 14.3).

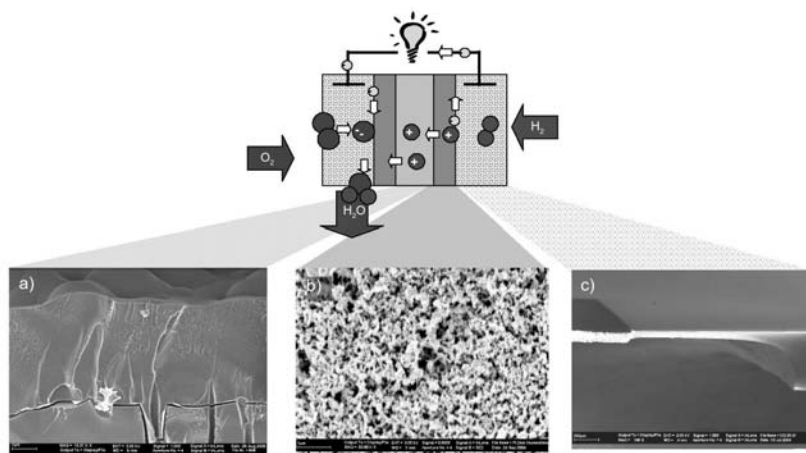


Abbildung 14.3:

Verfahren der Mikrosystemtechnik für Mikrobrennstoffzellen (TUHH): Plasmapolymersierte Ionen-leitende Membran (a), gesputterter Platin/PtRu-Katalysator (b), metallunterstützt chemisch porös geätztes Si (c)

Die Verwendung *plasmapolymersierter Membranen* hat das Potential, durch optimierte Steuerung des Prozesses die Eigenschaften der Membran in Bezug auf Dicke, Protonenleitfähigkeit und Methanolpermeation gezielt zu beeinflussen. Weiterhin kann die Membran optimal in die Dreiphasengrenze eingebracht werden. Bei der Plasmapolymersation werden die Ausgangsmaterialien gasförmig in einen Vakuumrezipienten geleitet. Die zumeist kapazitiv eingekoppelte HF-Leistung führt zu einer Gasentladung im Rezipienten, wodurch über Elektronenstöße die eingeleiteten Monomere angeregt, fragmentiert und ionisiert werden. Plasmapolymersierte Schichten weisen einen i. A. hohen Vernetzungsgrad auf, der zu einer hohen chemischen und thermischen Beständigkeit führt. Um die Entwicklung dieser Methodik weiterzuführen, wurde am Institut für Mikrosystemtechnik der TU Hamburg-Harburg (TUHH) eine neue Plasmapolymersationsanlage aufgebaut,

und erste Experimente mit der Abscheidung ionenleitfähiger Membranen aus Tetrafluorethylen und Oktafluorocyclobuthan (hydrophobe Grundmatrix) mit Wasser (Hydroxylgruppen für Protonenleitung) durchgeführt (Abbildung 14.4).

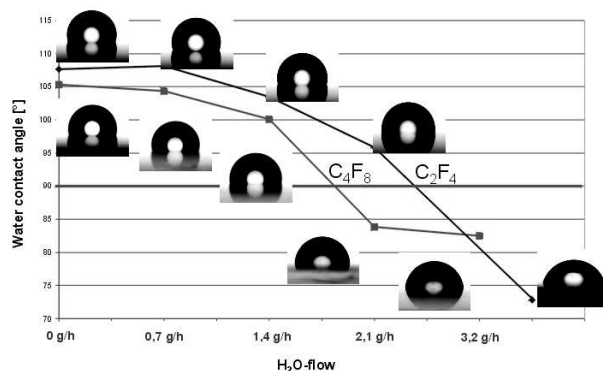


Abbildung 14.4:  
Benetzbarkeit plasmapolymersierter Membranen in Abhängigkeit von der Wasserzufuhr während des Prozesses

*Gesputterte Katalysatorschichten* erzielen, wie die an der TUHH ausgeführten Messungen zeigen (siehe Abbildung 14.5) im Vergleich zu im Siebdruck aufgetragenen Katalysatoren auf porösen Substraten eine um bis zu zwei Größenordnungen verbesserte Leistung pro eingesetzter Katalysatormenge. Die Möglichkeit der gezielten Applikation des Katalysators an die Dreiphasengrenze stellt – wie bei der Plasmapolymersation – einen weiteren Vorteil dieser Methode dar.

Die Verwendung von Phosphor-dotiertem *porösifiziertem Silizium* anstelle von porösem Graphit als Material für die porösen Transportschichten eröffnet durch die gezielte Beeinflussbarkeit der Poren neuartige Möglichkeiten für das Design dieser Schichten.

Aus den Komponenten ionenleitende Membran, gesputterter Katalysator und poröses Silizium können Membran-Elektroden-Einheiten aufgebaut und elektrisch charakterisiert werden. Eine in-situ-Analyse der Reaktionsprodukte mittels Gaschromatographie und FTIR dient der Quantifizierung der Methanolpermeation.

Am Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM) wurde basierend auf *Folien- und Dünnschichttechnologie* eine planare

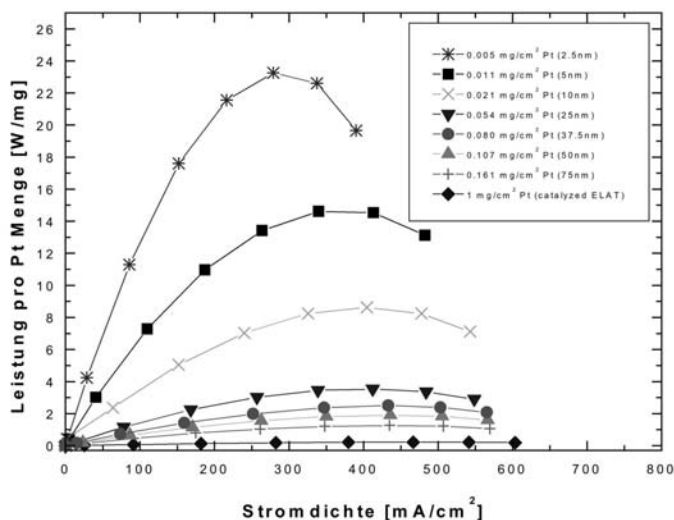


Abbildung 14.5:  
Erzeugte Leistung pro mg Platin für verschiedene Pt-Beladungen

Herstellungstechnologie für PEM- und DMFC-Brennstoffzellen sowie Charakterisierungsmethoden für luftatmende Mikrozellen entwickelt. Durch die Realisierung eines mikrostrukturierten Flowfields (Abbildung 14.2) kann auf die sonst zur Feinverteilung der Medien notwendigen Diffusionslayer (GDL) verzichtet werden.

### Ermittlung kinetischer Parameter unter definierten Transportbedingungen

Messungen an mit realen Katalysatoren belegten Modellelektroden in verschiedenen Flusszellenanordnungen, in denen anders als in realen Brennstoffzellenelektroden definierte Transportbedingungen vorliegen, werden an der Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse der Universität Ulm vorgenommen. Ziel ist die Verbesserung des grundsätzlichen Verständnisses des Reaktionsablaufs der elektrokatalytischen Methanoloxidation und die detaillierte Bestimmung der Reaktionskinetik unter diesen Bedingungen. Die so gewonnenen Informationen über den

Ablauf der Reaktion der Methanoloxidation lassen sich in das Gesamtmodell einer DMFC-MEA integrieren.

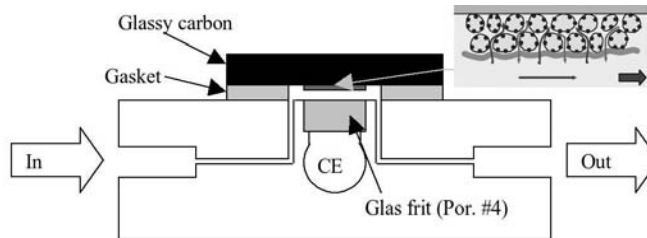


Abbildung 14.6:  
Schematische Darstellung einer Flusszelle mit Kanalströmung

Zu diesem Zweck wurde eine neue Flusszelle konstruiert (Abbildung 14.6), in welcher die Strömungsverhältnisse weitgehend dem Hagen-Poiseuille-Gesetz unterliegen. Sie erlaubt Messungen bei erhöhten Temperaturen (bis  $80^{\circ}\text{C}$ ) und Gasdrücken (bis 3 barg). Die Zelle wurde mit einem Massenspektrometer mit Electro-Spray-Interface (MS-ESI) kombiniert, und Messungen für die  $\text{H}_2$ -Oxidation an E-Tek, 20 % Pt/C,  $28 \mu\text{g}/\text{cm}^2\text{Pt}$  ausgeführt. Die gemessenen Cyclovoltammogramme und die Temperaturabhängigkeit zeigen das erwartete Verhalten (Abbildung 14.7).

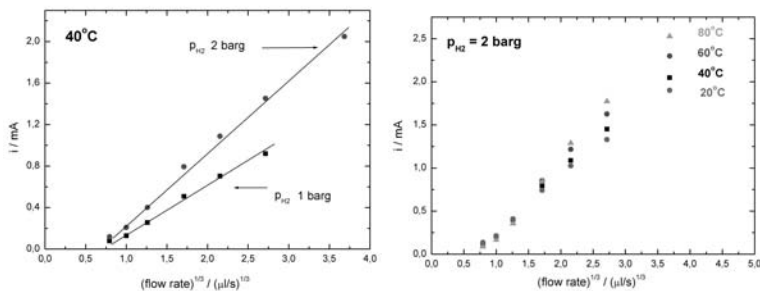


Abbildung 14.7:

Strom aus Wasserstoffoxidation (HOR) vs. Durchflussrate $^{\frac{1}{3}}$  bei 2 barg für  $20^{\circ}\text{C}$ ...  $80^{\circ}\text{C}$  (links) und HOR-Strom vs. Durchflussrate $^{\frac{1}{3}}$  bei  $40^{\circ}\text{C}$  für 1 barg, 2 barg (rechts)

Widersprechende Anforderungen an die Konzentration des Trägerelektrolyten ergeben sich aus der Kombination aus MS-ESI, welches ein möglichst geringes Hintergrundsignal erfordert, und Voltammetrie, welche eine möglichst ideale Leitfähigkeit des Schwefelsäurebasierten Trägerelektrolyten verlangt. Eine Elektrolytkonzentration von 10-20 mmol/L wird als optimal vermutet.

### Passive Komponenten zum Fluidmanagement

Am Institut für Mikrosystemtechnik der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (IMTEK) werden Simulationsmethoden und Konzepte entwickelt und validiert, die die Auslegung und Berechnung von passiven mikrofluidischen Komponenten zur Ver- und Entsorgung von Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen mit Fluiden ermöglichen. Als passive Komponenten werden hierbei mikrostrukturierte Bauteile der Brennstoffzellen verstanden, welche den Fluidtransport von Methanol bzw.  $\text{CO}_2$  bewältigen, ohne dabei aktive Aktorkomponenten zu enthalten (z. B. Pumpen). Für das Fluidmanagement ist demnach keine Energie erforderlich, weshalb passiv versorgte Brennstoffzellen sehr energieeffizient sind.

Die Funktionsweise der passiven Versorgung beruht auf der Ausnutzung der durch die unterschiedlichen Krümmungsradien von deformierten Gasblasen in getaperten Kanälen entstehenden Druckdifferenzen, welche zum Transport der Blase, und, damit verbunden, zum Transport des Fluids führen - siehe Abbildung 14.8.

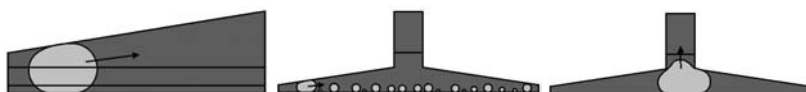


Abbildung 14.8:

Funktionsprinzip des passiven  $\text{CO}_2$ -Austrags und der Methanolversorgung (IMTEK)

Mit Hilfe eines CFD-Modells auf der Basis der Volume-of-Fluid-Methode mit Modellierung der Oberflächenspannung werden diese passiven Komponenten genauer untersucht (Abbildung 14.9, links). Dabei wird die Gasentstehung an diskreten Orten über Massenquellterme modelliert und angenommen, dass die Gasflussrate proportional zur Stromstärke ist. Eine hydrodynamisches Kontaktwinkelmodell nach

Cox beschreibt die für Flüssig-Gas Phasengrenze auf der Wand. Am Auslass wird eine gravimetrische Trennung von Gas und Flüssigkeit angenommen.

Um die Realisierbarkeit des Konzepts experimentell zu testen, wurde eine Testzelle mit der Möglichkeit der Videoaufnahme des Blasenverkehrs entwickelt (Abbildung 14.9, rechts).

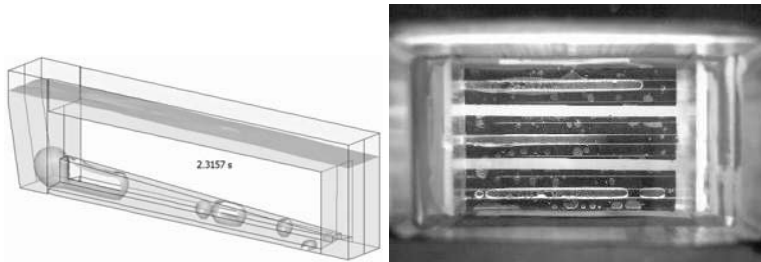


Abbildung 14.9:  
Blasenverkehr im CFD-Modell (links) und im Experiment (rechts)

### Numerischen Modelle für DMFC im Vergleich mit dem Experiment

Auf der Grundlage des Finite-Volumen-Verfahrens wurde am Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik der Leibniz-Gemeinschaft (WIAS) gemeinsam mit dem FZ Jülich (IWV3) ein numerisches Modell für die Prozesse in der MEA einer DMFC entwickelt, welches die wesentlichen Prozesse auf makroskopischer Ebene erfasst. Dazu zählen

- Zweiphasenströmung (Wasser/Gas)
- Ladungsträgertransport, gemischte Benetzbarkeit
- Katalytische Reaktionen unter Einschluss der Bedeckungen
- Strömung eines Gasmischs (Stefan-Maxwell)
- Transport gelöster Substanzen (Methanol,  $CO_2$ )
- Verdampfung, Kondensation, Lösung, Energiebilanz

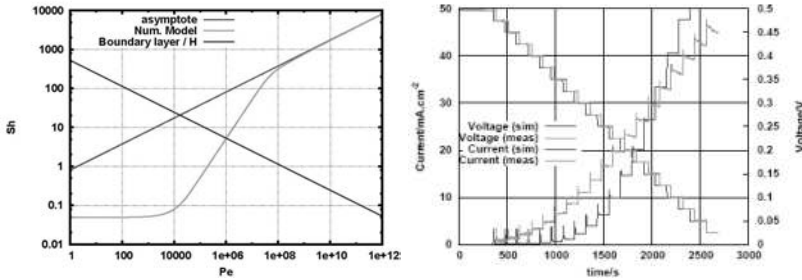


Abbildung 14.10:

Nyquist-Plot für Modellproblem  $Cu_t - (Du_x)_x + Ru = 0$ , Vergleich der analytischen Lösung mit dem numerischen Modell (links), Doppelschichtkapazität in berechneten und gemessenen Stufenkennlinien (rechts)

Im Rahmen des Verbundes wird an er Erweiterung dieses Modells in Bezug auf MikroDMFC und die vollständige Erfassung transienter Effekte gearbeitet (Abbildung 14.10). Die Erweiterung der Auswertungsmöglichkeiten um die Berechnung von Impedanzspektren ohne Zuhilfenahme von Ersatzschaltbildern erlaubt einen fundierteren Vergleich mit dem am IZM zu gewinnenden experimentellen Daten.

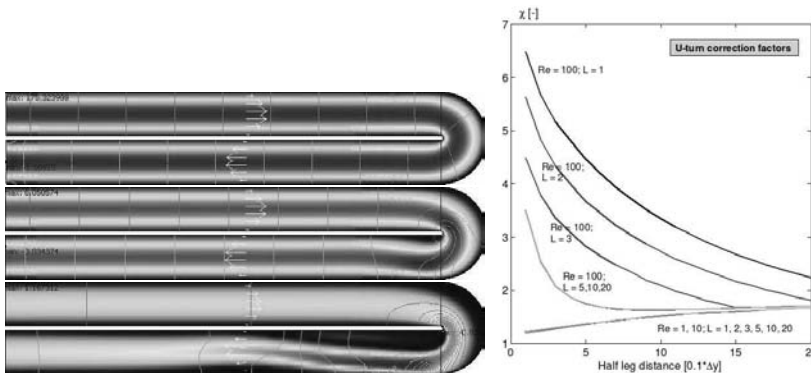


Abbildung 14.11:

Strömung in Mäanderschleife für  $Re = 1, 30, 100$  (links), Widerstandsbeiwert der Strömung (rechts)

Die Strömungsverhältnisse im Flowfield entscheiden mit über die Performance der Zelle. Mit dem kommerziellen Code COMSOL wird das Strömungsregime in unterschiedlichen Mikrokanalsystemen untersucht. Aus den Simulationen einzelner Mäanderschleifen kann auf das Druckregime in Mäandersystemen zur Zu- und Ableitung der reagierenden Komponenten geschlossen werden. Korrekturwerte für die Mäanderwindung werden in 2D und 3D Simulationen des laminaren Strömungsregimes bestimmt. Abbildung 14.11 zeigt Ergebnisse von 2D-Simulationen in Abhängigkeit von der charakterisierenden Reynolds-Zahl. Rechts sind die resultierenden Korrekturfaktoren angegeben, unter zusätzlicher Berücksichtigung der Länge der geraden Mäanderabschnitte.

### Numerische Modellierung von Flusszellen

In Kooperation mit der Universität Ulm wird am WIAS ein numerisches Modell für die Messungen in Flusszellen entwickelt. Die ausgeführten Arbeiten beinhalten die Verifikation eines prototypischen Modells für die Identifikation von Reaktionsparametern und die Verifikation der korrekten Berechnung des Stroms durch die eingesetzten numerischen Verfahren.

Das entwickelte Modell basiert auf der Annahme vereinfachter Strömungsverhältnisse in der Flusszelle. Diese wurden mit Hilfe von Rechnungen auf der Basis von COMSOL Multiphysics verifiziert, wobei gezeigt wurde, dass im Falle der in Ulm aufgebauten Zelle die Strömung durch das einen analytischen Ansatz (Hagen-Poiseuille-Gesetz) ausreichend gut beschrieben werden kann. Weiter beinhaltet das Modell die Berechnung des Stofftransports in der Zelle, die Diffusion in der porösen Katalysatorschicht und die Modellierung der Katalysatorbedeckungen (Abbildung 14.12).

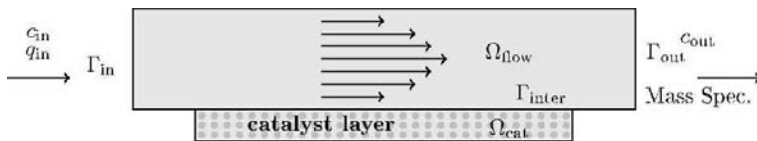


Abbildung 14.12: Querschnitt durch eine Flusszelle

Im Vergleich mit dem Messaufbau in Ulm wurden Berechnungen zur Verifizierung des  $H_2$ -Transportmodells vorgenommen. Zunächst konnte verifiziert werden, dass der berechnete Grenzstrom, also der Strom, der entstehen würde, wenn die Wasserstoffreaktion mit unendlicher Geschwindigkeit ablaufen würde, wie zu erwarten, über den gemessenen Werten liegt (Abbildung 14.13 links). Das Verhalten der Messkurven in Abhängigkeit von Druck und Temperatur stimmt qualitativ gut mit der Simulation überein. Weiterhin wurde die Fähigkeit des Verfahrens, die bekannten asymptotischen Ausdrücke für den Grenzstrom zu berechnen, getestet (Abbildung 14.13 rechts).

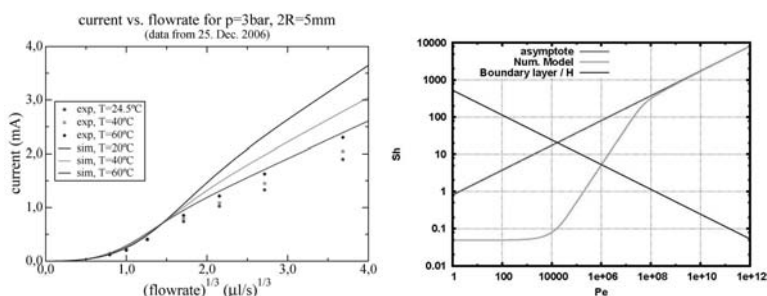


Abbildung 14.13:

Vergleich mit Messdaten der Uni Ulm – der berechnete Grenzstrom muss größer sein als der gemessene (links). Übereinstimmung mit asymptotischer Theorie – Grenzstrom  $\approx$  Durchfluss $^{1/3}$  (rechts).

Eine erste Verifizierung des Modells und der Möglichkeit der Parameteridentifikation wurde anhand des wohlbekannten  $H_2/CO$ -Systems vorgenommen (Abbildung 14.14, 14.15).

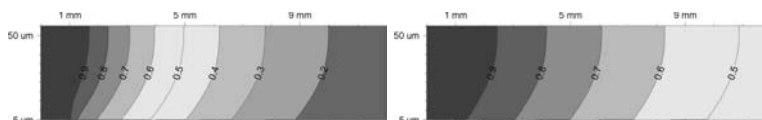


Abbildung 14.14:

Simulierte Konzentration des gelösten Wasserstoffs in der porösen Katalysatorschicht einer Flusszelle nach 200 s (links) und 400 s (rechts) im Laufe eines CO-Vergiftungsprozesses

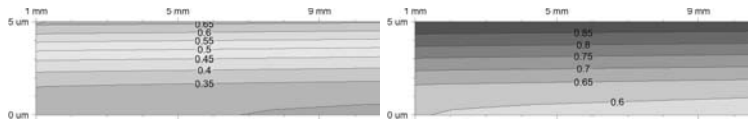


Abbildung 14.15:

Simulierte Konzentration des adsorbierten CO in der porösen Katalysatorschicht einer Flusszelle nach 200 s (links) und 400 s (rechts) im Laufe eines CO-Vergiftungsprozesses

## Zusammensetzung des Verbundes

Der Verbund MikroDMFC besteht aus folgenden Teilprojekten:

- **Numerische Simulation für MikroDMFC**

Weierstraß-Institut für Angewandte Analysis und Stochastik (WIAS)

Mohrenstr. 39

10117 Berlin

Dr. Jürgen Fuhrmann (Verbundkoordinator)

Tel.: 030-20372-560, Fax: 030-2044975

E-Mail: fuhrmann@wias-berlin.de

- **Validierung, Parameterermittlung und Mikrostrukturierung für DMFC**

Fraunhofer-Institut für Zuverlässigkeit und Mikrointegration (IZM)

Gustav-Meyer-Allee 25

13355 Berlin

Dr. Robert Hahn

Tel.: 030-31472-833, Fax: 030-31472-835

E-Mail: hahn@izm.fhg.de

- **Herstellung und Charakterisierung von DMFC-Membranen und MEAs**

Arbeitsbereich Mikrosystemtechnik

Technische Universität Hamburg-Harburg (TUHH)

Eißenendorferstr. 42

21073 Hamburg

Prof. Dr.-Ing. habil Jörg Müller

Tel.: 040-42878-3229, Fax: 040-2878-2396

E-Mail: j.mueller@tu-harburg.de

- **Design und Simulation von passiven Komponenten zum Fluidmanagement in MikroDMFC**

Institut für Mikrosystemtechnik (IMTEK)  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Georges-Köhler-Allee 106  
79110 Freiburg  
Dr. Peter Koltay  
Tel.: 0761-2037413, Fax: 0761-2037539  
E-Mail: koltay@imtek.de

- **Ermittlung kritischer Parameter und Produktverteilungen für MikroDMFC unter definierten Transportbedingungen**

Abteilung Oberflächenchemie und Katalyse (AOK)  
Universität Ulm  
Albert-Einstein-Allee 47  
89069 Ulm  
Prof. Dr. R. J. Behm  
Tel.: 0731-5025450, Fax: 0371-5025007  
E-Mail: juergen.behm@chemie.uni-ulm.de

## **15 PEMDesign: Modellbasiertes Design von Brennstoffzellen und Brennstoffzellensystemen**

Koordination: Dr. Christoph Ziegler, Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme, Laufzeit: 1.4.2005-31.3.2008

### **Netzwerk Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

Das Verbundprojekt PEMDesign ([www.pemdesign.de](http://www.pemdesign.de)) ist eingebettet in das Netzwerk Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, in dessen Rahmen sich die vier Verbundprojekte MikroDMFC, DryD, ArboPyr und PEMDesign zusammengeschlossen haben. Die vier Verbünde befassen sich mit unterschiedlichen Schwerpunkten der Brennstoffzellentechnologie. MikroDMFC arbeitet an der Modellierung und Simulation sowie der experimentellen Charakterisierung von Direkt-Methanol-Mikrobrennstoffzellen. Die Partner des Verbundes DryD forschen an solvensfreien polymeren Protonenleitern für Brennstoffzellenanwendungen über 100°C. Die Material- und Verfahrensanalyse zur Erzeugung von Kohlenstoffstrukturen in naturfasergefüllten Polymeren bildet den Schwerpunkt des Projektes ArboPyr. Methoden für das modellbasierte Design von Brennstoffzellen und Brennstoffzellensystemen werden von den Projektpartnern des Verbundes PEMDesign entwickelt.

Die Partner des Netzwerkes Wasserstoff- und Direkt-Methanol-Brennstoffzellen veranstalten gemeinsam eine Reihe von Workshops zu den Themen "Apparative Ausstattung, Messung, Materialcharakterisierung und Parameterbestimmung", "Modellierung und Simulation von PEM-Brennstoffzellen" und "Neue Technologien für Zell- und Stackdesign".

## Projektpartner im Verbund PEMDesign

Der Verbund PEMDesign setzt sich aus sieben Projektpartnern zusammen. Diese sind

- Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik
- Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme
- Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen der Universität Heidelberg
- Abteilung für Angewandte Mathematik der Universität Freiburg
- Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik an der Universität Karlsruhe
- Zürcher Hochschule Winterthur
- Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme

## Zielsetzung

Die Brennstoffzellentechnik hat das Potenzial, durch hocheffiziente elektrochemische Energiewandlung zukünftig einen wesentlichen Beitrag zur Bereitstellung von Energie in den Bereichen Automobil und Hausenergieversorgung sowie im sogenannten 4C-Markt (Computer, Cell-Phone, Camcorder, Cordless-Tools) zu leisten. Werden die Energieträger wie zum Beispiel Wasserstoff, Methanol oder Ethanol auf nachhaltige Weise erzeugt, ist auch eine starke Reduzierung der Schadstoff- und Treibhausgasemissionen realisierbar. Dies ist ein wesentlicher Vorteil im Vergleich zu konventionellen Technologien zur Energiewandlung.

Entwicklung und Konstruktion von Brennstoffzellen basieren derzeit auf dem Bau von Prototypen. Verbesserungen werden überwiegend durch wiederholte Konstruktionszyklen nach dem Prinzip von Versuch und Irrtum erzielt, ein kostspieliger und zeitaufwendiger Prozess. Verfügbare Computermodelle unterstützen den Entwicklungsprozess und werden zur Analyse von Leistungsverlusten, zur Diagnostik von Betriebszuständen und für die sichere und effiziente Betriebsführung verwendet. Die Modelle beschreiben meist entweder die Komponenten

der Brennstoffzelle, eine einzelne Brennstoffzelle, einen Brennstoffzellenstapel oder ein Brennstoffzellensystem. Die Entwicklung von Modellen, die die Mikrostruktur der in den Brennstoffzellen verwendeten Materialien beschreiben, steht dagegen noch am Anfang. Die zeitabhängige Simulation von Brennstoffzellenstapeln unter vollständiger Berücksichtigung der Stapelgeometrie übersteigt den von gängigen Modellen handhabbaren Rechenaufwand erheblich. Für die gezielte und schnelle Optimierung von Brennstoffzellen und deren Komponenten werden jedoch hochentwickelte Computermodelle benötigt, die alle wesentlichen Aspekte von der Mikrostruktur der Materialien bis hin zum funktionsfähigen System abbilden. Man spricht dabei vom Skalenübergang von der Mikrostrukturskala bis zur Systemskala.

Durch das Projekt PEMDesign werden erstmals Computermodelle für Brennstoffzellensysteme zur Verfügung gestellt, die es ermöglichen, auf allen Skalen von der Mikrostruktur der Komponenten bis hin zum kompletten Brennstoffzellensystem zu simulieren. Während üblicherweise Modelle für Komponenten, Brennstoffzellen, Zellstapel oder komplette Systeme weitgehend getrennt voneinander entwickelt werden, wird in PEMDesign die Isolierung der einzelnen Ebenen durch bereichsübergreifendes Arbeiten überwunden. Brennstoffzellenstacks werden entworfen, die aktuelle Simulationsergebnisse berücksichtigen. Das Anwendungsziel des Projekts liegt somit in der Steigerung der Innovationshöhe und in der Verkürzung der Dauer von Entwicklungszyklen durch die Anwendung moderner physikalischer Brennstoffzellenmodelle und numerischer Methoden.

## **Stand der Arbeiten**

Vier unterschiedliche Längenskalen werden im Rahmen des Projekts PEMDesign detailliert untersucht:

- Porenskala
- Zellskala
- Stackskala
- Systemskala

Entsprechend diesen vier Skalen enthält der vorliegende Bericht jeweils zwei Schwerpunktthemen zu jeder der vier Skalen. Auf Ebene der Porenskala wird die Bestimmung sättigungsabhängiger Kenngrößen dargestellt und über die Modellierung der Katalysatorschicht berichtet. Ein dynamisches zweiphasiges Zellmodell sowie eine Bifurkationsanalyse bilden die Schwerpunkte auf der Zellskala. Die Arbeiten auf der Stackskala beinhalten die physikalische Modellierung von Brennstoffzellenstacks ebenso wie mathematische Modellreduktionsmethoden. Schließlich wird auf der Systemsskala über die Themen Systemstrukturodynamik, Systemtest und Modellvalidierung berichtet.

### **Porenskala**

Die Gasdiffusionsschicht (engl. GDL) ist neben der Membran-Elektroden-Einheit (engl. MEA) eine der porösen Brennstoffzellenkomponenten. Die Funktion der GDL innerhalb einer Brennstoffzelle stellt die Kombination einer Vielzahl von zum Teil gegenläufigen Anforderungen dar. Die GDL stellt einerseits einen möglichst effektiven Edukt- und Produkttransport sicher und sorgt darüber hinaus für gute elektrische Kontaktierung zwischen aktiver Katalysatorschicht und Bipolarplatten. Zusätzlich muss auch eine möglichst homogene Verteilung des mechanischen Anpressdrucks über die Gasdiffusionsschicht erreicht werden.

Bildgebung von Gasdiffusionsschichten mit hoher Auflösung lässt sich durch die Anwendung von Synchrotronstrahlung erzielen. Das Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme und das Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik haben Synchrotrontomographieaufnahmen in Kooperation mit dem ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble durchgeführt. Neben der Bildgebung durch Synchrotrontomographie hat das Fraunhofer-Institut für Techno- und Wirtschaftsmathematik Methoden und Software entwickelt, mit Hilfe derer sich virtuelle Modelle von Gasdiffusionsschichten erzeugen lassen. Hierbei kommen Methoden der statistischen Geometrie zum Einsatz. Mit diesen zwei alternativen verfügbaren Methoden zur Darstellung der Morphologie von Gasdiffusionsschichten werden im Verbund PEMDesign unterschiedliche Strukturen auf ihre Transporteigenschaften untersucht. Die genaue Kenntnis der Morphologie bildet die Basis für die Anwendung der Porenmorphologiemethode in dreidimensionalen Strukturen. Hierbei wird das Produktwasser in flüssiger Phase durch Testkugeln repräsentiert, welche in die virtuel-

le GDL-Geometrie eingebracht werden. Die Anwendung der Laplace-Gleichung stellt dabei die Verknüpfung zwischen der jeweiligen Porengröße und dem Kapillardruck her.

Die Bestimmung von Transportparametern, die von der Gegenwart von Produktwasser in flüssiger Phase beeinflusst werden, ist somit ein Prozess in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird die Phasenverteilung mit Hilfe der Porenmorphologiemethode bestimmt. Im zweiten Schritt folgen Einphasensimulationen der Diffusion oder Konvektion im gas- oder flüssigkeitsgefüllten Porenraum. Aus der Porenmorphologiemethode folgt unmittelbar die Beziehung zwischen Kapillardruck und Sättigung für die Gasdiffusionsmedien. Im Falle hydrophober Schichten steigt der Betrag des Kapillardrucks monoton mit der Sättigung der nichtbenetzenden Phase an. Insbesondere im Bereich hoher Sättigungen ist der Gradient sehr groß. Die Diffusivität, die Permeabilität und die Wärmeleitfähigkeit als Funktion der Sättigung folgen aus Schritt 2 des oben skizzierten Verfahrens. Die Kenntnis der sättigungsabhängigen Kenngrößen für die GDL stellt eine notwendige Voraussetzung für die quantitative Beschreibung des Zweiphasentransports in Brennstoffzellen dar. Numerisches Upscaling, also der Skalenübergang zwischen der Porenskala und den übrigen Längenskalen, wird durch Kenntnis der sättigungsabhängigen Kenngrößen ermöglicht.

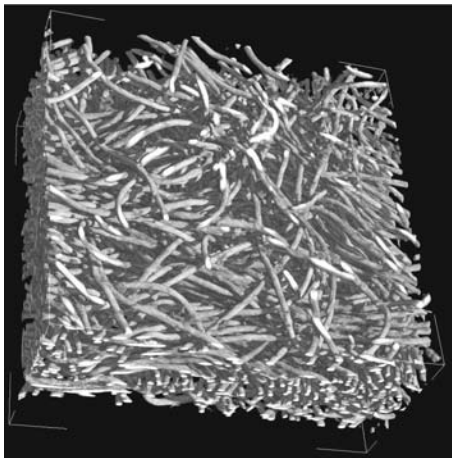


Abbildung 15.1:  
Synchrotrontomographieaufnahme einer typischen Gasdiffusionsschicht. Das Bild zeigt einen quadratischen Ausschnitt einer 200  $\mu\text{m}$  dicken GDL mit einer Kantenlänge von 717  $\mu\text{m}$ .

In der Katalysatorschicht der Kathode findet die elektrochemische Reaktion der Sauerstoffreduktion statt. Das Produktwasser entsteht zu-

nächst hier. Für die Herstellung von Katalysatorschichten wird ein Gemisch aus Ionomer und auf Kohlenstoff geträgertem Platin verwendet. Die Morphologie der Katalysatorschicht ist bestimmt durch agglomerierte Zonen, die von Primärporen umgeben sind. Kleinere sekundäre Poren durchziehen die Agglomerate. Bei der Modellierung der Katalysatorschicht muss das Produktwasser daher sowohl in gasförmiger und flüssiger Phase berücksichtigt werden als auch jener Wasseranteil, der sich im Ionomer befindet. Der Wassertransport ist dabei in Kopplung mit dem Transport von Protonen und Sauerstoff zu betrachten. Mathematisch werden diese Kopplungen über eine vom Wassergehalt abhängige aktive Oberfläche, Leitfähigkeit und Diffusivität ausgedrückt. Das Modell ist dynamisch formuliert, berücksichtigt also die volle Zeitabhängigkeit der Transportprozesse. Dies ermöglicht einerseits eine wesentlich erweiterte Validierung über transiente Verfahren der Elektrochemie. Andererseits können auf diese Weise auch die endlichen Ratengeschwindigkeiten für den Phasenübergang berücksichtigt werden.

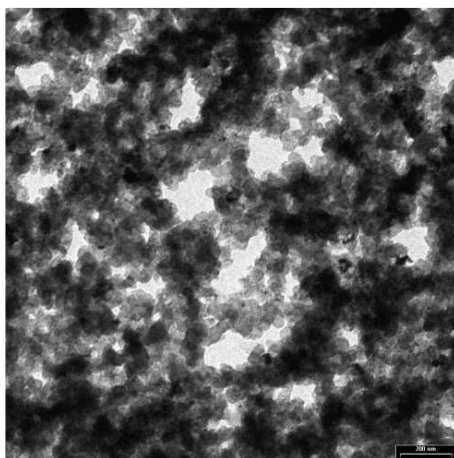


Abbildung 15.2:  
TEM-Aufnahme einer Katalysatorschicht. Man erkennt deutlich agglomerierte Zonen in der Katalysatorschicht, die von Primärporen umgeben sind.

Insbesondere bei der Befeuchtung oder dem Austrocknen der Ionomerphase treten nach experimentellen Ergebnissen Oberflächeneffekte auf, die mit Adsorptionsphänomenen an der Ionomeroberfläche assoziiert sind. Die Modellstruktur umfasst Transportgleichungen für Sauerstoff in den Primärporen, im Elektrolyten und im Wasser. Zusätzlich wird für den Ladungsträgertransport in den elektronisch und

ionisch leitenden Phasen gelöst. Eine wichtige Modelleigenschaft ist die Beschreibung der Flutung auf der Kathodenseite und simultaner Austrocknung auf der Anodenseite. Die Flutung der Primärporen führt in Verbindung mit dem sättigungsabhängigen Massentransportwiderstand der GDL zum Abknicken der Kennlinie und damit zu signifikanten Leistungseinbußen. Die Simulationsergebnisse liefern in Kombination mit experimenteller Validierung ein detailliertes Bild der Abläufe in der Katalysatorschicht der Kathode. Zur Validierung wird eine Referenzzellenanordnung verwendet, die in Verbindung mit segmentierten Membran-Elektroden-Einheiten die exakte Trennung zwischen Anodenseite und Kathodenseite erlaubt. Voltammetrische Messungen und Impedanzspektroskopie mit Bezug zu Referenzelektroden ergeben ein genaues Bild des Wassergehaltes der Membran.

### **Zellskala**

Am Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme wurde ein zuvor am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme entwickeltes Brennstoffzellenmodell numerisch optimiert. Der Schwerpunkt dieses Modells liegt auf der Beschreibung des dynamischen zweiphasigen Transports in GDL, Katalysatorschicht und Membran in Kopplung. Es wird eine Bilanz der Volumensättigung in Verbindung mit der Darcy-Gleichung gelöst. In die Modellierung auf Zellebene gehen nun die zuvor auf der Porenskala bestimmten sättigungsabhängigen Kenngrößen in Form von Transportparametern ein. Eine durchgängige Zweiphasenbeschreibung erfordert ein Membranmodell, das die Leitfähigkeit der Membran als stetige Funktion sowohl des hydraulischen Drucks als auch der relativen Feuchte darstellt. Die Projektpartner haben hierzu ein dynamisches bimodales Membranmodell entwickelt, das den morphologischen Veränderungen in der Membranstruktur bei Wasseraufnahme gerecht wird. Wichtig ist hierbei auch die Behandlung der Rand- und Kopplungsbedingungen mit den übrigen Komponenten. Geeignete Randbedingungen wurden formuliert. Erstmals wurde auf Basis eines voll zweiphasigen Modells eine Bifurkationsanalyse durchgeführt. Die Bereiche, in denen Mehrdeutigkeiten auftreten, wurden in Abhängigkeit von den wichtigsten Betriebsparametern untersucht und identifiziert. Technisch besonders relevant sind stationäre Mehrdeutigkeiten im Bereich hoher Stromdichten. Die Bifurkationsanalyse zeigt, dass diese durch die Akkumulation von flüssigem Produktwasser verur-

sacht werden. Aufbauend auf diesen grundlegenden Untersuchungen wurden vom Max-Planck-Institut neuartige Ansätze zur Regelung von Brennstoffzellen, die über bisherige empirische Ansätze hinausweisen, abgeleitet.

## **Stackskala**

Die Modellierung von Stacks impliziert die Formulierung von transienten Transportgleichungen für Masse, Impuls, Ladung und Energie. Diese Gleichungen müssen in Verbindung mit der komplexen inneren Geometrie eines Brennstoffzellenstacks gelöst werden. Die Formulierung von physikalisch angemessenen Rand- und Übergangsbedingungen bildet einen wichtigen Teil der Modellierung. Insbesondere die Berücksichtigung der Energiebilanz führt dazu, dass das resultierende Gleichungssystem stark gekoppelt ist, da die Temperatur in alle anderen Transportgleichungen als Parameter eingeht. Von den Projektpartnern der Abteilung für Angewandte Mathematik an der Universität Freiburg wurden bereits die Potentialgleichungen für Elektronen und Protonen mit entsprechenden Termen für die Beschreibung der elektrochemischen Reaktion implementiert. Darüber hinaus wurde eine vollständige Beschreibung der Zweiphasenströmung in den porösen Strukturen eines Brennstoffzellenstacks und eine Beschreibung der freien Konvektion in den Gaskanälen implementiert. Zur Lösung der elliptischen Potentialgleichungen mit nichtlinearem Quellterm werden Trilineare Finite Elemente in Verbindung mit einem nichtlinearen Löser eingesetzt. Die Zweiphasengleichungen und die Navier-Stokes-Gleichungen werden mit Local-Discontinuous-Galerkin-(LDG)-Verfahren gelöst. Als Implementierungsumgebung verwendet die Universität Freiburg DUNE (Distributed and unified numerics environment, [www.dune-project.org](http://www.dune-project.org)). DUNE ist eine template-basierte C++-Bibliothek, die von Arbeitsgruppen in Freiburg, Stuttgart und Berlin entwickelt wird. DUNE beinhaltet eine Gitterschnittstelle und ein Paket von Numerikkomponenten. Die Gitterschnittstelle DUNE-GRID stellt einheitliche Schnittstellen zu verschiedenen Gittertypen zur Verfügung und unterstützt Parallelisierung sowie Gitteradaptivität. Beides sind wichtige Voraussetzungen, um den hohen numerischen Aufwand zur Lösung eines orts aufgelösten Stackmodells sicher handhaben zu können. Die Numerikkomponenten sind im Paket DUNE-FEM zusammengefasst, das Diskretisierungsverfahren, Quadraturen und Gleichungslöser beinhaltet.

Die Komplexität von transienten orts aufgelösten Brennstoffzellen-stackmodellen erfordert nicht nur die Entwicklung und Anwendung moderner numerischer Verfahren, sondern auch die Entwicklung von Modellreduktionsmethoden. Die Abteilung für Angewandte Mathematik entwickelt dafür Reduzierte-Basis-(RB)-Methoden. Den Ausgangspunkt der Betrachtung bildet eine allgemeine partielle Differentialgleichung mit parameterabhängiger Lösung. Für die partielle Differentialgleichung sei ein numerisches Verfahren gegeben, das eine Lösung der Dimension  $H$  erzeugt. Aus einer geeignet gewählten Menge von Lösungen wird nun ein approximierender Unterraum konstruiert, indem eine reduzierte Basis bestimmt wird. In einem weiteren Schritt werden Hilfsgrößen konstruiert. Diese beiden Schritte bilden die sogenannte Offline-Phase, welche für ein spezielles Problem lediglich ein einziges Mal durchlaufen werden muss. Mit Hilfe der reduzierten Basis und der Hilfsgrößen wird eine Online-Phase ermöglicht, die eine niedrigdimensionale Lösung erzeugt, zugleich jedoch Parameterstudien erlaubt und eine rigorose *a-posteriori*-Fehlerschätzung ermöglicht. Beispielhaft wurde dieses Verfahren bereits für ein Konvektions-Diffusionsproblem, wie es in Gasdiffusionsschichten von Brennstoffzellen auftritt, durchgeführt. Derzeit wird schrittweise an der Einführung mehrerer gekoppelter Gleichungen sowie an der Einführung von Nicht-linearitäten gearbeitet.

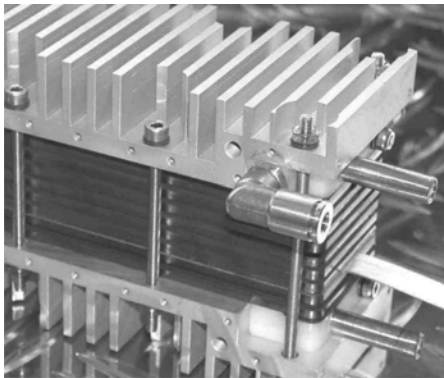


Abbildung 15.3:  
Portabler Brennstoffzellenstack mit sechs Zellen und einer Nennleistung von 70 W. Der dargestellte Stack dient als Referenzstack für die modellbasierte Konstruktion von portablen Stacks.

Neben mathematischen Ansätzen zur Modellreduktion wird auch intensiv an physikalisch motivierten Modellreduktionsmethoden gearbeitet. Entsprechende Arbeiten führt die Projektgruppe am *Center for*

*Computational Physics* an der Zürcher Hochschule Winterthur durch. Brennstoffzellen besitzen ein sehr hohes Aspektverhältnis. Die laterale Ausdehnung der Komponenten ist sehr viel größer als deren Dicke. Die Zürcher Hochschule Winterthur macht sich diese Eigenschaft zunutze, indem die Gasverteilerstrukturen durch ein zweidimensionales Modell beschrieben werden. Die Transportvorgänge in Gasdiffusionsschicht und in der Membran-Elektroden-Einheit werden über ein eindimensionales Modell erfasst, welches mit den Gasverteilerstrukturen gekoppelt wird. In Kombination mit einem effizienten numerischen Lösungsalgorithmus ergibt sich durch die Reduktion der Modellfreiheitsgrade ein schnell lösbares Modell, welches für Parameterstudien und damit Designoptimierung gut geeignet ist.

## Systemskala

Um die Ergebnisse auf der Porenskala, der Zellskala und der Stackskala für die Systemsimulation nutzbar zu machen, wird am Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme an einem neuartigen Konzept der Systemsimulation gearbeitet. Eine hochgenaue und schnelle Systemsimulation erfordert eine Berücksichtigung des jeweiligen Systemzustandes. Die Modelltiefe, die ein Maß für den Detailgrad der Modelle darstellt, muss dabei jeweils optimal gewählt werden. Das Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme hat eine Modellbibliothek entwickelt, welche in drei Ebenen gegliedert ist. Auf Ebene 1 befindet sich eine Beschreibung des Gesamtsystems. Die Beschreibung der Subsysteme durch eigene Modellkomponenten wird in Ebene 2 dargestellt. Hierbei kommen Kennlinienmodelle oder empirische Beschreibungen zum Einsatz. Ebene 3 umfasst physikalisch detaillierte Modelle. Die unterschiedlichen Ebenen werden über Systemstrukturdaten miteinander gekoppelt. Das bedeutet, dass im Verlauf einer Simulation jeweils so detailliert und damit so aufwendig wie notwendig gerechnet wird. Beispielsweise wird der Einschaltvorgang eines BHKW-Systems mit Modellebene 2 beschrieben. Es handelt sich hierbei um einen gut parametrisierbaren dynamischen Standardvorgang. Nachdem das System einen stationären Zustand erreicht hat, kann auf Ebene 1 übergegangen werden. Wird das Gesamtsystem einem zeitlich fluktuierenden Lastprofil nachgeführt (Load following), benötigt man Ebene 3, um das Systemverhalten mit ausreichender Genauigkeit darstellen zu können.

Die Modelltiefe wird damit der Komplexität der dynamischen Vorgänge jeweils angepasst.

Die Projektpartner arbeiten zugleich an der Charakterisierung und am Test von BHKW-Systemen. Als Basis dient hierfür das an der Universität Karlsruhe vorhandene EDIson-System. Es handelt sich hierbei um ein System mit Reformereinheit, die einen Dampfreformer und eine CO-Shiftstufe beinhaltet. Das Kernstück der Brennstoffzelleneinheit bildet ein PEM-Stack mit 80 Zellen. Die Ausgangsleistung des Systems liegt bei 1,8 kW elektrisch und 4 kW thermisch. Das Institut für Werkstoffe der Elektrotechnik hat statische und dynamische Testmodule entwickelt, die als Standard für den Test von Brennstoffzellensystemen dienen. Mit Hilfe dieser standardisierten Testverfahren wurden Validierungszyklen für die Systemsimulation entwickelt und entsprechende Datensätze aufgenommen. Die Validierungsergebnisse geben Aufschluss darüber, in welchen Betriebszuständen die Modelle der verschiedenen Ebenen angemessen sind.

## **Zusammenfassung der Ergebnisse**

Es wurde eine Beschreibung des Zweiphasentransports erarbeitet, die auf Mikrostrukturinformationen beruht und damit eine quantitative Berechnung des Verhaltens von Brennstoffzellen auch im Zweiphasenregime ermöglicht. Der Skalenübergang zwischen Porenskala, Zellskala und Stackskala wurde durch numerisches Upscaling erreicht. Die Projektpartner haben ein umfassendes physikalisches Modell eines Brennstoffzellenstacks entwickelt und mathematisch formuliert. Das Modell bildet die Grundlage für die derzeit erfolgende Implementierung. Ein dynamisches zweiphasiges Modell bildete die Basis für die Durchführung einer Bifurkationsanalyse. Stationäre Mehrdeutigkeiten wurden systematisch untersucht. Technisch relevante Mehrdeutigkeiten wurden im Bereich hoher Stromdichten im Zweiphasenregime identifiziert und physikalisch erklärt. Diese komplexe Dynamik muss bei der Betriebsführung von Brennstoffzellen berücksichtigt werden. Es wurden daher optimierte Regelkonzepte entwickelt, die wesentlich über bereits vorhandene empirische Ansätze hinausgehen. Ferner wurden RB-Methoden entwickelt und auf ein Teilproblem aus der Brennstoffzellenmodellierung erfolgreich angewendet. Komplementär hierzu wurde ein 2+1D-Ansatz entwickelt und implementiert. Die Projektpartner haben



Abbildung 15.4:  
Brennstoffzelleneinheit des EDIson-Systems an der Universität Karlsruhe. Die elektrische Ausgangsleistung beträgt 1,8 kW.

BHKW-Teststandards erarbeitet und umfangreiche Charakterisierungs- und Validierungsdatensätze gewonnen. Es wurde eine Systemmodellbibliothek entwickelt und validiert. Kriterien für das Wechseln der Modelldtiefe bei Modellen mit Modellstrukturdynamik wurden definiert.

## Ausblick

In der kommenden Arbeitsperiode steht die Validierung der Modelle von Gasdiffusionsschicht und Elektrode durch Experimente an Testzellen im Vordergrund. Darüber hinaus werden Methoden entwickelt, die die Beschreibung von mikroporösen Schichten erlauben. Insbesondere muss dabei auf die Tatsache Rücksicht genommen werden, dass in mikroporösen Schichten der typische Porenradius im Bereich der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle liegt. Erforderlich ist daher

zunächst eine angemessene Beschreibung des Transports auf diesen Längenskalen.

Mit den entwickelten Methoden werden Auslegungsstudien zur Verbesserung bestehender GDL-Strukturen durchgeführt. Unter anderem sollen geschichtete Strukturen untersucht werden. Die vollständige Implementierung des Stackmodells bildet einen der Schwerpunkte auf der Stackskala. Designstudien sollen durchgeführt werden, die das modellbasierte Design von Stacks ermöglichen. Mehrere portable Stacks werden basierend auf Simulationsergebnissen konstruiert. Modellvalidierung und Vorhersage des Betriebsverhaltens bilden schließlich die Verknüpfung zwischen Simulation und Konstruktion. Die Charakterisierung der Stacks soll durch eine erste Kombination von orts- und zeitaufgelösten Verfahren erfolgen. Die Vervollständigung des Systemmodells und die Erarbeitung von durchgängiger Systemstrukturdynamik wird den Fokus der Arbeiten auf der Systemskala bilden.



## **16 WindTurb: Windturbulenzen und deren Bedeutung für die Nutzung von Windenergie**

### **Partner**

- Prof. Dr. Rudolf Friedrich, Institut für Theoretische Physik, Westfälische Wilhelms-Universität Münster
- Prof. Dr. Holger Kantz, Max-Planck-Institut für Physik komplexer Systeme, Dresden
- Prof. Dr. Joachim Peinke (Koordinator), Forwind Zentrum für Windenergieforschung, Institut für Physik, Carl-von-Ossietzky-Universität Oldenburg
- Prof. Dr. Alois Peter Schaffarczyk, Fachhochschule Kiel
- Prof. Dr.-Ing. Claus Wagner, Institut für Aerodynamik und Strömungsmechanik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt, Göttingen

### **Einleitung**

Für die zukünftige Energieversorgung auf der Basis von erneuerbaren Energien spielt die Windenergieumwandlung eine zentrale Rolle. Schon heute wird in Deutschland mittels Windkraftanlagen mehr elektrische Energie erzeugt als durch Wasserkraft. Ein zentraler Punkt für die Zukunft der Windenergie ergibt sich aus den wirtschaftlichen Gesichtspunkten. Die Frage lautet: Was wird zukünftig der Strom aus Windkraft kosten? Hier ist anzumerken, dass bei der Windenergieumwandlung nur Kosten für die Anlagen und deren Netzanschluss entstehen. Es gibt also keine spekulativen Kosten für den Energierohstoff, wie dies etwa für Kohle, Erdgas oder Uran der Fall ist. Die Kosten der Windenergie

teilen sich auf in die Anschaffungskosten und die Kosten für den Unterhalt. Zur Zeit gilt für die elektrische Windenergie, dass der Unterhalt einen großen Posten darstellt, und sich aus oft nicht vorhersehbaren Ausfällen ergibt. Obwohl die prinzipielle Technik einer Windkraftanlage sehr gut bekannt ist, treten bei der Windenergieumwandlung insbesondere durch die Natur des Windes spezifische Lasten und Probleme auf, die noch besser verstanden werden müssen.

Ein großes Potenzial für die Windenergienutzung liegt im Offshore-Bereich. Allein im deutschen Nordseebereich ist das Potenzial ein Vielfaches der zur Zeit auf dem Land installierten Leistung von ca. 20 MW, aus welchem heute schon ca. 7 % der in Deutschland benötigten elektrischen Leistung bereitgestellt werden kann. Dieses Offshore-Potenzial wird aber erst dann effizient genutzt werden, wenn wartungsarme Anlagen zur Verfügung stehen. "Unvorhersehbare" Ausfälle würden nach aktuellen Abschätzungen zu großen Ausfallzeiten führen, da die Ausfälle typischer Weise im Lastbetrieb, also bei starkem Wind auftreten. Starker Wind und der damit verbundene Wellengang erschweren bzw. verhindern den Zugang zu den Anlagen. Hieraus wird klar, dass erste wartungsfreie Windkraftanlagen bzw. solche mit wohl definierten Wartungsintervallen, die ohne unvorhersehbare Ausfälle arbeiten, die Offshore-Nutzung im großen Stil ermöglichen werden.

Betrachtet man die prinzipielle Technik von Windkraftanlagen, so ist hieraus nicht zu erkennen, worin die technischen Schwierigkeiten liegen. Achsen, Getriebe, Generatoren sowie Lager sind Bauteile, die in vielen unterschiedlichen Anwendungen zum Einsatz kommen. Eine Besonderheit von Windkraftanlagen ist die Natur der antreibenden Kräfte. Windkraftanlagen arbeiten immer in turbulenten Windströmungen. Im Vergleich zu Flugzeugen, die Turbulenzen umfliegen können, sind Windkraftanlagen deutlich höheren Wechsellasten ausgesetzt. Gleichzeitig ist die Länge eines Windkraftanlagenflügels größer. Anlagen so groß wie die Spannweite von großen Passagierflugzeugen.

Die Ausgangsbasis dieses Netzwerkes ist, dass ein grundlegendes Verständnis der Windturbulenzen und deren Wechselwirkung mit Anlagen ein Schlüsselthema für die Weiterentwicklung von modernen Windkraftanlagen ist. Hierbei muss beachtet werden, dass das Thema der Turbulenz als das größte ungelöste Problem der Mechanik gilt. Die große Herausforderung für die Turbulenzforschung ist es, die Statistik der turbulenten Geschwindigkeitsfluktuationen zu verstehen. Es sind diese turbulenten Geschwindigkeitsfluktuationen, die auf eine

Windkraftanlage zusätzliche, mechanische Rüttellasten bewirken, die hier erforscht werden sollen. An diesem Punkt soll nicht verschwiegen werden, dass in den letzten Jahren erkennbare Fortschritte in der Beschreibung von idealer Laborturbulenz und anderen Turbulenzströmungen erreicht wurden. Basierend auf diesen Erkenntnissen werden von uns die Windturbulenzen erforscht. Die spezifischen gemeinsamen Forschungsaspekte sind:

- Kurzzeitdynamik des Windes und Extremböen
- Windfeldmodellierung
- Wind-Rotorprofil-Wechselwirkung
- Lastbestimmung und Lastnormen
- Dynamische Leistungsabgabe

## **Kurzzeitdynamik des Windes und Extremböen**

Für jede eingesetzte Energie ist es wichtig, die Energiequelle genau zu kennen, was so zu sagen die Basis einer effektiven Verwendung darstellt. Für die Windenergie bedeutet dies, dass die Natur des Windes genau zu kennen ist. Nach internationalem Standard werden Windverhältnisse mittels Jahresmittelwert, Statistik der 10-minütigen Windgeschwindigkeitsmittelwerte, mittlerem Geschwindigkeitsprofil sowie dem Turbulenzgrad erfasst. Es ist ein viel diskutiertes Thema, dass diese Charakterisierung nicht ausreichend ist. So ist z. B. die Kurzzeitdynamik des Windes auf Zeitskalen kleiner als 10 Minuten nur ansatzweise beschrieben. Ein Turbulenzgrad beschreibt gerade einmal die Standardabweichung. Da Wind keinem deltakorreliertem weißen Rauschen entspricht, werden alle weiteren Korrelationen des Windfeldes nicht erfasst, insbesondere werden Windböen nicht erfasst.

Das Vorkommen von Windböen ist allgemein bekannt. Was aber eine Windböe ist, ist nicht bekannt, es fehlt eine klare und allumfassende Definition einer Windböe. Dass die gängige Definition mittels einer "mexican-hat"-Struktur unzureichend ist, wird schon beim bloßen Betrachten von Windgeschwindigkeitsmessungen klar.

In diesem Vorhaben wurden über mehrere Monate Messungen von Winddaten in Narbenhöhe vor einer Anlage bei Paderborn durchgeführt. Diese Messdaten, die mit bis zu 50 Hz aufgenommen wurden, dienten zur Analyse. Als Windböen wurden große Windgeschwindigkeitsänderungen über kurze Zeiträume (im Sekundenbereich) untersucht. Zum einen wurde nach kohärenten Strukturen gesucht, aus denen sich kurz vorher eine große Windänderung vorhersagen lässt. Zum anderen wurden die Daten mit stochastischen Ansätzen untersucht, wobei die Windböen hier nicht normalen Statistiken der Windfluktuationen über kurze Zeiträume (Sekunden) entsprechen. Die statistischen Analysen der gemessenen Winddaten ergaben ein sehr häufiges Auftreten von Extremwerten. So können Extremereignisse mit der Größe der sechsfachen Standardabweichung alle paar Tage nachgewiesen werden, obwohl auf der Basis von normalen stochastischen Prozessen diese Ereignisse nur alle hundert Jahre erwartet würden. Für diese anormale Statistik konnte ein Modell aufgestellt werden, welches mit wenigen Parametern die Kurzzeitstatistik von Windfeldern unterschiedlicher Orographie (von Gebirge- bis zu Offshore-Verhältnissen) wiedergibt. Somit ist es gelungen, durch die Zusammenarbeit in diesem Netzwerk sowohl Einzelereignisse von Windböen als auch deren Statistik genauer zu beschreiben.

## Windfeldmodellierung

Basierend auf der erfolgreichen Charakterisierung von Windgeschwindigkeitsmessungen wurde daran geforscht, die entsprechenden charakteristischen Eigenschaften der gemessenen Windfelder für die Entwicklung von numerischen Windfeldgeneratoren zu benutzen. Hauptziel war es hierbei, die Eigenschaften der Windböen in dem oben beschriebenen Sinn auf kleinen Zeitskalen und deren Statistik zu modellieren.

Zunächst wurden die aus der Literatur bekannten Windfeldgeneratoren, die für die Entwicklung und Optimierung von Windkraftanlagen Verwendung finden, untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass diese Modelle der eigentlichen Struktur turbulenter Windfelder, nämlich den anormal häufigen großen Windgeschwindigkeitsfluktuationen, nicht richtig Rechnung tragen, vielmehr nur gaußförmige Fluktuationen modellieren. Angemerkt sei, dass diese Modelle sehr wohl die räumli-

chen Zweipunktkorrelationen richtig wiedergeben. Die nicht gaußförmigen Statistiken können als höhere Zweipunktkorrelationen bezeichnet werden.

Im Laufe des Projektes konnten mittels so genannter "contineous time random walk" oder CTRW-Modelle neue Windfeldmodelle aufgestellt werden, die es erlauben, zweidimensionale Windfelder in der Zeit zu modellieren. Diese CRTW-Modelle wurden mit stochastischen Modellen verbunden und somit Modelldaten erzeugt, die ähnliche Statistiken erzeugen, wie diese von den experimentellen Messungen berechnet wurden.

Ein anderer Ansatz wurde verfolgt, der auf einer umfassenderen Analysemethode beruht. Hierbei werden die allgemeinen Verbundwahrscheinlichkeiten von Geschwindigkeitsfluktuationen auf unterschiedlichen Zeitabständen mittels einer aus den vorliegenden Daten abgeschätzten Fokker-Planck-Gleichung erfasst. Somit ist es möglich, die Wahrscheinlichkeit anzugeben, dass eine Abfolge Geschwindigkeitsänderungen auf etwa 1 Sekunde, 10 Sekunden, 30 Sekunden, 1 Minute etc. auftritt. Basierend auf diesen Kenntnissen, die den n-Punktwahrscheinlichkeiten entsprechen, konnte ein Modell zur stochastischen Zeitserienerstellung aufgestellt werden, welches dann in diesem stochastischen Sinn gleiche Zeitserien erzeugt bzw. ist es sogar ermöglicht, gegebene Zeitserien stochastisch korrekt fortzusetzen.

## **Wind-Rotorprofil-Wechselwirkung**

Die Charakterisierung und Modellierung der Windfelder, die auf eine Windkraftanlage einwirken, ist eine Seite der Windenergiewandlung; wie die lokalen Windverhältnisse in Kräfte und schließlich in elektrische Leitung umgesetzt werden, ist eine andere Seite, die ebenso gut verstanden werden muss. In diesem Teil des Forschungsvorhabens wurde der Fokus auf die entstehenden Kräfte an den umströmten Rotorprofilen gesetzt. Von der gewünschten maximalen Leistungsausbeute her gesehen, sollte ein Anströmwinkel sehr nahe dem des maximalen Auftriebskoeffizienten eingestellt werden. Kleine Windgeschwindigkeitsfluktuationen können hier jedoch schnell zu einer turbulenten Ablösung und folglich zur sprunghaften Reduzierung der Auftriebskräfte führen. Dem sich bei schnell veränderlichem Anströmwinkel ergebenden dynamischen Stall haben wir unser Hauptinteresse gewidmet.

Unserer Erkenntnis nach besteht hierzu ein besonderer grundlegender Forschungsbedarf.

Darüber hinaus erwarten wir von dem dynamischen Stall, sollte er vermehrt an Rotorblättern auftreten, mechanische Zusatzlasten. Ein weiteres bestehendes Interesse betrifft die Abschätzung der kurzzeitig auftretenden maximalen Auftriebskräfte unter sehr schnell veränderlichem Anströmwinkel. Das kurzzeitige Überschießen der Auftriebskräfte, bevor es zur Ausbildung der turbulenten Ablösung kommt, stellt eine wichtige Kenngröße für Festigkeitsauslegung von Rotorflügeln dar und führt bekanntlich dazu, dass größere Anlagen teilweise wegen dem Eigengewicht nicht realisierbar sind.

Für dieses Forschungsthema wurden sowohl numerische Verfahren der "computational fluid dynamik" (CFD) als auch experimentelle Windkanalmessungen entwickelt. Für beide Ansätze wurde ein gleiches dickeres Flügelprofil (fx79-w151a) verwendet, welches für Windkraftanlagen zum Einsatz kommt. Für die numerischen Untersuchungen wurden sowohl "direkt numerische" (DNS) als auch "*large-eddy*"- (LES) Simulationen entwickelt, die unter Verwendung des als spectral/hp bekannten Codes berechnet werden. Das DNS-Verfahren ist auf kleinere Reynoldszahlen beschränkt, dient aber zur Verifikation der LES-Rechnungen, die bis zu höheren Reynoldszahlen durchgeführt werden können. Die Charakterisierung von umströmten Profilen im Einsatz von Windkraftanlagen ist durch sehr große Reynoldszahlen gegeben. Bisher wurden numerische Untersuchungen für einen festen Anströmwinkel von  $12^\circ$  durchgeführt und es konnten die turbulenten Ablösungen berechnet werden. Zurzeit arbeiten wir an dynamischen Gittern, die es dann erlauben, schnell wechselnde Anströmwinkel zu berechnen.

Ergänzend zu den numerischen Untersuchungen wurde ein experimenteller Aufbau erstellt, mit dem es möglich ist, den dynamischen Stall-Effekt in einem Windkanal berührungslos und dynamisch zu vermessen. Hierzu wurde ein in Oldenburg vorhandener Windkanal umgebaut. Es wurde eine geschlossene Messstrecke mit 80 Drucksensoren an den Wänden gebaut. Mit diesem Aufbau konnten wir unterschiedliche, aus der Literatur bekannte Messergebnisse reproduzieren. Zur Erforschung des dynamischen Stall-Effekts kann das Profil mit bis zu  $300^\circ/\text{sec}$  verdreht werden. Messungen des dynamischen Stall werden zur Zeit ausgewertet und es wird versucht, ein phänomenologisches Modell für den dynamischen Stall aufzustellen. Erste numerische und experimentelle Ergebnisse werden zur Zeit verglichen. Des

Weiteren ist ein aktives Gitter im Aufbau, mit welchem Windturbulenzen der Freilandströmung erzeugt werden sollen (zumindest im dem oben beschriebenen stochastischen Sinn). Neben dem schnellen Verdrehen von Flügelprofilen ist es geplant, die Strömungskräfte auf ein Flügelprofil unter turbulenter (intermittenter) Anströmung zu vermessen. Entsprechende numerische Berechnungen sollen unter Verwendung der Windfeldmodelle noch durchgeführt werden.

## **Lastbestimmung und Lastnormen**

Eine wichtige Frage ist die mechanische Lastauswirkung der Windturbulenzen auf eine Windkraftanlage. Hierzu wurden mittels der oben beschriebenen neuen numerischen Windfelder Lastberechnungen mit dem kommerziellen Windkraftanlagen-Modell FLEX 5 durchgeführt. Quantitative Vergleiche mit anderen üblichen Windmodellen, die nur Fluktuationen mit Gaußstatistik aufweisen, ergaben, dass unsere realistischeren Windmodelle zu erhöhten mechanischen Lasten führen. Im Folgenden werden die Windfeldsimulationen weiter verbessert und es wird versucht, auch den dynamischen Stall mit neuen, aus unseren Untersuchungen abgeleiteten Modellen in die Lastrechnungen zu integrieren.

## **Dynamische Leistungsabgabe**

Als letzten Forschungsaspekt gehen wir noch auf Untersuchungen zur Leistungsabgabe ein. Aus den oben beschriebenen Messdaten, die sowohl hochaufgelöste Winddaten als auch Leistungsabgabedaten beinhalten, wurde ein Verfahren zur verbesserten Bestimmung einer Leistungscharakteristik erarbeitet. Der neue Ansatz ist, dass die Leistungsabgabe einer Anlage als dynamische Antwort auf die "verrauschte", d. h. turbulente Windgeschwindigkeit angesehen wird. Mittels der Theorie der Markowprozesse und der Bestimmung von Kramers-Moyal-Koeffizienten ist es uns gelungen, ein Verfahren aufzustellen, welches gegenüber dem IEC-Normverfahren deutliche Vorteile hat. Unser stochastisches Verfahren ist schneller, kann 10-Hz-Daten verarbeiten und kann innerhalb von Tagen eine Kennlinie genau bestimmen. Im Vergleich hierzu soll erwähnt werden, dass die Leistungskennlinienbestim-

mung einer Windkraftanlage nach Norm IEC 61400-12 länger als einen Monat dauert. Des Weiteren ist unser Verfahren robust gegen sogenannte "outliner". Messdaten, die z. B. während einer Abschaltung aufgenommen werden, müssen nicht per Hand aus dem Datensatz entfernt werden. Als dritten Vorteil weisen die bisherigen Ergebnisse darauf hin, dass unser Verfahren nicht vom Standort einer Windkraftanlage abhängt. Es ist ein allgemeines Problem des Standardverfahrens, dass gleiche Anlagen an unterschiedlichen Standorten durch die lokal vorherrschenden unterschiedlichen Windturbulenzen unterschiedliche IEC-Charakteristiken haben. Bei der IEC-Norm mittelt man über alles, im Gegensatz hierzu soll unser Verfahren die Reaktionsdynamik einer Anlage bestimmen. Falls Anlagen nach gleichen Regelverfahren arbeiten, müsste sich die gleiche Regeldynamik in der Analyse ergeben.

## Ausblick

Mit diesem Netzwerk ist es uns gelungen, interessante und aktuelle Fragestellungen der Grundlagenforschung wie denen der Turbulenz, der stochastischen Systeme, der nichtlinearen Dynamik und Zeitserienanalyse sowie der numerischen Strömungssimulation mit denen der Windenergieumwandlung zu verbinden. Auf unterschiedlichen Konferenzen ist die Bedeutung unserer Arbeiten durchaus deutlich geworden. Wesentlich für die schon bisher erzielten Ergebnisse ist die intensive und fächerübergreifende Zusammenarbeit in diesem Netzwerk. Neben den allgemeinen regelmäßigen Treffen fanden viele gegenseitige Besuche der Mitarbeiter statt. Durch das EuroMech Colloquium Wind Energy, welches durch das BMBF mitfinanziert wurde, konnten wir nicht nur einen sehr guten Überblick über die aktuelle internationale Windenergieforschung erhalten, sondern auch unsere Ansätze und ersten Ergebnisse der internationalen Öffentlichkeit vorstellen. Zum Buch "Wind Energy", welches dieses Jahr im naturwissenschaftlichen Springer Verlag erschien, konnten alle Partner dieses Netzwerkes mit Publikationen beitragen. Des Weiteren sind für die oben beschriebenen Ergebnisse neue Publikationen in Planung. Wir wurden eingeladen, auf der EGU 2007 Tagung in Wien über unsere Aktivitäten einen eingeladenen Vortrag zu halten und wurden gebeten, einen Überblicksartikel in dem Journal *Surveys in Geophysics* zu schreiben.

## **17 LWSNet: Netzwerk zur Überwindung grundlegender Probleme bei der Entwicklung hocheffizienter Latentwärmespeicher auf Basis anorganischer Speichermaterialien**

Ebert H.-P.<sup>1</sup>, Bauer T.<sup>2</sup>, Brandt R.<sup>1</sup>, Braxmeier S.<sup>1</sup>, Christ M.<sup>3</sup>, Günther E.<sup>1</sup>, Helbig U.<sup>4</sup>, Houbertz R.<sup>4</sup>, Mach R.<sup>5</sup>, Maneck H.-E.<sup>5</sup>, Mehling H.<sup>1</sup>, Meyer-Plath A.<sup>5</sup>, Punnoose A.<sup>4</sup>, Reichenauer G.<sup>1</sup>, Schmidt H.<sup>6</sup>, Tamme R.<sup>2</sup>, Voigt W.<sup>6</sup>, Zehl T.<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Bayerisches Zentrum für Angewandte Energieforschung e.V., Netzwerkkoordination, Am Hubland, 97074 Würzburg, Tel.: 0931-70564-0, E-Mail: lwsnet@zae.uni-wuerzburg.de

<sup>2</sup> Institut für Technische Thermodynamik, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e.V., Postfach 800 320, 70503 Stuttgart

<sup>3</sup> SGL Carbon GmbH, Werner-von-Siemens-Straße 18, 86405 Meitingen

<sup>4</sup> Lehrstuhl für Chemische Technologie der Materialsynthese, Bayerische Julius-Maximilians-Universität Würzburg, Röntgenring 11, 97074 Würzburg

<sup>5</sup> Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

<sup>6</sup> Institut für Anorganische Chemie, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Leipziger Straße 29, 09596 Freiberg

### **Problem- und Zielstellung**

Die Zielsetzung der Bundesrepublik Deutschland zur Reduktion des Verbrauchs fossiler Brennstoffe und zum Klimaschutz erfordert im verstärkten Umfang die Nutzung erneuerbarer Energien und die Einführung neuer Technologien zur rationellen Energienutzung. Dabei spielt

die Querschnittstechnologie Energiespeicherung eine wesentliche Rolle. Eine verstärkte Nutzung erneuerbarer Energien, eine effizientere Abwärmenutzung sowie ein konsequenter Ausbau der Kraft-Wärme-Kopplung werden ohne die Entwicklung effizienter Wärmespeichertechnik nur schwer realisierbar sein. Dabei ist eine an die Anforderungen gut angepasste Speichertechnologie notwendig, um zum einen das zeitliche und räumliche Missverhältnis von Angebot und Nachfrage auszugleichen und andererseits durch Gewährleistung optimaler Betriebszustände energieeffiziente thermische Prozesse zu ermöglichen. Dazu einige Beispiele [FVS]:

- Speicherung von solarer Wärme im Niedertemperaturbereich: Durch den zentralen und dezentralen Einsatz von Phasenwechselmaterialien im Gebäudebereich gelingt es, über ausreichend große Tageszeiträume ein angenehmes Raumklima zu schaffen, Temperaturspitzen werden vermieden und Heiz- und Kühlenergie kann eingespart werden. Wird die Kälte der Nacht zum Kühlen am Tag gespeichert, so kann auf eine aktive Kälteerzeugung teilweise oder ganz verzichtet werden.
- Speicherung von solarer Wärme im Hochtemperaturbereich: Durch den Einsatz von Phasenwechselmaterialien kann bei solaren Kraftwerken die Erzeugung von Prozesswärme und Strom bis in die Abend- und Nachtstunden hinein gewährleistet werden. Dabei ist neben der zeitlichen Verschiebung von Wärmeerzeugung und -bedarf ebenso die relative Temperaturkonstanz der entnommenen Wärme für eine energetisch optimale Nutzung der Wärme wichtig.
- Nutzung von industrieller Abwärme bei Batch-Prozessen: Regeneratoren, d. h. diskontinuierlich arbeitende Wärmetauscher, wie beispielsweise Winderhitzer in der Stahlindustrie, können mittels Hochtemperatur-Phasenwechselmaterialien thermisch träger ausgelegt und als Wärmespeicher eingesetzt werden, um industrielle Prozesswärme rationeller zu nutzen.

Für die effiziente Speicherung von Wärme oder Kälte sind Latentwärmespeicher besonders geeignet, da sie eine Phasenumwandlung (z. B. fest/flüssig: Schmelzen) eines Phasenwechselmaterials (engl.

Phase Change Material, PCM) ausnutzen und hierdurch große Wärmemengen in einem schmalen Temperaturbereich um den Phasenübergang speichern können. Gegenüber konventionellen sensiblen Wärmespeichern, wie Flüssigkeitstanks, sind mit PCM-Speichern hohe Energiedichten bei weitgehend konstanter Betriebstemperatur realisierbar. Damit lassen sich große Energiemengen reversibel und mit hohem Wirkungsgrad speichern. So kann bei moderaten Temperaturänderungen, z. B. von 10 K, im Vergleich zur konventionellen Wärmespeicherung mittels fühlbarer Wärme beim Schmelzvorgang eine 10- bis 20-fach höhere Wärmespeicherdichte erzielt werden.

Wegen dieser Vorteile wurden in den letzten Jahren verstärkt Anstrengungen für eine technische Realisierung von Latentwärmespeichern gemacht. Für den Anwendungsbereich bis ca.  $110^{\circ}\text{C}$ , z. B. zur Heizung und Klimatisierung, wurden Paraffine, Fettsäuren und Salzhydrate entwickelt. Für den Bereich höherer Temperaturen  $100^{\circ}\text{C} < T < 1000^{\circ}\text{C}$ , wie sie bei der Speicherung industrieller Prozesswärme und im Bereich Kraftwerkstechnik auftreten, wurden zahlreiche Alkali- und Erdalkalisalzsysteeme als potentielle Speichermedien identifiziert.

Das wesentliche Problem bei der technischen Umsetzung der Latentwärmespeicherung liegt zunächst in dem unzureichenden Wärmetransport zwischen dem Speichermedium (PCM) und dem Wärmeträgerfluid, welches das erforderliche Interface zwischen dem jeweiligen Anwendungsprozess und dem Speicher darstellt. Hauptgründe hierfür sind die im Allgemeinen niedrige Wärmeleitfähigkeit der organischen oder anorganischen Speichermedien, vorhandene Wärmeübergangswiderstände und eine zu geringe Wärmetauscherfläche.

Zur Überwindung dieser Wärmetransportlimitierung wurden zwei Strategien in der angewandten Forschung vorangetrieben [Mehling et al.]:

- Mikroverkapselung organischer Speichermedien (Paraffine als PCM und organische Verkapselung) und deren Einbindung in eine wärmeleitende Matrix

Die zur Verfügung stehende Wärmetauscherfläche pro Speichervolumen ist in der Regel umgekehrt proportional zur charakteristischen Confinement-Dimension (z. B. Rohrdurchmesser bei Rohrwärmetauscher oder Durchmesser einer PCM-Mikroverkapselung). Demzufolge lässt sich beim Übergang vom Zentimeter in den Submillimeterbereich beim Durchmesser der Verkapse-

lung das Interface-zu-Speicherverhältnis um einen Faktor 100 und mehr vergrößern. Damit ließe sich die vorhandene Speicherkapazität bei hohen Lade- und Entladeleistungen vollständig nutzen.

- Realisierung von hochleitfähigen Verbundmaterialien auf Basis von expandiertem Graphit mit infiltriertem Speichermedium (bisher im Wesentlichen Paraffin)

Bisher konnten organische PCM bereits erfolgreich in solche Systeme integriert werden, allerdings besitzen organische Speicher-materialien, wie Paraffine, eine Reihe schwerwiegender Nachteile: ihr stark begrenztes Einsatzpotenzial aufgrund ihrer Brennbarkeit, ihre zu hohen Materialkosten, die im Vergleich zu Salzen und Salzhydraten geringen volumenspezifischen Schmelzwärmen (vgl. Abbildung 17.1) sowie die fehlende thermische Stabilität bei Temperaturen größer  $100^{\circ}\text{C}$ .

Für die Entwicklung marktfähiger Wärmespeicher ist daher eine Erweiterung der PCM-Technologie auf anorganische PCM-Komponenten mit deutlich erhöhter Wärmeleitfähigkeit wünschenswert. Hierzu sind mikroverkapselte Salze und Salzhydrate mit anorganischer Kapselung und hochleitfähige Graphit/Salz-Verbundsysteme zu entwickeln.

Das zweite, wichtige Problemgebiet beim Einsatz von Salzen und Salzhydraten als PCM ist das grundlegende Problem der Unterkühlung, d. h. die Kristallisation und somit die Freisetzung der gespeicherten Wärme wird erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen als bei der Einspeicherung ausgelöst. Beim Entladen eines Wärmespeichers hat dies zur Folge, dass die gespeicherte Wärme erst freigesetzt wird, wenn z. B. am Wärmeübertrager ausreichend tiefe Temperaturen erreicht werden. Die Freisetzung erfolgt also zeitlich verzögert oder, falls eine ausreichend niedrige Temperatur nicht erreicht wird, gar nicht. Man versucht üblicherweise, durch Zugabe anorganischer Feststoffe die Keimbildung zu beschleunigen und damit die kinetische Hemmung zu überwinden. Mittels High-throughput-Technik lassen sich zwar empirisch keimbildende Substanzmischungen auffinden, das Verfahren stellt aber lediglich eine beschleunigte Trial-and-Error-Methode dar, um aus Millionen von Möglichkeiten wenige geeigneten Kandidaten zu identifizieren [Mehling et al., Rudolph]. Zum grundlegenden Ver-

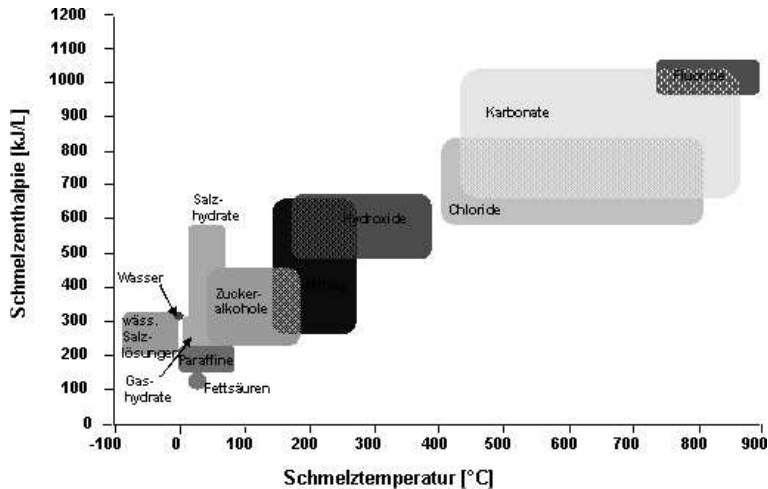


Abbildung 17.1:

Volumetrische Schmelzenthalpien in [kJ/L] für verschiedene Klassen von Phasenwechselmaterialien. Man erkennt, dass die derzeit technisch genutzten Paraffine sowohl in der Anwendungstemperatur als auch hinsichtlich ihrer volumetrischen Schmelzenthalpien der Klasse der Salzhydrate und Salze unterlegen sind.

ständnis des Keimbildungsprozesses, welches eine zielgerichtete Suche erlaubt, sind allerdings noch viele Fragen offen.

Im Rahmen des Forschungsnetzwerkes LWSNet werden damit verbundene grundlegenden Fragestellungen zum Einsatz von anorganischen Latentwärmespeichermaterialien als Wärmespeichermedien bearbeitet. Diese Fragestellungen haben sich aus den im Wesentlichen anwendungsbezogenen Arbeiten der Projektpartner in den vergangenen Jahren als offene, grundlegende Schlüsselfragen herauskristallisiert.

### **Mikroverkapselung von Salzen und Salzhydraten mittels Sol-Gel- und Plasma-Technologie**

Im Bereich der Mikroverkapselung von Salzen und Salzhydraten, d. h. der Einhüllung von PCM-Partikeln mit einer Größe von ca. 10 bis

500  $\mu\text{m}$ , werden im Rahmen des Projekts zwei unterschiedliche Materialtypen zur Umhüllung eingesetzt, rein anorganische Silica-Beschichtungen und organisch/anorganische Hybridmaterialien.

Die Einhüllung der Phasenwechselmaterialien in rein anorganische  $\text{SiO}_2$ -Schichten hat den Vorteil einer Einsatztemperatur bis ca.  $1000^\circ\text{C}$  und erlaubt die Bereitstellung glasartiger, extrem diffusionsdichter Verkapselungen; die Dichtigkeit der Hülle bezüglich Wasserdampfdiffusion ist vor allem bei Salzhydraten als Phasenwechselmaterialien von wesentlicher Bedeutung, da eine Änderung des Anteils an Kristallwasser durch Diffusion in oder aus der Kapsel zu einer erheblichen Verschiebung der Phasenübergangs- und damit der Speichertemperatur führt. Nachteilig bei rein anorganischen glasartigen Hüllen ist ihre Sprödigkeit. Beim Phasenübergang fest/flüssig dehnt sich das Phasenwechselmaterial in der Hülle um bis zu 10 % aus und kann die Hülle sprengen, wenn das Phasenwechselmaterial nicht im geschmolzenen Zustand verkapselt wird oder kein Puffervolumen innerhalb der Kapsel vorhanden ist, die die Volumenausdehnung auffangen kann.

Eine Alternative zu rein anorganischen Hüllen stellt bis Temperaturen von ca.  $250^\circ\text{C}$  der Einsatz von hybriden Ausgangsstoffen dar. Hierbei ist eine anorganische Komponente mit einer organischen auf molekularer Ebene zu einem Hybridmolekül verknüpft. Der organische Anteil des Ausgangsmoleküls erlaubt eine schnelle Aushärtung der Hülle z. B. über UV-Bestrahlung und reduziert die Sprödigkeit der Hülle; die anorganische Gruppe sorgt für eine erhöhte Gasdichtigkeit im Vergleich zum rein organischen Material.

Bei der Mikroverkapselung werden im Rahmen des Projekts neben den beiden Klassen von Hüllmaterialien auch unterschiedliche Hüllbildungsstrategien verfolgt: die Beschichtung unter Einsatz von Bausteinen, die eine Umhüllung durch Vernetzung über eine "Kitt"-Komponente bilden; zum anderen wird auch die Verkapselung mit reinen  $\text{SiO}_2$ - oder Hybridpolymer-Schichten über Sol-Gel-Verfahren untersucht.

Die Hauptschwierigkeit der Verkapselung liegt bei Salzen und Salzhydraten in deren hoher Löslichkeit in wässrigen Reaktionsmedien und dem katalytischen Einfluss von Ionen, die aus dem Salz in die Beschichtungslösung gelangen und die Beschichtungsreaktion negativ beeinflussen.

Im Rahmen des Teilprojekts ist es inzwischen gelungen, verschiedene Reaktionswege zu finden, die zu einer Hüllbildung führen (Abbil-

dung 17.2). Allerdings sind die Verkapselungen noch nicht ausreichend dicht. Erste Versuche mit einer Nachbehandlung der Beschichtungen im thermischen Plasma zeigen aber bereits, dass über das Anschmelzen der Beschichtungen für weniger als eine Sekunde ein Verglasen der Schicht erreicht werden kann (Abbildung 17.3).

Die für das letzte Projektjahr geplanten Arbeiten konzentrieren sich auf eine Verbesserung des etablierten Umhüllungsverfahrens bezüglich einer hohen Dichtigkeit und Stabilität der Hülle sowie die Formgebung der mikroverkapselten Partikel.

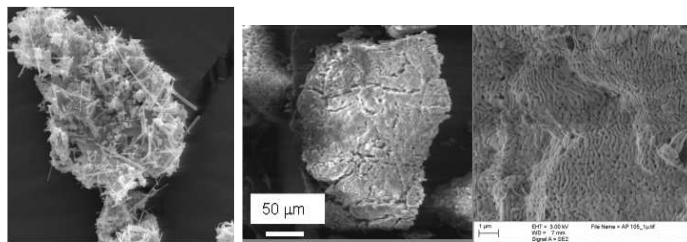


Abbildung 17.2:

Schlecht verkapseltes Salzhydrat, erkennbar an den nicht abgedeckten nadelartigen Salzkrystalliten (links), Oberflächen von anorganisch (Mitte) und Hybridpolymer- (rechts) verkapselten Salzhydraten. Die Hülle ist dicht genug, so dass die eingehüllten Salzkrystallite nicht mehr zu erkennen sind.

## Salz/Kohlenstoff-PCM-Verbundmaterialien

Für die Herstellung von Salz/Kohlenstoff-Verbundmaterialien stehen verschiedene Routen zur Verfügung, wie Verpressen von Pulvermischungen, Compoundieren und Infiltration von Graphitmatrices mit Salzschnmelzen. Die Infiltrationsroute bietet entscheidende Vorteile bezüglich einer hohen Wärmeleitfähigkeit bei gleichzeitig niedrigem Graphitgehalt. Graphitmatrices bestehend aus expandiertem Graphit werden derzeit hauptsächlich zur Herstellung von Flachdichtungen verwendet. In Folge dessen ist der Herstellungsprozess auf diese Anwendungen hin ausgerichtet. Die auf diese Weise produzierten Matrices sind nicht für die Infiltration mit PCM optimiert. Dennoch ist die Infiltration mit einigen PCM, insbesondere Paraffinen, technisch machbar.

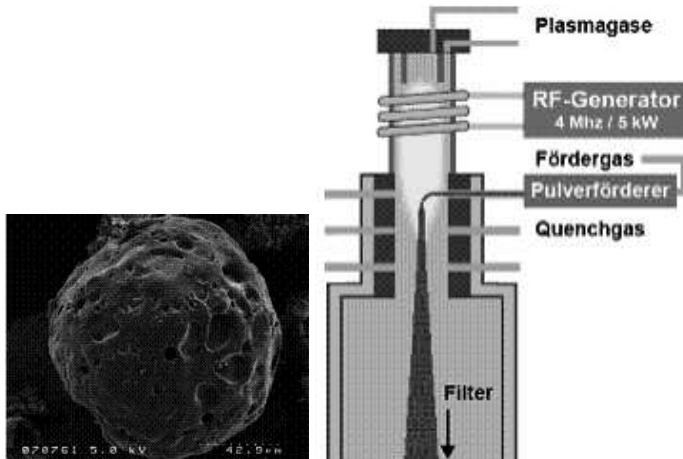


Abbildung 17.3:

Anorganisch mikroverkapseltes Phasenwechselmaterial nach einem ersten Handversuch im thermischen Plasma (links). Dazu lässt man das verkapselte Pulver durch die Plasmazone eines Reaktors (rechts) rieseln. Dabei wird die Oberfläche angeschmolzen und teilweise verglast.

Für andere PCM, insbesondere Salze und Salzhydrate, haben frühere Untersuchungen gezeigt, dass bei der Infiltration dieser Matrices nur unzureichende Füllgrade erreicht werden.

Die im Folgenden vorgestellten Arbeiten fokussieren sich daher auf grundlegende Untersuchungen zum Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffmatrix und der flüssigen Salzschnmelze. Die Zielsetzung ist es, die wesentlichen Mechanismen zur Herstellung thermisch hochleitfähiger, anorganischer PCM/Graphit-Verbundmaterialien zu klären, so dass stabile Verbundmaterialien realisiert werden können.

Durch Variation des expandierten Graphits als Ausgangsmaterial und des Herstellungsprozesses der Verbundmaterialien wurden die Mikrostruktur und die aktive Oberfläche gezielt beeinflusst. Insgesamt wurden bisher 42 Verbundmaterialien mit unterschiedlichen Parametern mittels Vakuum-Druck-Imprägnierung hergestellt. Hierbei zeigte sich, dass die Dichte der zu infiltrierenden Probe und der Imprägnierdruck die wesentlichen Parameter für die Infiltration sind, während z. B.

die Imprägnierdauer nur einen geringen Einfluss auf die PCM-Aufnahme der untersuchten Proben hatte. Dies gilt gleichermaßen für die verwendeten Salze und Salzhydrate.

Als Modellsystem werden zusätzlich amorphe Kohlenstoffe auf Sol-Gel-Basis herangezogen. Diese Materialien sind binderfrei und dennoch mechanisch stabil, da die Kohlenstoffpartikel chemisch zu einem dreidimensionalen offenporigen Netzwerk verknüpft sind. Über die Wahl der Syntheseparameter für die organische Vorstufe können die Morphologie und die Oberflächenfunktionalisierung dieser Matrices systematisch modifiziert werden (Porengröße von wenigen Nanometern bis einigen Mikrometern). Untersuchungen zu Wechselwirkungen zwischen Kohlenstoffmatrix und der flüssigen Salzschnmelze sollen genutzt werden, um Probleme, die sich bisher bei der Infiltration von Graphitmatrices ergeben, anhand dieses Modellsystems zu verstehen und zu lösen. Detaillierte grundlegende Untersuchungen an diesen Systemen ergaben, dass neben den erwarteten Einflussfaktoren, wie den chemischen Eigenschaften der inneren Oberflächen und der Größe der zu füllenden Poren, auch die Rauigkeit der Oberfläche auf einer Längenskala von nur wenigen Nanometern ein entscheidender Parameter für das Infiltrationsverhalten poröser Materialien ist.

Die entwickelten Verbundmaterialien, bestehend aus Graphit oder Kohlenstoff, werden hinsichtlich ihrer thermophysikalischen Eigenschaften charakterisiert. Die Untersuchungen umfassen die Ermittlung der Benetzungseigenschaften von Flüssigsalz der unterschiedlichen Graphitmatrices, die Bestimmung der wesentlichen Materialkenngrößen, das Verhalten beim Phasenwechsel und die Änderung von Struktur und Eigenschaften in Abhängigkeit thermischer Belastung. Eine wesentliche Aufgabe ist die Klärung der Wärmetransportmechanismen im Verbundmaterial und die Ermittlung des Einflusses der unterschiedlichen Matrixmaterialien und Herstellungsparameter auf das thermische Verhalten.

Die bisherigen Arbeiten fokussierten sich neben der Charakterisierung der Verbundmaterialien auch auf Einzelmateriale, da Literaturdaten nur in unzureichendem Maße zur Verfügung standen. Insbesondere wurde die Wärmeleitfähigkeit der Graphitmatrix in Abhängigkeit von der Dichte, Temperatur und Orientierung experimentell ermittelt und mit Werten der Verbundmaterialien verglichen. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Graphitmatrixstruktur durch den Infiltrationsprozess weitgehend erhalten bleibt und die Wärmeleitfähigkeit von

der Graphitmatrix dominiert wird. Für nitratbasierte Verbundmaterialien wurden einige orientierende thermische Zyklenversuche durchgeführt. Diese Versuche zeigten einen wesentlichen Austritt von Salz aus dem Verbundmaterial (Entmischung). Als wesentliche Parameter, die diese Entmischung beeinflussen, wurden die Salzqualität und die Restporosität des Verbundmaterials identifiziert.

Basierend auf den experimentellen Ergebnissen (insbesondere der Wärmeleitfähigkeit), wird ein physikalisches Modell entwickelt, das den Mechanismus des internen Wärmetransports im jeweiligen Verbundmaterial beschreiben kann. In diesem Modell werden Aspekte wie der Phasenwechsel und die Unterkühlung des Salzes sowie Mikrostrukturparameter des Verbundmaterials berücksichtigt. Bisherige Arbeiten haben gezeigt, dass eine Homogenisierung der Salz- und Graphitphase zu einer Phase mit effektiven Eigenschaften sinnvoll sein kann. Allerdings kann diese Homogenisierung nur unter bestimmten Randbedingungen erfolgen. Gegenstand der momentanen Untersuchungen sind Fragestellung zur Verletzung dieser Randbedingungen und der Vergleich von homogenisierten und zweiphasigen Systemen.

Tritt in einem Latentwärmespeicher Unterkühlung auf, so ist die Enthalpie des Materials nicht mehr eine eindeutige Funktion der Temperatur, wie in den zurzeit existierenden Simulationsmethoden vorausgesetzt, sondern ist zusätzlich von der Phase des Materials abhängig. Auf der Basis der Finite-Differenzen-Methode wurde ein Algorithmus zur Berücksichtigung der Unterkühlung entwickelt. Der Übergang vom metastabilen unterkühlten in den stabilen festen Zustand wird unter Berücksichtigung der temperaturabhängigen Kristallisationsgeschwindigkeit modelliert. Dadurch können die prinzipiellen Effekte, die bei Unterkühlung auftreten, abgebildet werden: Kristallisationsauslösung durch Selbstnukleation, Ausbreitung der Phasenfront durch Kristallwachstum, Verschwinden des Plateaus bei starker Unterkühlung, erniedrigte Plateautemperatur bei langsamer Kristallisation. Eine Methode zur experimentellen Bestimmung der Kristallisationsgeschwindigkeit wurde identifiziert und angewandt. Das quantitative Ergebnis der Simulation wurde experimentell verifiziert.

## Kristallisationsvorgänge und Keimbildner

Für das Auslösen der Kristallisation des PCM ist der Schritt der Keimbildung notwendig. Man geht davon aus, dass in einem wachstumsfähigen Kristallkeim eine Aggregation von Kristallbausteinen vorliegt, welche der Struktur des Kristalls nahe kommt. Die Aggregation der Kristallbaueinheiten zu größeren Einheiten in einer unterkühlten Schmelze ist ein stochastischer, mit der Anzahl von "Zusammenstößen" korrelierter Prozess. Die Wahrscheinlichkeit einer Keimbildung kann man mit chemischen (A) und mehr physikalischen (B, C) Techniken erhöhen,

- A) durch den Einsatz strukturdirigierender Oberflächen (Epitaxie, Template = chemische Auslösung der Kristallisation),
- B) durch Vergrößerung der thermodynamischen Triebkraft (Schmelzpunkterhöhung bei hohem Druck) und
- C) durch Erhöhung der Stoßfrequenz (hochfrequente Schwingungen, Stoßwellen).

Alle drei Strategien werden in diesem Projektbereich verfolgt.

### Chemische Auslösung der Kristallisation

Strukturdirigierende Wirkung und damit Förderung der Keimbildung tritt ein, wenn der unterkühlten Schmelze eine Oberfläche angeboten wird, die zumindest Bezirke mit chemisch-struktureller Ähnlichkeit zur Struktur des Salzhydrates (Epitaxiebeziehung) aufweist. Diese chemisch-strukturelle Ähnlichkeit kann prinzipiell von Oberflächen kristalliner Stoffe oder von Oberflächen von Polymeren oder Gläsern mit bestimmten molekularen Mustern ausgehen. In diesem Projektteil werden einerseits Grundlagen für eine systematische Suche nach kristallinen Keimbildnern aus Kristallstrukturdaten (**KebKrisDat**) geschaffen und andererseits Synthesetechniken des "molekularen Imprintings" zur molekularen Abbildung von Kristalloberflächen (**KrisMolPrint**) auf Polymeren (Template) erprobt.

In **KebKrisDat** werden Computeralgorithmen entwickelt, die eine systematische Durchforstung der existierenden Kristallstrukturdatenbanken nach kristall-chemisch ähnlichen Oberflächen erlauben. Damit

wird erstmals der Fundus von ca. 500 000 bekannten Kristallstrukturen für die systematische Suche nach keimbildenden Substanzen und damit der systematischen Rezepturentwicklung für PCM nutzbar gemacht. Hierzu wurde bisher ein Programm ATBEL entwickelt, das aus den Kristallstrukturdaten zunächst die Wachstumsflächen prognostiziert und daraus eine Datenbasis von bis zu einer Million Oberflächenstrukturen erstellt. In einem nächsten Schritt kann der Nutzer mit einem Programm EPITAX in dieser Menge von Oberflächenstrukturen gezielt nach geometrischen Mustern des Zielkristalls suchen. Für relativ einfache Muster konnte die Leistungsfähigkeit des Programms nachgewiesen werden. Gegenwärtig werden die Algorithmen durch Routinen ergänzt, die die Suchergebnisse durch vom Nutzer beeinflussbare chemische Ähnlichkeitskriterien klassifizieren. Im Ergebnis solcher Suchläufe erhält der Anwender eine Liste von Substanzen geordnet nach kristallografischer und chemischer Ähnlichkeit zu den Flächen des für die Wärmespeicherung relevanten Salzhydrates. Gegenwärtig werden mit diesen Programmen aus der Literatur bekannte, aber oft unzuverlässig wirkende Keimbildner auf Ähnlichkeiten ihrer Oberflächen mit den zu kristallisierenden Salzhydraten hin untersucht. Anschließend werden neue Vorschläge für Keimbildner wichtiger PCM unterbreitet und experimentell getestet.

Die Festlegung eines Suchmusters für die chemische Ähnlichkeit von Kristalloberflächen ist teilweise durch die subjektive chemische Erfahrung des Anwenders beeinflusst. Auch werden komplexere Muster allein durch visuelle Einschätzungen durch den Betrachter schwer oder nicht erkannt. Im Rahmen des Statusseminars der BMBF-Förderinitiative "Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung" ergab sich ein neuer, im Wesentlichen im Bereich der Biologie und Biochemie angesiedelter Ansatz zur schnellen Mustersuche, der nun zusätzlich zusammen mit dem Institut für Mustererkennung und Bildverarbeitung der Universität Freiburg verfolgt wird.

Mit **KrisMolPrint** wird das "molekulare Imprinting", wie es für die Entwicklung von chemischen und biochemischen Sensoren eingesetzt wird, in modifizierter Form auf die Abbildung von Kristalloberflächen in funktionalen Polymeren übertragen. Das Grundprinzip besteht darin, zunächst ein stark polares Monomer (z. B. ungesättigte Carbonsäure) auf der Oberfläche des Salzhydrates so zu adsorbieren, dass die funktionellen Gruppen das Ionenmuster des Salzes abbilden. Anschlie-

ßend wird bei möglichst tiefer Temperatur unter UV-Bestrahlung und Zusatz eines Vernetzers dieses Muster durch Polymerisation verfestigt. Für den Test der keimbildenden Wirkung wird das Polymer in mehreren Zyklen der jeweiligen Salzhydratschmelze ausgesetzt und die Erstarrungstemperatur bestimmt. Sowohl in der Stoffauswahl als auch den Versuchsparametern (Temperatur, Feuchte, adsorbierte Mengen, Monomer-/Vernetzerverhältnis) ergibt sich eine große Variationsbreite. Im Rahmen von KrisMolPrint wurde hierfür eine Präparations- und Testtechnik entwickelt, die die Untersuchung einer relativ großen Anzahl von Proben erlaubt. Bei der Polymerisation von Acrylsäure mit steifen Vernetzermolekülen wurden erste Hinweise auf keimbildende Wirkungen erhalten, die allerdings nach mehreren thermischen Heiz-Kühl-Zyklen verloren gehen. Die gegenwärtigen Arbeiten konzentrieren sich daher auf die Stabilisierung der im Polymer eingepprägten Strukturen.

### Physikalische Auslösung der Kristallisation

Erstmalig wurden unter Anwendung statischer Drucke bis 8 kbar die Druckabhängigkeit der Keimbildungstemperaturen für drei wichtige PCM experimentell bestimmt. Als PCM wurden Natriumacetat-trihydrat,  $\text{NaCH}_3\text{COO} \bullet 3\text{H}_2\text{O}$  (Fp.:  $58^\circ\text{C}$ ), Calciumchlorid-hexahydrat,  $\text{CaCl}_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O}$  (Fp.:  $29^\circ\text{C}$ ) und Kaliumfluorid-tetrahydrat,  $\text{KF} \bullet 4\text{H}_2\text{O}$  (Fp.:  $18^\circ\text{C}$ ), ausgewählt. Ohne Keimbildner kristallisieren diese Hydrate aus ihren Schmelzen praktisch nicht. Für die ersten beiden Kandidaten konnte gezeigt werden, dass mit steigendem Druck die Keimbildungstemperatur parallel mit der Schmelztemperatur ansteigt. Im Falle des  $\text{NaCH}_3\text{COO} \bullet 3\text{H}_2\text{O}$  erreicht die Keimbildungstemperatur bei 10 kbar die Schmelztemperatur von  $58^\circ\text{C}$  unter Normaldruck. Gelänge es, lokal kurzzeitig einen solchen Druck aufzubauen, z. B. durch piezoelektrische Effekte oder unter Druck stehende Mikroverkapselungen, würde das Material scheinbar makroskopisch ohne Unterkühlung kristallisieren (Vergrößerung der thermodynamischen Triebkraft). Für  $\text{KF} \bullet 4\text{H}_2\text{O}$  wurde ein gänzlich anderes Hochdruckverhalten gefunden, das noch einer genaueren theoretischen Deutung bedarf. Sicherlich spielt für dieses Material die weitgehende strukturelle Integration der Fluoridionen in das H-Brücken-Netzwerk des Hydratwassers eine entscheidende Rolle.

Die Auswirkungen dynamischer Druckeffekte auf die Keimbildung werden mit Ultraschall und Stoßwellen in Salzhydratschmelzen untersucht. In der Literatur gibt es gelegentlich Hinweise, dass durch Ultraschall verursachte Kavitationseffekte die Keimbildung fördern. Weder sind solche Effekte bisher theoretisch hinsichtlich der Keimbildung vorhersagbar, noch sind sie experimentell eindeutig belegt. Eine besondere Schwierigkeit der experimentellen Untersuchungen mit Ultraschall besteht darin, alle sekundären Effekte des Ultraschalls auszuschließen, die auf Keimbildungsprozesse Einfluss haben können. Dazu zählen die Wirkung der Sonotrodenwand auf die Schmelzen, die Ablösung von Partikeln von der Sonotrode und die Wirkung auf gelöste Gase.

Für reines Wasser und Leitungswasser konnte bisher eine keimbildende Wirkung durch Ultraschall belegt werden. Für die in den statischen Druckversuchen verwendeten Salzhydratschmelzen war bisher eine keimbildende Wirkung nicht nachweisbar, obwohl eindeutig Kavitation beobachtet werden konnte. In weiterführenden Experimenten wird das Material der Sonotrode variiert und später Stoßwellen einbezogen. Mit den Ergebnissen werden theoretische Vorstellungen zur Wirkung von Druck und Kavitation auf die Keimbildung präzisiert und die Möglichkeiten der praktischen Beeinflussbarkeit über diese Wege begründet abgesteckt.

## **Zusammenfassung und Ausblick**

Das Projekt zeitigt in allen Themenbereichen gute Fortschritte und Ergebnisse. Die im Rahmen dieses Projekts erarbeiteten Ergebnisse bilden die wissenschaftliche Grundlage, um in anwendungsbezogenen Forschungs- und Entwicklungsvorhaben eine zielgerichtete Umsetzung hin zu kostengünstigen und hocheffizienten Wärmespeichern voranzutreiben. Die Netzwerkpartner arbeiten dabei in den Bereichen Physik, Chemie und Materialwissenschaften. Im Rahmen der Netzwerkkoordination wurde eine internetbasierte Informationsplattform ([www.lwsnet.info](http://www.lwsnet.info)) aufgebaut. Auf allgemein zugänglichen Seiten wird über Projekthinhalte informiert.

Im Oktober 2006 fand bei der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung in Berlin ein erster Projektworkshop statt, zu dem externe Fachleute über LWSNet-Themen berichteten. Dabei war es Ziel, über das Forschungsnetzwerk und seine Forschungsschwerpunkte zu

informieren. Die Experten hatten zudem die Gelegenheit, den Teilnehmern ihre Erfahrungen und Lösungsansätze mitzuteilen und zu diskutieren. Themenschwerpunkte waren beispielsweise Methoden zur Erkennung, Klassifikation und Suche von 3D-Strukturen, die bei der Suche nach Keimbildnern zur sicheren Auslösung der Kristallisation angewandt werden könnten. Einen weiteren Schwerpunkt bildete ein Vortragskomplex zur Realisierung von Mikroverkapselung von PCM zur Erhöhung des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses und damit verbesserten Wärmetransporteigenschaften. So konnte eine Vielzahl von neuen Ideen und Impulsen in das LWSNet gegeben werden, so dass sich bei einer Reihe von Kontakten ein weitergehender Informationsaustausch bzw. Zusammenarbeit ergaben. Schließlich ist für Anfang 2008 ein zweiter Projektworkshop geplant.

## Literatur

FVS Forschungsverbund Sonnenenergie (2001), Workshop Wärmespeicherung, Hrsg. B. Milow (DLR), G. Stadermann (FVS), 28.-29.05.2001, Köln.

H. Mehling et al. (2004), Sachbericht zum Leitprojekt "Innovative PCM-Technologie" im Themenfeld "Energieerzeugung und -speicherung für den dezentralen und mobilen Einsatz", Förderkennzeichen 0327303, ZAE Bayern.

C. Rudolph (2002), Entwicklung einer Methode zur Suche nach Kristallisationsinitiatoren für Salzhydratschmelzen mittels High-Throughput-Screening. Dissertation, Fakultät für Chemie und Physik, Technische Universität Bergakademie Freiberg.



## **18 BioH<sub>2</sub>: Grundlagen für einen biotechnologischen und biomimetischen Ansatz der Wasserstoffproduktion**

Matthias Rögner, Lehrstuhl für Biochemie der Pflanzen, Ruhr-Universität Bochum

### **Zielsetzung**

Wasserstoff gilt als umweltneutraler, vielversprechender Energieträger der Zukunft in der "Nach-Öl-Ära". Während jedoch die technischen Voraussetzungen für seine Nutzung schon sehr weit gediehen sind, ist seine Gewinnung weiterhin problematisch: Entweder ist sie mit einem geringen Wirkungsgrad verbunden (photovoltaische Anlagen) oder sie ist umweltproblematisch (Freisetzung von CO<sub>2</sub>). Unser Projekt hat das Ziel, im ersten Stadium ein biomimetisches Modell zu erzeugen und zu testen, mit welchem dem Wasser Elektronen entzogen und zur Biowasserstoffproduktion verwendet werden. Dieses System hat den Vorteil, dass es zyklisch (d. h. regenerativ) und umweltverträglich ist, indem bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff - z. B. in einer Brennstoffzelle - neben der erzeugten Energie als einziges Abfallprodukt Wasser, d. h. die Ausgangsverbindung, entsteht. Realisiert wird dies durch die Kombination zweier natürlicher Prozesse, die mit wesentlich höherer Effizienz als vergleichbare technische Prozesse ablaufen: Dem Prozess der Photosynthese, wie er in allen grünen Pflanzen stattfindet, und dem Prozess der Wasserstoffproduktion durch das Enzym Hydrogenase, wie er in ausgewählten Bakterien und einigen Mikroalgen realisiert ist. Da beide Systeme aus diversen Gründen im Laufe der Evolution nie mit hoher Effizienz in einem einzigen Organismus kombiniert wurden, müssen wir diese Kopplung künstlich herbeiführen:

- A Kurzfristig wollen wir die geeignetsten Komponenten aus verschiedenen Organismen isolieren und in einer Art Baukastensystem auf Elektrodenoberflächen immobilisieren. Durch effiziente

Vernetzung dieser Komponenten kann dann ihre lichtgetriebene Wasserstoffproduktion optimiert werden.

- B Mittelfristig soll mit Hilfe der aus diesem Modellsystem gewonnenen Erkenntnisse ein natürliches System designed werden, bei welchem in einem sich selbst replizierenden einfachen Organismus, z. B. einem Cyanobakterium, die Photosynthese direkt mit der Wasserstoffproduktion durch eine modifizierte Hydrogenase verknüpft wird. Auf diese Weise könnte in einem geschlossenen Fermentersystem nur mit Solarenergie und wenigen Nährstoffen reiner Biowasserstoff (d. h. ohne störende Fremdgas wie bei der technischen Produktion) erzeugt werden. Gleichzeitig dient die erzeugte Biomasse als CO<sub>2</sub>-Falle und kann außerdem ebenfalls energiebringend verbrannt werden, d. h. es handelt sich um ein komplett regeneratives, umweltverträgliches System zur Wasserstoffherzeugung.

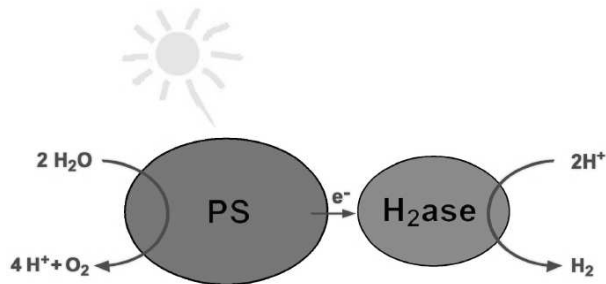


Abbildung 18.1:

Kooplung der natürlichen Prozesse der Photosynthese (PS) und der Wasserstoffherzeugung durch das Enzym Hydrogenase (H<sub>2</sub>ase): Wasserstoffherzeugung durch Wasserspaltung

## Ausgangssituation

Obwohl die Abschätzung der Kosten für die Biowasserstoffproduktion große Unsicherheitsfaktoren enthält, ist unbestritten, dass sie noch

deutlich über den konkurrierenden technischen Methoden (Erdgasreformierung, Elektrolyse, Biomassevergasung etc.) liegt. Ein weiteres zentrales Problem ist insbesondere die hohe Sauerstoffempfindlichkeit gerade der effektivsten Hydrogenasen, die überwunden werden muss, um den Prozess der Photosynthese, bei dem Sauerstoff zwangsläufig durch Wasserspaltung entsteht, mit der Hydrogenasereaktion koppeln zu können.

## Realisierung/Strategien

Zur Realisierung des modifizierten natürlichen Systems wird ein einfacher, sich selbst reproduzierender phototropher Organismus verwendet, z. B. ein Cyanobakterium (Blaualge). In diesen Organismus soll die genetische Information für eine leistungsfähige Hydrogenase transferiert werden, welche die von ihr benötigten Elektronen aus der Photosynthese (genaugenommen von Photosystem 1, PS1) erhält.

Dieser Organismus, das Cyanobakterium *Synechocystis* 6803, befindet sich bei uns in Kultur und wurde bereits bezüglich Antennengröße (Reduzierung für höheren Lichteintrag) und Photosystem-2-Gehalt (Verdopplung zur Erzielung von mehr Elektronen für die Wasserstoffproduktion) optimiert. Die Erzeugung einer sauerstofftoleranten Hydrogenase ist in der AG Happe in Bearbeitung; allerdings ist dies ein Langzeitprojekt.

Das semi-artifizielle System besteht aus dem Wasserspaltungsmodul (linkes Modul, welches Sauerstoff entwickelt) und dem Wasserstoff-Produktionsmodul (rechtes Modul, welches sauerstofffrei ist); in beiden sind die zentralen isolierten Protein-Komponenten auf Gold-Elektroden immobilisiert. Beide Module sind leitend miteinander verbunden.

## Wasserspaltungsmodul

Im Wasserspaltungsmodul wird versucht, PS2 gegen Licht- u. a. Stress zu stabilisieren. Hierfür wurden Mutanten entwickelt, welche stabilere Kopien derjenigen Untereinheit (D1) enthalten, welche am häufigsten beschädigt und ausgetauscht wird. Außerdem wurde PS2 mit einem Histidin-tag versehen, welcher die orientierte Anheftung an speziell modifizierte Goldoberflächen erlaubt. Mit diesem immobilisierten PS2

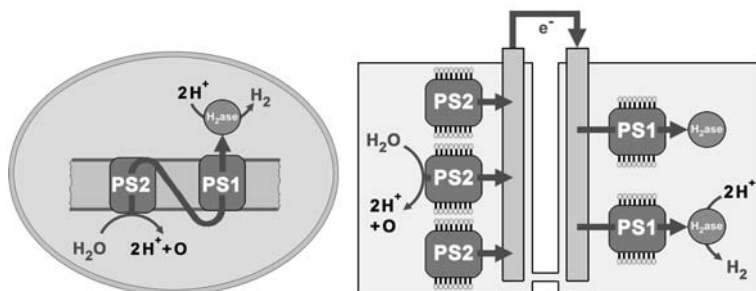


Abbildung 18.2:

Modell eines *in-vivo*-Systems, in welchem Photosynthese (PS2 = Photosystem 2, PS1 = Photosystem 1) und H<sub>2</sub>-Produktion (H<sub>2</sub>-ase = Hydrogenase) gekoppelt sind (links), biomimetisches (semi-artifizielles) System zur H<sub>2</sub>-Produktion (rechts)

und optimierten Elektronencarriern konnten bei Belichtung die höchsten bisher gemessenen Photostromdichten erzielt und publiziert werden. Diese konnten durch Verwendung modifizierter Polypyrrole nochmals deutlich erhöht und in ihrer Lebensdauer gesteigert werden (AG Rögner).

Weitere Verbesserungen sind durch die gezielte Analyse der molekularen Vorgänge am Photosystem 2 möglich. Hierfür sind insbesondere die hochauflösenden Fluoreszenzuntersuchungen am isolierten und am immobilisierten PS2 aufschlussreich, die in enger Kooperation von AG Rögner mit AG Dau durchgeführt wurden und zur Charakterisierung der Akzeptorseite von Wildtyp und Mutanten sehr erfolgversprechend erscheinen – nicht zuletzt deshalb, weil diese Stelle einen "Bottleneck" des Elektronentransfers im gesamten semi-artifiziellen System darstellt.

## H<sub>2</sub>-Produktionsmodul

Für dieses Modul konnte gezeigt werden, dass auf Gold-Elektroden immobilisiertes Photosystem 1 (PS1) bei Belichtung – analog zum PS2 – Photoströme erzeugt, welche dieselbe Wellenlängenabhängigkeit zeigen wie das Chlorophyllspektrum. Außerdem konnten von den verschiedenen Arbeitsgruppen Hydrogenasen aus verschiedenen Orga-

nismen isoliert und charakterisiert werden, welche in ihrer Gesamtheit Eigenschaften besitzen, wie sie für dieses Modul erforderlich sind. Insbesondere konnte die Hydrogenase vom Bakterium *Ralstonia eutropha*, welche sauerstofftolerant ist, über verschiedene Untereinheiten mit dem PS1 direkt fusioniert werden, was die Elektronenübertragung zwischen beiden Systemen deutlich beschleunigen und intensivieren sollte (AG Friedrich). Außerdem wurde von der AG Friedrich die Hydrogenase mit der bisher höchsten Sauerstofftoleranz (20 % O<sub>2</sub>) elektrochemisch charakterisiert. Das PS1-Fusionsprotein mit der *Ralstonia*-Hydrogenase, von welcher außerdem alle Hilfskomponenten für ihren "Zusammenbau" bekannt sind, soll demnächst ins natürliche System integriert werden (AG Friedrich).

Eine weitere wichtige Voraussetzung zur Charakterisierung und letztendlich Verbesserung der Hydrogenase ist die Erzeugung großer Mengen. Diese Überproduktion gelang für die hochaktive Fe-Fe-Hydrogenase von *Chlamydomonas reinhardtii* in einem anderen Bakterium zum ersten Mal in nennenswerten Mengen (1 mg Protein/L Kultur; Steigerung um den Faktor 50!) und stellt einen Meilenstein für den Fortgang des Projektes dar (AG Happe). Die nun verfügbare Menge ermöglichte bereits eine erste Charakterisierung des aktiven Zentrums über EPR-Spektroskopie (AG Happe mit AG Lubitz) sowie eine Bestimmung der Redoxpotentiale und der Immobilisierbarkeit (AG Happe mit AG Heberle). Für die Verwendung im semi-artifiziellen System ist ferner die Optimierung der Immobilisierung natürlicher und künstlicher Elektronenmediatoren sowie deren spektroskopische und elektrochemische Charakterisierung wichtig (AG Heberle mit AG Happe und AG Rögner).

Bemerkenswert ist ferner die Entdeckung und Charakterisierung einer völlig neuen H<sub>2</sub>ase vom Fe-Typ, welche ebenfalls sauerstofftolerant ist und als "Blaupause" für die Entwicklung sauerstofftoleranter Fe-Fe-Hydrogenasen (welche noch wesentlich aktiver sind) dienen soll (AG Thauer/Shima). Erstmals konnte von dieser "neuen" Hydrogenase die Kristallstruktur bis zu einer Auflösung von 2,1 Angstrom ermittelt werden (AG Thauer/Shima). Auch die Isolierung und spektroskopische Charakterisierung der Ni-Fe-Hydrogenase von *Desulfovibrio vulgaris* (AG Lubitz) hat große Fortschritte gemacht, insbesondere da die Kristallisation gezielt präparierter Zustände jetzt möglich ist. Damit stehen für das Modul Vertreter aller 3 Hydrogenasetypen zur Verfügung und können im semi-artifiziellen System auf ihre Tauglichkeit hin getestet werden.

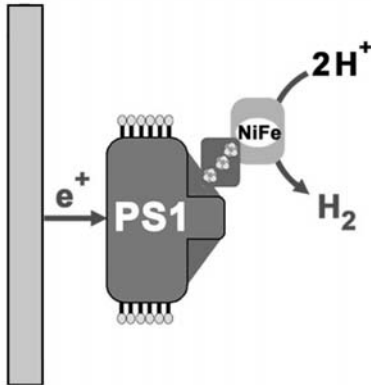


Abbildung 18.3:  
Immobilisiertes Photosystem 1  
mit fusionierter Hydrogenase  
zur Realisierung eines effizien-  
ten Elektronentransfers für die  
Wasserstoffproduktion

## Fermentermodul

Die Hauptaufgabe besteht darin, einen kostengünstigen und umweltverträglichen Fermenter zu entwickeln, der chemisch sterilisiert werden kann und sehr hohe Zelldichten erzielt. Neben einer gezielten Veränderung der Zellen (Antennenminimierung etc.) muss hierfür auch der Lichteintrag optimiert werden, wofür Flachbettfermenter optimal sind. Durch Verwendung einer Mutante mit deutlich geringerer Antennengröße konnte die Zelldichte deutlich erhöht und die Wachstumszeit verkürzt werden (AG Rögner). Gleichzeitig wurde mit der Fa. KSD (Hattingen) ein neuer modularer Photobiofermenter entwickelt, dessen Produktionskosten weniger als 10 % der bisher verwendeten Systeme betragen (AG Rögner/AG Wagner). Die Evaluierung des Reaktor Designs sowie der neuen Reaktormaterialien bezügl. Verringerung der Material-, Energie- und Kostenaufwendungen wird dabei parallel mit der AG Wagner durchgeführt. Hierzu gehört auch die erstmals durchgeführte chemische Sterilisation, welche die Sterilisation im Autoklaven ganz ersetzen soll. Zusammengenommen sind dies erste wichtige Schritte zur Kostenminimierung und Leistungssteigerung dieses Systems. Die Effektivität des Systems kann weiter durch Verwendung geeigneter Kontrollsysteme und Automatisierung erhöht werden; dies wurde durch die Einbeziehung der Biotech-Software "Labview" erreicht, welche für unser System adaptiert wurde (AG Rögner).

## Systemdesign/Vernetzung

Im Folgenden müssen die einzelnen Module optimal miteinander vernetzt und auf ihre Tauglichkeit im natürlichen System getestet werden. Im semi-artifiziellen System kommt dabei der Entwicklung künstlicher Redoxmediatoren eine besondere Bedeutung zu (AG Berkessel), im natürlichen System der effizienten Ankopplung der Hydrogenase an PS1 mittels natürlicher Redoxmediatoren oder durch Fusion (AG Friedrich). In der AG Berkessel wurden bereits komplett synthetische Hydrogenasemodelle sowie spezielle Viologene für die Verankerung an Elektrodenoberflächen entwickelt. Die erfolgreiche Optimierung des semi-artifiziellen Systems wird wesentlich von solchen Hybridkonstruktionen aus natürlichen und artifiziellen Komponenten abhängen.

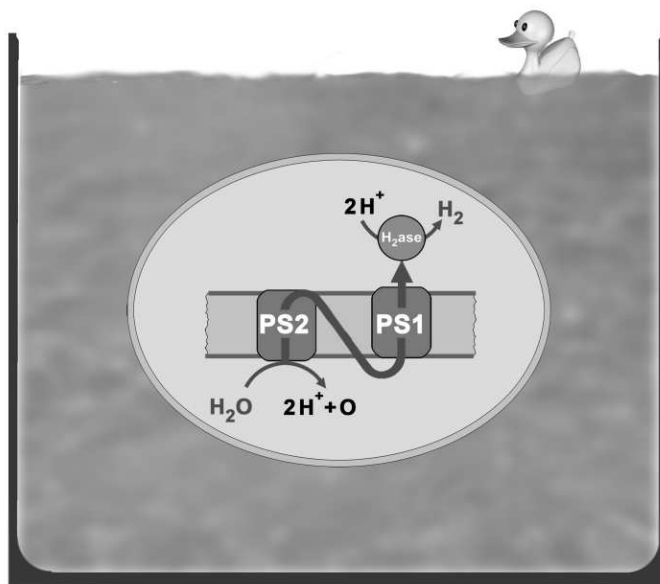


Abbildung 18.4:

System aus Fermentermodul und manipulierter Cyanobakterienzelle, welche zur Wasserstoffproduktion mit Hilfe der Photosynthese befähigt ist



# **19 REnKnow.Net: Renewable Energies Knowledge-Transfer Network**

## **Einleitung**

Seit Dezember 2005 ist das Institut für Solare Energieversorgungstechnik e.V. (ISET) im Rahmen der Förderinitiative "Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung" mit Aufbau und Betrieb der Internetplattform REnKnow.Net befasst. REnKnow.Net hat eine stark internationale Ausrichtung und steht dem weltweiten Wissenstransfer im Bereich der erneuerbaren Energien und der dezentralen Energieerzeugung zur Verfügung. Aufgrund dieser Internationalität enthält REnKnow.Net daher zumeist englischsprachige Materialien. Neben Dokumenten verwaltet REnKnow.Net auch Mess- und Simulationsdaten sowie Werkzeuge zur Auswertung und Visualisierung von Daten.

Besonderes Kennzeichen ist die Qualitätssicherung der bereitgestellten Materialien durch einen wissenschaftlichen Begutachtungsprozess. Das Peer-Review-Verfahren vergibt den über REnKnow.Net zur Verfügung gestellten Materialien ein Qualitätssiegel, um eine wissenschaftlich fundierte Ergebnisdarstellung zu bescheinigen.

REnKnow.Net unterstützt im internationalen Zusammenhang die Hochschullehre (durch Ausbildungsmaterialien, Vorlesungsskripte), die Forschung und Entwicklung (durch begutachtete Materialien, Mess- und Simulationsdaten), die Industrie (durch Bereitstellung von aktuellen Forschungsergebnissen) und den internationalen Wissenstransfer (öffentlich zugängliche qualifizierte Materialien).

Die Aufgabenstellung umfasst daher zum einen den Aufbau und Betrieb eines Datenbank- und eines Web-Servers, um die datentechnische Infrastruktur des Netzwerks bereitzustellen. Zum anderen ist die Initiierung der internationalen Netzwerke zu leisten, damit die REnKnow.Net-Datenbank in der Fachöffentlichkeit bekannt wird, durch Einträge, Abfragen und Kommunikation genutzt wird und damit hinsichtlich der Nutzung zum "Selbstläufer" wird.

Im Laufe des ersten Projektjahres wurde im Austausch mit den Partnerinstituten der Europäischen Akademie für Windenergie (EAWF) sowie des Forschungsverbundes Sonnenenergie das Peer-Review-Komitee strukturiert.

## **Aktueller Stand der Website [www.renknow.net](http://www.renknow.net)**

Im ersten Projektjahr wurden die Aufbauarbeiten für den Betrieb des REnKnow.Net-Web-Servers und -Datenservers abgeschlossen. Es stehen folgende Funktionalitäten zur Verfügung:

- Freie Objekt-Suche und Objekt-Download
- Nutzer-Registrierung und geschützter Login
- Upload von Objekten
- Rubriken "Top Authors"/"Top Downloads"
- Objekt-Informationen inklusive Metadaten und Review-Status
- Suchfunktionen

Die Eingangsseite der Website wird in deutscher, englischer und spanischer Sprache präsentiert. Weitere Sprachen werden entsprechend den Anforderungen der international entstehenden Netzwerk-knoten folgen.

## **"Frequently Asked Questions" – Häufig gestellte Fragen**

Bereits während der Entwicklungsphase wurde das REnKnow.Net-Projekt in einer Reihe von Veranstaltungen und Messeständen der Fachöffentlichkeit vorgestellt. Beispielhaft seien hier die Europäische Windenergiekonferenz EWEK 2006 und die Jahrestagung des Forschungsverbundes Sonnenenergie im September 2006 genannt. Eine Reihe grundlegender Fragen zu REnKnow.Net und die zugehörigen Erklärungen sind im Folgenden - entsprechend der öffentlichen Darstellung auf der Website - als "Frequently Asked Questions" dokumentiert.

**Warum werden die Datenbankeinträge als "Objekte" bezeichnet?**

Bei den Einträgen in die Datenbank handelt es sich nicht nur um Dokumente. Sie beinhaltet auch einzelne Folien, Grafiken, Videos, Multimedia-Animationen, Messreihen und viele andere Bestandteile. Um den vielfältigen Inhalt der Datenbank zu beschreiben, wird der allgemeine Begriff "Objekte" verwendet.

**Sind alle REnKnow.Net-Objekte öffentlich und kostenlos zugänglich?**

Ja. Alle Objekte stehen kostenlos und zur allgemeinen Verwendung auf REnKnow.Net zum Herunterladen bereit. In bestimmten Fällen befinden sich Links zu externen Dokumenten auf REnKnow.Net, die unter den Bedingungen des externen Webseitenanbieters heruntergeladen werden können.

**Warum ist eine Registrierung in REnKnow.Net nötig?**

Als registrierter Nutzer steht Ihnen der erweiterte Funktionsumfang von REnKnow.Net zur Verfügung: Sie können die "Erweiterte Suche" verwenden, um genauere und bessere Suchergebnisse zu erzielen. Weiter haben Sie nach erfolgter Registrierung die Möglichkeit, Objekte in der Datenbank zu kommentieren. Darüber hinaus steht Ihnen die Upload-Funktion zur Verfügung, mit der Sie Objekte in REnKnow.Net hochladen und veröffentlichen können. Dazu ist eine Registrierung nötig, damit Sie als Autor erscheinen und identifiziert werden können.

**Ist der Peer-Review-Prozess identisch mit dem Peer Review von Fachmagazinen?**

Nein. Ein Hauptkriterium für Konferenzbeiträge und Artikel in Fachmagazinen ist die "Originalität". Der Fokus in REnKnow.Net liegt auf anderen Kriterien: Die Objekte müssen Stand der Technik sein, einen korrekten und stimmigen Inhalt aufweisen und selbsterklärend sein. Ein klares Unterscheidungsmerkmal zu anderen Peer Reviews ist, dass die Beiträge (Objekte) für den Anwender von praktischem Nutzen sind.

### **Was sind die Aufnahmekriterien für Beiträge in REnKnow.Net?**

Die hochgeladenen Objekte müssen den folgenden drei Kriterien entsprechen: 1. Der Inhalt der Objekte gehört zum Themenbereich erneuerbare Energien. 2. Die Objekte sind selbsterklärend, d. h. sie sind ausreichend durch die Metadaten beschrieben. 3. Der Inhalt des Objektes ist Stand der Technik und selbsterklärend.

### **Das REnKnow.Net-Peer-Review-Verfahren**

Die Prüfung aller durch REnKnow.Net verwalteten Materialien stellt eine besondere Herausforderung dar. Es ist offensichtlich, dass die gängige Bezeichnung "Peer Review" hier mehrere Besonderheiten berücksichtigen muss. Besonders deutlich wird dies am Beispiel von Datensätzen, deren Inhalte im Allgemeinen nicht einzeln geprüft werden können. Vielmehr ist hier die Vollständigkeit und Plausibilität der Beschreibung von Datenerfassung und -verarbeitung zu prüfen. Im ersten Projektjahr wurde in Zusammenarbeit mit der Europäischen Akademie für Windenergie die im Folgenden beschriebene Vorgehensweise erarbeitet.

Jedes Objekt wird von zwei unabhängig voneinander agierenden Gutachtern geprüft, die durch sogenannte 'Area Organizer' anhand der von ihnen gewählten Fachthemen bestimmt werden. Eine bereits zuvor erfolgte und nachgewiesene Begutachtung von Materialien kann akzeptiert werden. Diese Art der Begutachtung wird als "External Peer Review" bezeichnet und wird in der Objektbeschreibung auf der Website durch die Bezeichnung "External Peer Review" kenntlich gemacht. Bislang wurden folgende vorgeschaltete Reviews akzeptiert:

- Begutachtete Konferenzbeiträge: "Scientific Stream" der Europäischen Windkonferenz (EWEC),
- Veröffentlichungen unter Herausgeberschaft der International Energy Agency (IEA) und des Forschungsverbundes Sonnenenergie (FVS).

## **Vernetzung und internationale Kooperationen**

Innerhalb des ersten Projektjahres begann REnKnow.Net die Kooperation mit einer Reihe von Initiativen und Institutionen.

### **German-Russian Science Network Environmental Research**

Das Ost-West-Wissenschaftszentrum (OWWZ) an der Universität Kassel hat sich zum Ziel gemacht, ein wissenschaftliches Netzwerk im Bereich der Umweltforschung mit Partnerorganisationen in Russland aufzubauen. Besonders Jungwissenschaftler sind aufgefordert, ihre Beiträge und Vorschläge für eine Kooperation in FuE einzustellen. REnKnow.Net ist für diesen Austausch das Medium der Wahl.

### **Wind Power Research & Training Project @ CWPC**

Das sogenannte 'Wind Power Research & Training Project' ist ein deutsch-chinesisches Kooperationsprojekt im Bereich der Windtechnik. Es stellt eine Dienstleistung für den Windenergiesektor in China mit der Absicht dar, die technischen und beruflichen Fähigkeiten im Bereich der netzgekoppelten Windkraftnutzung zu verbessern und darin vorhandenes Wissen auszubauen.

### **Trainingsaktivitäten im EU-Projekt UpWind**

Das sogenannte 'Wind Energy Information and Education Network' hat das Ziel der weltweiten Verbreiterung des aktuellsten Wissenstandes und der Verteilung von Ausbildungsmaterialien aus dem Bereich Windenergie. REnKnow.Net stellt dazu die technische Plattform bereit.

### **Deutsch-Ägyptisches Wissenschaftsjahr 2007/Egyptian-German Year of Science & Technology 2007**

Im Rahmen dieses Wissenschaftsjahrs werden momentan Programmvorschläge für Veranstaltungen in Deutschland und Ägypten erarbeitet. Hierzu gehört der Workshop 'Quality Assurance of Scientific Work' der Expertengruppe "Renewable Energy" mit folgenden Themen:

- Best practice: Beispiele zur Datenerhebung, Datenverarbeitung und Sicherstellung der Datenqualität,
- ein systematischer Katalog von Mess- und Simulationsdatensätzen (Wind-, Solar- und Bioenergie),
- die Verbesserung der Quantität und Qualität von Beiträgen in Fachzeitschriften und Konferenzen; gemeinsame Anfertigung und Veröffentlichung deutsch-ägyptischer Papers,
- gemeinsame Nutzung von REnKnow.Net.

Die in der Ausarbeitung befindlichen Veranstaltungen sind für den Zeitraum Sommer 2007 vorgeschlagen.

### **IEA Online Bookshop**

Mit dem IEA Bookshop wird eine Kooperation aufgebaut, die es ermöglicht, dass in REnKnow.Net Dokumente und Veröffentlichungen der IEA eingestellt werden. Ebenso ist die gemeinsame Verlinkung geplant. IEA ist sehr daran interessiert, durch REnKnow.Net eine weitere Möglichkeit der Verbreitung ihrer Publikationen zu nutzen. REnKnow.Net wird die IEA jährlich über die Anzahl der Downloads und Aufrufe ihrer Beiträge informieren. Ein "Letter of Agreement" zu dieser Kooperation befindet sich in gemeinsamer Ausarbeitung.

1. **Fusion Theory**  
Proceedings of the Seventh European Fusion Theory Conference  
edited by A. Rogister (1998); X, 306 pages  
ISBN: 978-3-89336-219-6
2. **Radioactive Waste Products 1997**  
Proceedings of the 3rd International Seminar on Radioactive Waste Products  
held in Würzburg (Germany) from 23 to 26 June 1997  
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke et al. (1998), XXIV, 506 pages  
ISBN: 978-3-89336-225-7
3. **Energieforschung 1998**  
Vorlesungsmanuskripte des 4. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 20. bis 26. September 1998 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1998),  
500 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-226-4
4. **Materials for Advances Power Engineering 1998**  
Abstracts of the 6th Liège Conference  
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998), 184 pages  
ISBN: 978-3-89336-227-1
5. **Materials for Advances Power Engineering 1998**  
Proceedings of the 6th Liège Conference  
edited by J. Lecomte-Beckers, F. Schubert, P. J. Ennis (1998),  
Part I XXIV, 646, X pages; Part II XXIV, 567, X pages; Part III XXIV, 623, X  
pages  
ISBN: 978-3-89336-228-8
6. **Schule und Energie**  
1. Seminar Energiesparen, Solarenergie, Windenergie. Jülich, 03. und  
04.06.1998  
herausgegeben von P. Mann, W. Welz, D. Brandt, B. Holz (1998), 112 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-231-8
7. **Energieforschung**  
Vorlesungsmanuskripte des 3. Ferienkurses „Energieforschung“  
vom 22. bis 30. September 1997 im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, K. Kugeler u. a. (1997),  
505 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-211-0

8. **Liberalisierung des Energiemarktes**  
Vortragsmanuskripte des 5. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 27. September bis 1. Oktober 1999 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, A. Kraft, K. Kugeler u. a. (1999), 350 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-248-6
9. **Models and Criteria for Prediction of Deflagration-to-Detonation Transition (DDT) in Hydrogen-Air-Steam-Systems under Severe Accident Conditions**  
edited by R. Klein, W. Rehm (2000), 178 pages  
ISBN: 978-3-89336-258-5
10. **High Temperature Materials Chemistry**  
Abstracts of the 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference, April 10 - 14 2000, Jülich  
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), 292 pages  
ISBN: 978-3-89336-259-2
11. **Investigation of the Effectiveness of Innovative Passive Safety Systems for Boiling Water Reactors**  
edited by E. F. Hicken, K. Verfondern (2000), X, 287 pages  
ISBN: 978-3-89336-263-9
12. **Zukunft unserer Energieversorgung**  
Vortragsmanuskripte des 6. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 18. September bis 22. September 2000 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, S. Vögele, K. Kugeler u. a. (2000),  
IV, 298 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-268-4
13. **Implementing Agreement 026**  
For a Programme of Research, Development and Demonstration on Advanced  
Fuel Cells: Fuel Cell Systems for Transportation. Annex X. Final Report 1997 -  
1999  
edited by B. Höhle; compiled by P. Biedermann (2000), 206 pages  
ISBN: 978-3-89336-275-2
14. **Vorgespannte Guß-Druckbehälter (VGD) als berstsichere Druckbehälter für innovative Anwendungen in der Kerntechnik**  
Prestressed Cast Iron Pressure Vessels as Burst-Proof Pressure Vessels for  
Innovative Nuclear Applications  
von W. Fröhling, D. Bounin, W. Steinwarz u. a. (2000) XIII, 223 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-276-9

15. **High Temperature Materials Chemistry**  
Proceedings of the 10<sup>th</sup> International IUPAC Conference  
held from 10 to 14 April 2000 at the Forschungszentrum Jülich, Germany  
Part I and II  
edited by K. Hilpert, F. W. Froben, L. Singheiser (2000), xvi, 778, VII pages  
ISBN: 978-3-89336-259-2
16. **Technische Auslegungskriterien und Kostendeterminanten von SOFC- und PEMFC-Systemen in ausgewählten Wohn- und Hotelobjekten**  
von S. König (2001), XII, 194 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-284-4
17. **Systemvergleich: Einsatz von Brennstoffzellen in Straßenfahrzeugen**  
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2001), 185 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-285-1
18. **Energie und Mobilität**  
Vorlesungsmanuskripte des 7. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 24. September bis 28. September 2001 im Congressentrum Rolduc und  
im Forschungszentrum Jülich  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, J. Linßen, W. Pfaffenberger u. a. (2001),  
205 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-291-2
19. **Brennstoffzellensysteme für mobile Anwendungen**  
von P. Biedermann, K. U. Birnbaum, Th. Grube u. a. (2002)  
PDF-Datei auf CD  
ISBN: 978-3-89336-310-0
20. **Materials for Advances Power Engineering 2002**  
Abstracts of the 7th Liège Conference  
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),  
c. 200 pages  
ISBN: 978-3-89336-311-7
21. **Materials for Advanced Power Engineering 2002**  
Proceedings of the 7th Liège Conference  
Part I, II and III  
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2002),  
XXIV, 1814, XII pages  
ISBN: 978-3-89336-312-4
22. **Erneuerbare Energien: Ein Weg zu einer Nachhaltigen Entwicklung?**  
Vorlesungsmanuskripte des 8. Ferienkurs „Energieforschung“  
vom 23. bis 27. September 2002 in der Jakob-Kaiser-Stiftung, Königswinter  
herausgegeben von J.-Fr. Hake, R. Eich, W. Pfaffenberger u. a. (2002),  
IV, 230 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-313-1

23. **Einsparpotenziale bei der Energieversorgung von Wohngebäuden durch Informationstechnologien**  
von A. Kraft (2002), XII, 213 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-315-5
24. **Energieforschung in Deutschland**  
Aktueller Entwicklungsstand und Potentiale ausgewählter nichtnuklearer Energietechniken  
herausgegeben von M. Sachse, S. Semke u. a. (2002), II, 158 Seiten,  
zahlreiche farb. Abb.  
ISBN: 978-3-89336-317-9
25. **Lebensdaueranalysen von Kraftwerken der deutschen Elektrizitätswirtschaft**  
von A. Nollen (2003), ca. 190 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-322-3
26. **Technical Session: Fuel Cell Systems of the World Renewable Energy Congress VII**  
Proceedings  
edited by D. Stolten and B. Emonts (2003), VI, 248 pages  
ISBN: 978-3-89336-332-2
27. **Radioactive Waste Products 2002 (RADWAP 2002)**  
Proceedings  
edited by R. Odoj, J. Baier, P. Brennecke and K. Kühn (2003), VI, 420 pages  
ISBN: 978-3-89336-335-3
28. **Methanol als Energieträger**  
von B. Höhle, T. Grube, P. Biedermann u. a. (2003), XI, 109 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-338-4
29. **Hochselektive Extraktionssysteme auf Basis der Dithiophosphinsäuren: Experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Actinoiden(III)-Abtrennung**  
von S. A. H. Nabet (2004), VI, 198 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-351-3
30. **Benchmarking-Methodik für Komponenten in Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen**  
von Matthias Gebert (2004), 194 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-355-1
31. **Katalytische und elektrochemische Eigenschaften von eisen- und kobalthaltigen Perowskiten als Kathoden für die oxidkeramische Brennstoffzelle (SOFC)**  
von Andreas Mai (2004), 100 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-356-8

32. **Energy Systems Analysis for Political Decision-Making**  
edited by J.-Fr. Hake, W. Kuckshinrichs, R. Eich (2004), 180 pages  
ISBN: 978-3-89336-365-0
33. **Entwicklung neuer oxidischer Wärmedämmschichten für Anwendungen in stationären und Flug-Gasturbinen**  
von R. Vaßen (2004), 141 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-367-4
34. **Neue Verfahren zur Analyse des Verformungs- und Schädigungsverhaltens von MCrAlY-Schichten im Wärmedämmschichtsystem**  
von P. Majerus (2004), 157 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-372-8
35. **Einfluss der Oberflächenstrukturierung auf die optischen Eigenschaften der Dünnschichtsolarzellen auf der Basis von a-Si:H und  $\mu$ c-Si:H**  
von N. Senoussaoui (2004), 120 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-378-0
36. **Entwicklung und Untersuchung von Katalysatorelementen für innovative Wasserstoff-Rekombinatoren**  
von I.M. Tragsdorf (2005), 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-384-1
37. **Bruchmechanische Untersuchungen an Werkstoffen für Dampfkraftwerke mit Frischdampftemperaturen von 500 bis 650°C**  
von L. Mikulová (2005), 149 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-391-9
38. **Untersuchungen der Strukturstabilität von Ni-(Fe)-Basislegierungen für Rotorwellen in Dampfturbinen mit Arbeitstemperaturen über 700 °C**  
von T. Seliga (2005), 106 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-392-6
39. **IWV-3 Report 2005. Zukunft als Herausforderung**  
(2005), 115 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-393-3
40. **Integrierter Photodetektor zur Längenmessung**  
von E. Bunte (2005), XI, 110 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-397-1
41. **Microcrystalline Silicon Films and Solar Cells Investigated by Photoluminescence Spectroscopy**  
by T. Merdzhanova (2005), X, 137 pages  
ISBN: 978-3-89336-401-5

42. **IWV-3 Report 2005. Future as a challenge**  
(2005), 115 pages  
ISBN: 978-3-89336-405-3
43. **Electron Spin Resonance and Transient Photocurrent Measurements on Microcrystalline Silicon**  
by T. Dylla (2005), X, 138 pages  
ISBN: 978-3-89336-410-7
44. **Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)**  
von M. Finkenrath (2005), IV, 155 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-414-5
45. **The structure of magnetic field in the TEXTOR-DED**  
by K.H. Finken, S.S. Abdullaev, M. Jakubowski, M. Lehnen, A. Nicolai, K.H. Spatschek (2005), 113 pages  
ISBN: 978-3-89336-418-3
46. **Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW Klasse**  
von T. Wüster (2005), 211 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-422-0
47. **Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugselektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle**  
von M. Stähler (2006), VI, 96 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-428-2
48. **Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle**  
von C. Schlumbohm (2006), II, 211 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-429-9
49. **Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen**  
von Z. Porš (2006), XX, 182, XII Seiten  
ISBN: 978-3-89336-432-9
50. **Spektroskopische Untersuchung der poloidalen Plasmarotation unter dem Einfluß statischer und dynamischer Ergodisierung am Tokamak TEXTOR**  
von C. Busch (2006), IV, 81 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-433-6
51. **Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellstapeln**  
von M. J. Müller (2006), 167 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-434-3

52. **Untersuchung des reaktiven Sputterprozesses zur Herstellung von aluminiumdotierten Zinkoxid-Schichten für Silizium-Dünnschichtsolarzellen**  
von J. Hüpkens (2006), XIV, 170 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-435-0
  
53. **Materials for Advanced Power Engineering 2006**  
Proceedings of the 8th Liège Conference  
Part I, II and III  
edited by J. Lecomte-Beckers, M. Carton, F. Schubert, P. J. Ennis (2006),  
Getr. Pag.  
ISBN: 978-3-89336-436-7
  
54. **Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC)**  
von M. Stanislawski (2006), IV, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-438-1
  
55. **Methanol as an Energy Carrier**  
edited by P. Biedermann, Th. Grube, B. Höhle (2006), XVII, 186 pages  
ISBN: 978-3-89336-446-6
  
56. **Kraftstoffe und Antriebe für die Zukunft**  
Vorlesungsmanuskripte des 1. Herbstseminars „Kraftstoffe und Antriebe für die Zukunft“ vom 9.-13. Oktober 2006 an der TU Berlin  
herausgegeben von V. Schindler, C. Funk, J.-Fr. Hake, J. Linßen (2006), VIII,  
221 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-452-7
  
57. **Plasma Deposition of Microcrystalline Silicon Solar Cells: Looking Beyond the Glass**  
by M. N. van den Donker (2006), VI, 110 pages  
ISBN: 978-3-89336-456-5
  
58. **Nuclear Energy for Hydrogen Production**  
by K. Verfondern (2007), 186 pages  
ISBN: 978-3-89336-468-8
  
59. **Kraft-Wärme-Kopplung mit Brennstoffzellen in Wohngebäuden im zukünftigen Energiesystem**  
von C. H. Jungbluth (2007), XI, 197 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-469-5
  
60. **Finite Element Simulation of Stress Evolution in Thermal Barrier Coating Systems**  
by P. Bednarz (2007), XIV, 121 pages  
ISBN: 978-3-89336-471-8

61. **Modellierung der Prozesse in katalytischen Rekombinatoren**  
von J. Böhm (2007), VI, 116 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-473-2
62. **Entwicklung einer Heliumstrahldiagnostik zur Messung der Elektronendichte und – temperatur mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung**  
von U. Kruezi (2007), IV, 151 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-476-3
63. **IEF-3 Report 2007. Von Grundlagen bis zum System**  
(2007), 164 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-479-4
64. **Entwicklung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems der Leistungsklasse kleiner 5 kW**  
von M. Nölke (2007), 194 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-481-7
65. **Effect of geometry and composition of Cr steels on oxide scale properties relevant for interconnector applications in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)**  
by P. Huczowski, W.J. Quadackers (2007), 159 pages  
ISBN: 978-3-89336-484-8
66. **Netzwerke Grundlagenforschung erneuerbare Energien und rationelle Energieanwendung**  
Statusseminar 12. und 13. März 2007  
(2007), 222 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-485-5



Forschungszentrum Jülich  
*in der Helmholtz-Gemeinschaft*



**Band/Volume 66**  
**ISBN 978-3-89336-485-5**

**Energietechnik**  
**Energy Technology**