

IEF-3 Report 2007

Von Grundlagen bis zum System



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Energieforschung
Brennstoffzellen (IEF-3)

IEF-3 Report 2007

Von Grundlagen bis zum System

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology

Band / Volume 63

ISSN 1433-5522

ISBN 978-3-89336-479-4

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.

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

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2007

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Energietechnik / Energy Technology Band / Volume 63

ISSN 1433-5522
ISBN 978-3-89336-479-4

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.

Vorwort	2
1 Beispielhafte Erfolge	4
1.1 JuMOVE 2: Verbessertes DMFC-System	6
1.2 20 kW SOFC-Anlage: Aufbau und Funktionstest.....	11
1.3 Betrieb eines autothermen Reformers mit konventionellen Kraftstoffen.....	15
2 Aus- und Weiterbildung	22
2.1 Weiterbildungs- und Demonstrationszentrum Brennstoffzellen	24
2.2 Mitarbeiter mit Lehrverpflichtungen an Hochschulen.....	28
3 Wissenschaftlich-Technische Berichte	32
3.1 Schwerpunktthema Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen.....	34
3.2 Schwerpunktthema Hochtemperatur- Brennstoffzellen	61
3.3 Schwerpunktthema Brenngaserzeugungssysteme.....	79
3.4 Querschnittsthema Verfahrens- und Systemanalyse.....	88
3.5 Querschnittsthema Analytik	93
3.6 Querschnittsthema Qualitätsmanagement.....	99
4 Ausgewählte FuE-Projekte	102
4.1 Marktstudie für DMFC-Anwendungen der kW-Klasse	104
4.2 ZeuS - Die SOFC zur Bordstromversorgung im Auto	109
4.3 Gemischbildung in autothermen Dieselseformern.....	116
4.4 Verfahrensanalyse zukünftiger CO ₂ -freier Membrankraftwerke.....	121
5 Ausblick auf zukünftige FuE-Vorhaben	128
5.1 Physikochemisches Brennstoffzellenlabor.....	130
5.2 Systeme mit Hochtemperatur-Polymerelektrolyt- Brennstoffzellen.....	133
5.3 Kommerzialisierung von DMFC-Systemen der kW-Klasse.....	139
6 Zahlen, Daten und Fakten	144
6.1 Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3).....	146
6.2 Abteilungskompetenz im Überblick.....	148
6.3 Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen	151
6.4 Gremienarbeiten	153
6.5 Beiträge zu Messen und Ausstellungen.....	155
6.6 Anfahrtsbeschreibung	158
6.7 Abkürzungsverzeichnis	161

Vorwort

In den Jahren 2005 und 2006 konnten wir unsere anwendungsorientierte Forschung in der Brennstoffzellentechnik erfolgreich fortsetzen. Der Zeitraum war charakterisiert durch den Übergang der Stackentwicklung in die Systementwicklung. Nach mehrjähriger Forschungsarbeit ist es gelungen, die Direktmethanolbrennstoffzelle auf eine Stackgröße von etwa 2 kW zu bringen. Diese Größe erfordert eine Systemumgebung, die nur in einem Anwendungsbezug sinnvoll optimiert werden kann. Nachdem sich bereits in den Vorjahren in Analysen die leichte Traktion als Anwendungsfeld qualifiziert hat, ist es 2006 gelungen, ein Industriekonsortium für die Ausrüstung eines Horizontalkommissionierers mit einer Direktmethanolbrennstoffzelle zu bilden. Erfreulicherweise konnte das Arbeitsergebnis aus 2006 auf der Hannovermesse 2007 wieder verifiziert werden. Damit ist es in den letzten Jahren zum achten Mal gelungen, diese Technologie mit konsequenter Weiterentwicklung auf der Hannovermesse zu präsentieren. In diesem Jahr konnte zum ersten Mal der Direktmethanol-Brennstoffzellenantrieb in einer realen Anwendung, hier dem Horizontalkommissionierer der Firma Jungheinrich, gezeigt werden. Trotz des weit fortgeschrittenen Status bleiben noch wesentliche Forschungsthemen für die nächsten Jahre. Neben der Kostensenkung wird auch weiterhin das Thema Lebensdauer virulent bleiben.

Interessanterweise führt gerade die Systemorientierung zu grundlegenden Forschungsthemen, die im Wesentlichen durch den dynamischen Betrieb in einem realen System bedingt sind. In diesem Zusammenhang ist es gelungen, im Jahre 2006 die Bewilligung für ein analytisches Labor durch die HGF zu erhalten. Damit werden wir unsere Fähigkeiten von den Grundlagen bis zum Gesamtsystem weiter ausbauen. Technologisches Vorgehen, modellmäßiges Beschreiben und elektrochemische, experimentelle Arbeit werden damit in enger Abstimmung durchgeführt werden können.

Das Analytiklabor wird hauptsächlich auf die Erfordernisse der Direktmethanol-Brennstoffzelle und der Hochtemperatur-Polymermembranzelle ausgerichtet werden, da für die keramischen Brennstoffzellen die entsprechende Analytik im Forschungszentrum Jülich vorhanden ist. Der wesentliche Unterschied besteht in der Fragilität und im Wassergehalt der Schichten der polymeren Brennstoffzelle im Vergleich zur harten und spröden Keramik. Daher werden geeignete Präparationsmethoden einen breiten Raum in diesem Labor einnehmen.

Große Fortschritte konnten im Berichtszeitraum in der Reformertechnik erzielt werden. Einen wesentlichen Durchbruch stellte die realistische Modellierung der Mischkammer des Reformers auf dem Mainframe Computer dar. Das Erreichen einer Reformerlebensdauer von 2000 Stunden basierte ebenso auf der realitätsnahen Modellierung und innovativen Konstruktion wie die Skalierung des Reformers von 5 kW auf 50 kW, die im Glasmodell verifiziert werden konnte. Über die genannte Lebensdauer produziert der Reformer ein hochreines Reformat ohne nachweisbaren Ruß.

Die systemtechnischen Untersuchungen im Institut haben ihren Ursprung in der SOFC. Eine 20 kW SOFC-Anlage mit innovativem Design, das aufwendige und teure Verrohrungen vermeidet, indem es die heißen Anlagenteile in den Stackaufbau integriert, ist aufgebaut und in Systemtests verifiziert worden, um noch 2007 in Betrieb zu gehen. Die Synergien zu der

Direktmethanol-Brennstoffzelle in der Systemtechnik konnten erfolgreich genutzt werden, und wurden auf ein erstes System für die Hochtemperatur-PEFC ausgeweitet.

Damit geht das Institut gestärkt auf den Arbeitsfeldern DMFC, SOFC und HT-PEFC sowie der Mitteldestillatreformierung in die Zukunft. Ein neues Ziel ist, die Mitteldestillatreformierung mit einer HT-PEFC als System für die Bordstromversorgung zu entwickeln. Die Zielsetzungen im Bereich SOFC und DMFC werden konsequent und unverändert von der Materialtechnik bis zum Gesamtsystem weiterverfolgt.



Jülich, im Mai 2007

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'D. Stolten'. The signature is fluid and cursive.

Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten





1

Erfolge

Beispielhafte Erfolge

- JuMOVE 2: Verbessertes DMFC-System
- 20 kW SOFC-Anlage: Aufbau und Funktionstest
- Betrieb eines autothermen Reformers mit konventionellen Kraftstoffen

1.1 JuMOVE 2: Verbessertes DMFC-System

Mit dem Elektrofahrzeug JuMOVE (Juelich Methanol Operated Vehicle), bei dem die Antriebsenergie von einer Kombination aus Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) und kleinem Akkumulator bereitgestellt wird, soll die Machbarkeit des mobilen, dynamischen Einsatzes der DMFC-Technologie im kW-Maßstab demonstriert werden.

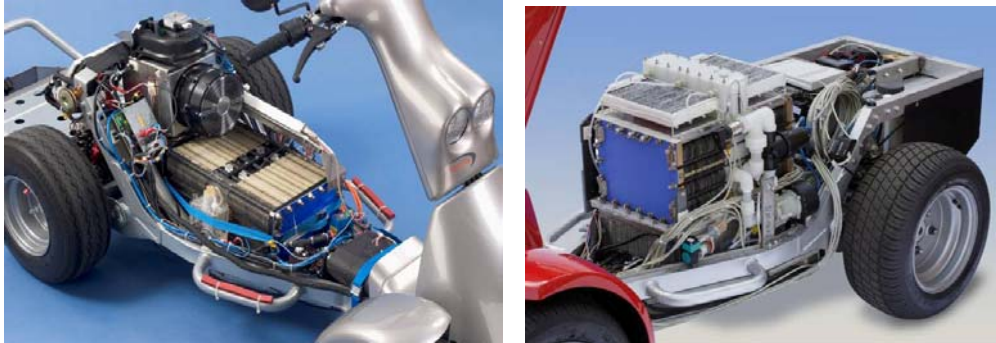


Abb. 1: DMFC-Brennstoffzellensystem in Elektrofahrzeugen, JuMOVE aus 2005 (links), JuMOVE 2 aus 2006 (rechts)

Um mit reinen batteriegetriebenen Systemen konkurrieren zu können ist eine sehr kompakte Bauweise erforderlich. Das Design bzw. Packaging muss dabei in der Regel an vorgegebene Bauräume angepasst werden. Der Scooter aus dem Jahr 2005 hat diese Anforderung eindrucksvoll erfüllt (siehe Abb. 1, links), indem Systemkomponenten wie Gasabscheider, Pumpe und Flüssigkeitsvorlagebehälter in den Brennstoffzellenstack integriert wurden.

Die Betriebsanalyse des Systems der ersten Generation aus dem Jahr 2005 förderte zu Tage, dass das Gesamtsystem wesentlich modifiziert werden muss, um die Anforderungen bezüglich Zuverlässigkeit, Kosten und Lebensdauer zu erfüllen:

- Der Betrieb unter realistischen Bedingungen (Kaltstart, dynamischer Betrieb, Stillstandphasen) führte zu extrem schneller Alterung; nach ca. 20 Betriebsstunden war die maximale Stackleistung von ursprünglich 1,3 kW etwa um die Hälfte reduziert.
- Das Gesamtsystem war nicht wasserautark, d. h. abhängig von der Systembelastung musste nach einer bestimmten Zeit neben Methanol auch Wasser nachgefüllt werden.

Wertvolle Hinweise auf die Gründe für die Performanceverluste im Stack brachte die Analyse von Alterungsuntersuchungen (siehe Kapitel 3.1.2.3). Wesentliche Aussagen mit Relevanz für die Anpassung des Betriebskonzeptes sind:

- Der Stack darf nicht beliebig stark belastet werden. Es ist nicht ausreichend, das Umpolen einzelner Zellen zu vermeiden. Insbesondere in Abhängigkeit von der Betriebstemperatur ist ein Kennfeld zu beachten, welches die maximale Stackbelastung begrenzt.
- Die Anodenräume müssen zu jeder Zeit (auch im Stillstand) und vollständig (mindestens im Bereich der aktiven Flächen) mit Flüssigkeit benetzt sein (siehe Kapitel 3.1.2.5).

- Es sind geeignete Maßnahmen zu ergreifen, um eine Kontamination der Betriebsstoffe mit Substanzen resultierend aus dem Kontakt mit Stack- und Systemwerkstoffen (z. B. Korrosionsprodukte) zu begrenzen (siehe Kapitel 3.1.2.5).

1.1.1 Hybridisierungskonzept und Regelungsstruktur JuMOVE 2

Die Hybridisierung des DMFC-Stacks mit Batterie und Antriebsmotor bestand bei JuMOVE aus einer sogenannten Direktkopplung (Passivhybrid, siehe Abb. 2, links), d. h. diese drei Komponenten wurden ohne weitere Elektronik parallel miteinander verschaltet. Lediglich eine Diode wurde zwischen Stack und Batterie eingefügt, um einen möglichen Stromfluss von der Batterie zum Stack (Elektrolyse) zu verhindern. Damit wurde dem Stack jederzeit die Bordspannung (durch die spannungssteife Batterie) aufgeprägt. Eine zu hohe Belastung des Stacks, insbesondere in der Aufwärmphase, führt nach neuen Erkenntnissen zu einer beschleunigten, irreversiblen Zellalterung.

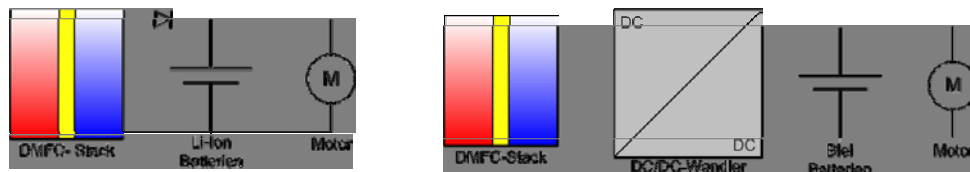


Abb. 2: Hybridkonzept JuMOVE (links), JuMOVE 2 (rechts)

In JuMOVE 2 wurde der Stack aktiv hybridisiert (siehe Abb. 2, rechts). Durch einen zwischen Stack und Batterie geschalteten DC/DC-Wandler mit steuerbarem Ausgangsstrom ist ein flexibler Stackbetrieb möglich.

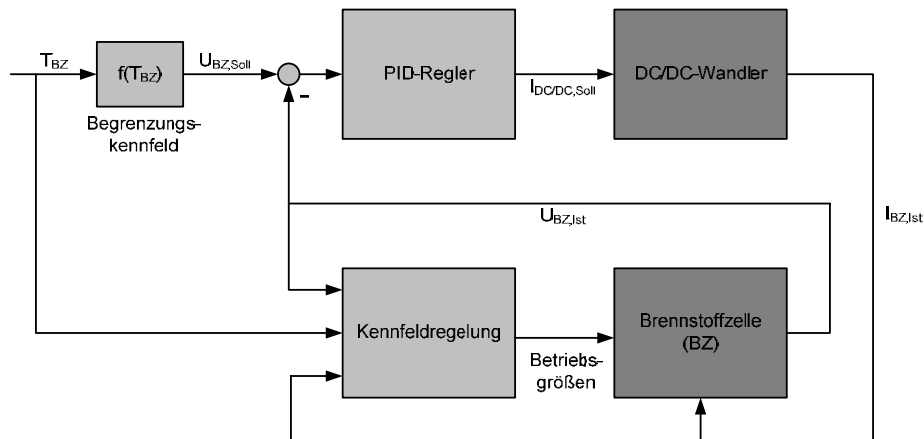


Abb. 3: Regelungsstruktur JuMOVE 2

Um die Brennstoffzelle vor beschleunigter Alterung zu schützen, darf die Brennstoffzellenspannung U_{BZ} einen Minimalwert nicht unterschreiten. Dieser Minimalwert wird in der Form

eines Begrenzungskennfeldes $U_{BZ,min} = f(T_{BZ})$ in der Systemsteuerung hinterlegt. Er stellt den Sollwert der Brennstoffzellenspannung $U_{BZ,soll}$ für die in Abb. 3 dargestellte Regelungsstruktur dar. Dadurch wird gewährleistet, dass die Brennstoffzelle im Fahrbetrieb optimal ausgelastet wird ohne sie zu überlasten. Der PID-Regler hat die Aufgabe, die Brennstoffzellenspannung auf den Sollwert einzuregeln. Als Stellgröße dient der Strom am Ausgang des DC/DC-Wandlers. Der sich einstellende Brennstoffzellenstrom ist Eingangsparameter für die Blöcke „Kennfeldregelung“ und „Brennstoffzelle“. Wenn die Brennstoffzelle mit diesem Strom belastet wird, ergibt sich als Ausgangswert ein aktueller Istwert der Brennstoffzellenspannung in Abhängigkeit der Betriebsgrößen, der am PID-Regler mit dem vorgegebenen Sollwert verglichen wird. Bei einer Regelabweichung wird die Stellgröße korrigiert und die Schleife erneut durchlaufen.

Die Aufgabe der Kennfeldregelung ist es, Abweichungen der Brennstoffzellenperformance vom Normalzustand durch Korrektur von Betriebsgrößen auszugleichen. Hierbei ist in der Systemsteuerung das Nenn-Kennfeld einer ungealterten Brennstoffzelle hinterlegt. Das Kennfeld beschreibt die Strom/Spannungs-Kennlinien in Abhängigkeit von Betriebsgrößen. Mögliche Betriebsgrößen sind Luftverhältnis, Luftvolumenstrom, Temperatur, Brennstoffkonzentration, Brennstoffmassenstrom, Betriebsdruck, Brennstoff-, Luftbefeuchtung, Brennstoffumwälzrate.

1.1.2 Wassermanagement JuMOVE 2

Die DMFC benötigt als Betriebsmittel neben Methanol und Luftsauerstoff auch Wasser. Wasser wird an der Anode mit Methanol zu Kohlendioxid, Protonen und Elektronen umgesetzt. Andererseits wird an der Kathode Wasser als Reaktionsprodukt gebildet, und zwar dreimal so viel wie an der Anode verbraucht wird. Weiterhin liegt ein erheblicher Wassertransport von der Anoden- zur Kathodenseite durch die Membran vor. Man erkennt, dass das Wassermanagement eines DMFC-Systems relativ komplex ist. Die Gesamtwasserbilanz ist jedoch positiv (Wasserproduktion), so dass der Aufbau eines wasserautarken Systems generell möglich ist. Dies ist sogar erforderlich, um den Anforderungen an eine hohe Leistungsdichte und eine lange Betriebsdauer gerecht zu werden.

Die Wasserautarkie ist jedoch nicht ohne verfahrenstechnischen Aufwand zu erlangen. Der Kathodenluftstrom nimmt einen erheblichen Anteil des Wassers auf. Der positive Effekt ist, dass hierdurch die Wärmeabfuhr aus dem Stack ohne weiteres Kühlsystem realisiert werden kann. Andererseits ist das Gesamtsystem ohne weitere Maßnahmen nicht wasserautark. In JuMOVE und JuMOVE 2 wurde eine Wasserrückgewinnung mittels Abgaskühlung und Kondensation eines enthaltenen Wasseranteils aufgebaut (siehe Kapitel 3.1.2.5). Abb. 4 zeigt die Kondensatoren und deren Stackankopplung. Gemeinsamkeiten gibt es bei der Art des Kühlmediums (Umgebungsluft) und der Strömungsführung (Kreuzgegenstrom, 3-zügig). Unterschiedlich ist der Werkstoff auf der Abgasseite (beschichtetes Aluminium: JuMOVE, Edelstahl: JuMOVE 2) und die bauraumbedingte Stackanbindung (versetzt oberhalb des Stacks mit Steigleitungen: JuMOVE, Stapelbauweise: JuMOVE 2).

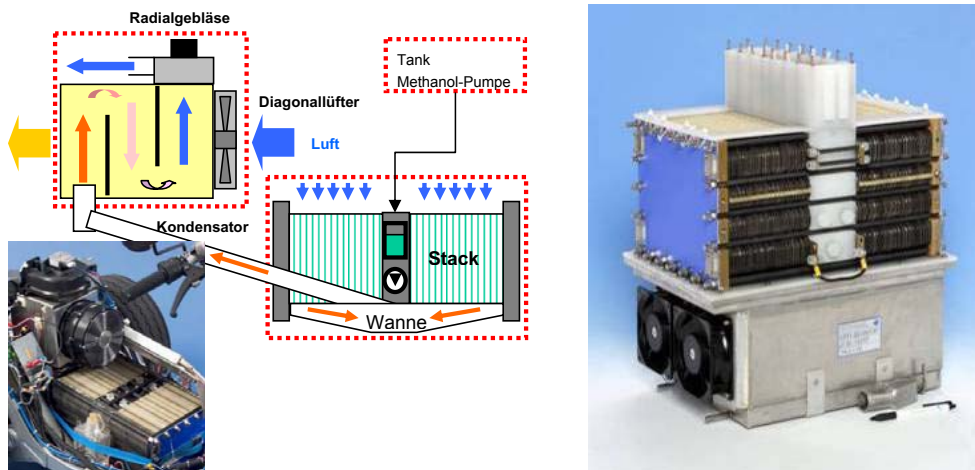


Abb. 4: Stack-Kondensator-Anbindung JuMOVE (links), JuMOVE 2 (rechts)

Entscheidender Unterschied von JuMOVE und JuMOVE 2 ist aber, dass nur das System der zweiten Generation die erforderliche Wasserautarkie erreicht. Hauptverantwortlich hierfür ist der Fortschritt in der Stackentwicklung. Der Stack in JuMOVE musste mit einem Luftverhältnis von mehr als 10 betrieben werden, der Nachfolger begnügt sich mit einem Wert von vier.

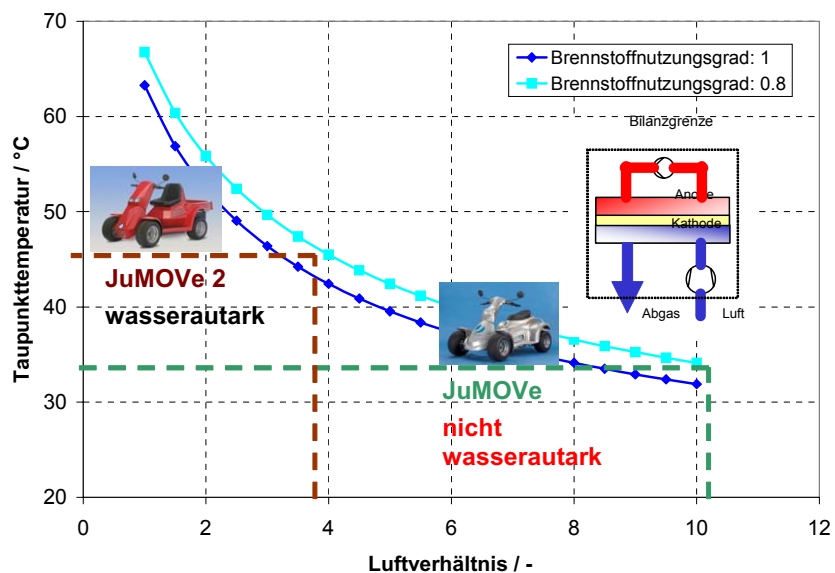


Abb. 5: Grenzkurven für wasserautarken Systembetrieb

Abb. 5 zeigt, wie sich in Abhängigkeit vom Luftverhältnis die erforderliche Systemaustrittstemperatur (Taupunkttemperatur) für das Erreichen der Wasserautarkie verändert. Das Diagramm entstammt einer einfachen Bilanzierung, in der berechnet wird, wie viel Wasser das Gesamtsystem verlassen darf.

Bei JuMOVE muss das Abgas zum Erreichen der Wasserautarkie auf etwa 33 °C abgekühlt werden. Der hierfür erforderliche Kondensator hätte den zur Verfügung stehenden Bauraum gesprengt. Bei JuMOVE 2 reicht eine Abgasaustrittstemperatur von ca. 46 °C. Der maßgeschneiderte Kondensator erreicht das Ziel Wasserautarkie bis zu einer Umgebungstemperatur von 30 °C.

1.2 20 kW SOFC-Anlage: Aufbau und Funktionstest

Die Auslegungsarbeiten und Voruntersuchungen für das Designkonzept des „Integrierten Moduls“, in dem alle Anlagenkomponenten zusammengefasst sind, die bei Temperaturen zwischen 500 °C und 950 °C arbeiten, waren in 2004 abgeschlossen worden. Zu Beginn des Jahres 2005 wurden alle Fertigungszeichnungen erstellt und der Fertigungsablauf für die Herstellung von vier solcher Module mit ZAT-MF abgestimmt.

Parallel zur Fertigung der Komponenten wurde die Dampferzeugung weiter optimiert. Der Einsatz optimierter Düsen zum Einspritzen des Wassers in das Erdgas ermöglicht jetzt eine Teillast bis herunter zu 25 % der Nennlast. Eine Änderung des Regelungskonzepts bei der Ansteuerung der Einspritzpumpe führte zu einer deutlichen Verbesserung des dynamischen Verhaltens. Während bei der alten Einstellung eine Laständerung eine bis zwei Minuten dauerte können jetzt Lastsprünge innerhalb von 18 bis 25 Sekunden durchgeführt werden. Gleichzeitig konnten Kosten- und Platzbedarf verringert werden.

Die verschiedenen Modulkomponenten werden aus den einzelnen Platten mit einem Vakuumlot metallisch verlötet. Der Auftrag des Lotes sollte mittels Siebdruck erfolgen, um die Materialkosten möglichst gering zu halten und damit das Potential für eine zukünftige Fertigung in großen Stückzahlen auf zu zeigen. Der Siebdruck erfolgte im IEF-1 und die Vakuumlötlung im ZAT. In Vorversuchen wurde die erforderliche Siebdruckdicke ermittelt und die Schwankungsbreite der aufgedruckten Schichtdicken untersucht. Durch verschiedene Qualitätssicherungsmaßnahmen konnte eine Dickenschwankung von $150\text{ }\mu\text{m} \pm 30\text{ }\mu\text{m}$ erreicht werden, womit in Vorversuchen gute Lötergebnisse erzielt werden konnten. Beim Löten größerer Komponenten, wie der erste Luftvorwärmer (LuVo) ergaben sich jedoch aufgrund der großen Menge an Binder, die aus der Lotpaste ausgegast werden musste, Probleme mit dem Vakuumofen, da das erforderliche Vakuum nicht gehalten werden konnte. Die Verlagerung der Entbinderung in einen zweiten Vakuumofen vor der eigentlichen Lötung brachte hier Abhilfe. Die Luftvorwärmer, Nachbrenner und Stack-Dummys konnten so erfolgreich gelötet werden. Beim He-Lecktest im ZAT wurden Leckraten nach außen im Bereich von 10^{-4} bis $10^{-6}\text{ mbar.l.s}^{-1}$ ermittelt. Beim Löten der Vorreformer ergaben sich jedoch große Probleme mit der Dichtigkeit durch eine sehr schlechte Haftfestigkeit der Lotschicht. Die Vorreformer waren entweder direkt nach dem Löten undicht oder es entstanden Lecks beim Nachbearbeiten oder sogar beim Lagern. Es wurden umfangreiche Versuche durchgeführt, um die Ursache für dieses abweichende Verhalten zu finden. Der wesentliche Unterschied zu den anderen Komponenten sind die zusätzlichen Einbauten (Nickel-Netz und Anodensubstrat). Es wurden verschiedene mögliche Wechselwirkungen getestet und dazu übergegangen, die Nickeloxid-Substrate vor dem Löten zu Nickel zu reduzieren, um ein thermodynamisch nicht ganz ausgeschlossenes Ausgasen von Sauerstoff zu vermeiden. Dies brachte allerdings keine Verbesserung. Untersuchungen zum Ausgasungsverhalten von Netz und Substrat im IEF-1 erbrachten geringe Massenverluste, allerdings konnten bei Lötversuchen im ZAT im abgesaugten Gas mittels Massenspektrometer keine auffälligen Substanzen nachgewiesen werden. Die Lötung von nachgefertigten neuen Vorreformern erfolgt jetzt mit metallischen Lotfolien und Netzen und Substraten, die zuvor unter Lötbedingungen entgast wurden. Für den ersten Schritt der Inbetriebsetzung der SOFC-Anlage stehen zwei nachgebesserte Reformer zur Verfügung, die für erste Versuche eine ausreichende Dichtigkeit aufweisen.

Messungen mit einem ersten dichten Luftvorwärmer im Wärmetauscherteststand ergaben einen etwas besseren Wärmeübergang (ca. $78\text{ W/m}^2\text{K}$) als berechnet, allerdings war der

Druckverlust etwas höher, weshalb die Siebdruckgeometrie nochmals optimiert wurde. Ein wesentlicher Aspekt ist der Abzweigdruckverlust beim Ausströmen aus der Verteilerbohrung in die einzelnen Ebenen hinein, was durch CFD-Berechnungen bestätigt werden konnte. Dies ist beim LuVo deutlich kritischer als beim Stack, da die gleiche Gasmenge durch wesentlich weniger Ebenen strömen muss (5 statt 36).

Das Aufheizen des Systems soll über elektrisch beheizte Metallplatten erfolgen, die jeweils eine Leistung von 2 kW haben sollen. Hierfür wurde ein Design entwickelt, bei dem ein Heizdraht definierter Länge mäanderförmig in eine Stahlplatte eingelötet wird. Die Lötung wurde vom Heizdrahthersteller (Firma Thermocoax) durchgeführt. Die Position der zwei Heizplatten im integrierten Modul wurde mit Hilfe von CFD-Berechnungen ermittelt. Diese Positionen (unterhalb und oberhalb des Nachbrenners) ermöglichen ein weitgehend homogenes Aufheizen des Brennstoffzellenstapels in weniger als sechs Stunden und sorgen gleichzeitig dafür, dass der Nachbrenner schnell heiß genug wird, um sofort die aus dem Stack austretenden restlichen Brenngase zu zünden und geregelt zu verbrennen. Das Temperaturfeld nach 3 und 5 Stunden Aufheizzeit ist in Abb. 6 dargestellt. Zu erkennen ist ein Temperaturunterschied im Stack in der Fläche von weniger als 50 K und von unten nach oben von ca. 100 K. Kritisch sind vor allem die Gradienten in der Fläche und die sind beim Aufheizen geringer als im Betrieb.

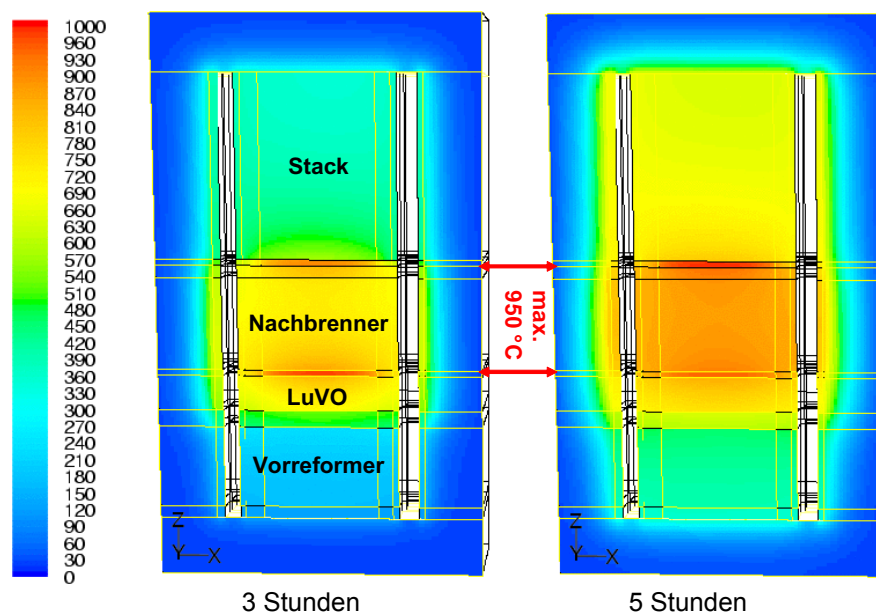


Abb. 6: Berechnetes Temperaturprofil im integrierten Modul nach 3 und 5 Stunden Aufheizzeit mit Heizplatten unterhalb und oberhalb des Nachbrenners

Da die Anlage mit Erdgas betrieben werden soll, muss der im Erdgas enthaltene Schwefel und das schwefelhaltige Odorierungsmittel THT (Tetrahydrothiophen) vor dem Eintritt in den Stack entfernt werden. Hierzu wurden in einer speziellen Testeinrichtung Messungen der

Wirksamkeit von beschichteter Aktivkohle und von einem speziellen Granulat (Fa. Sulph Catch) durchgeführt. Letzteres zeigte eine 4-fach längere Standzeit als die Aktivkohle und wird in der 20 kW Anlage eingesetzt. Die Behältergröße ist so ausgelegt, dass ein Wechsel nach sieben Wochen Vollastbetrieb erfolgen muss. Zum Austausch muss die Anlage nicht abgeschaltet werden, sondern es kann über eine Magnetventilschaltung auf ein paralleles Gefäß umgeschaltet werden.

Für den Aufbau der Anlage wurde eine detailgetreue 3-D Zeichnung erstellt. Danach werden die verfahrenstechnischen Komponenten in ein Gestell mit den Abmessungen $2,25 \times 1 \times 2,1 \text{ m}^3$ eingebaut, wobei der konventionelle Teil der Anlage (alles unter 350°C Betriebstemperatur) im unteren Teil bis zu einer Höhe von 80 cm untergebracht ist. Die vier integrierten Module werden auf einer 10 cm dicken Isolierplatte aufgebaut und über die Isolation mit 500 kg verspannt. Die elektrotechnischen Komponenten, Steuerung und Messdatenerfassung sind in einem Schaltschrank der Abmessungen $1 \times 0,6 \times 2,15 \text{ m}^3$ eingebaut. Auf der Rückseite dieses Schaltschranks sind auf einer Tiefe von 40 cm die Gasversorgung (Ventile, Regler) und die Entschwefelung montiert. Der Aufbau ist in Abb. 7 zu sehen.



Abb. 7: 20 kW SOFC-Anlage mit zwei montierten integrierten Modulen

Nach Fertigstellung der Montage und der thermischen Isolation der kompletten Anlage wurde der Dummy-Versuchsbetrieb mit zwei integrierten Modulen gestartet.

Beim ersten Aufheizversuch wurden die im Modul integrierten Heizplatten mit einer Rampe von 4 K/min von Raumtemperatur bis 800°C aufgeheizt. Der Temperaturverlauf der Modulkomponenten ist in Abb. 8 gezeigt.

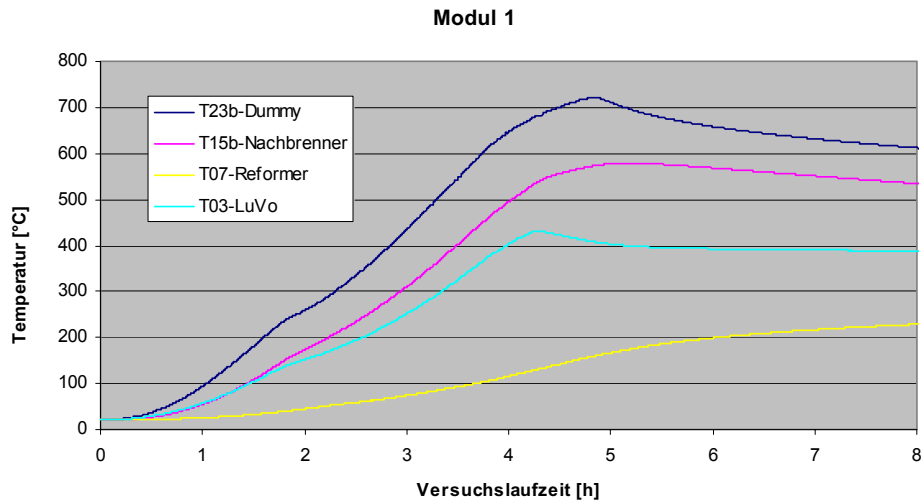


Abb. 8: Temperaturverlauf der Komponenten im integrierten Modul beim Aufheizen

Nach ca. 3,5 Stunden waren die Heizplatten auf 800 °C aufgeheizt und sollten bei dieser Temperatur für mehrere Stunden weiterlaufen. Nach ca. 15 min war der Ausfall der ersten Heizplatte zu beobachten. Es folgten vier weitere Heizplatten im Abstand von wenigen Minuten. Daher wurde der Versuch abgebrochen.

Bei der Untersuchung der ausgefallenen Heizplatten wurden an drei Platten defekte Heizdrähte und bei zwei Platten defekte Sicherungen in der Zuleitung festgestellt.

Daher wurde ein weiterer Versuchsaufbau mit Heizplatten, die noch nicht in die Anlage eingebaut waren, eingerichtet. Dieser Test bestätigte das Ergebnis aus der Anlage. Der Hersteller der Heizdrähte wurde eingeschaltet. Dieser hat zurzeit keine schlüssige Erklärung für den Ausfall der Heizdrähte. Es wird weiter nach möglichen Ausfallursachen gesucht. Parallel zur Ursachenforschung wurde ein neues Heizplattendesign, basierend auf der Verwendung von Heizpatronen, ausgearbeitet und in Auftrag gegeben. Die Versuche werden dann in 2007 fortgeführt.

1.3 Betrieb eines autothermen Reformers mit konventionellen Kraftstoffen

Wird die Anwendung von Reformierungstechnologien für den mobilen Sektor betrachtet, ist die Langzeitbeständigkeit des Reformierungsprozesses ein wichtiger Punkt, der unter anderen darüber entscheidet, ob die Reformierungstechnologie zu einem kommerziellen Produkt reifen kann. Die Entwicklung der Reaktoren zur autothermen Reformierung ATR 7 und ATR 8 des Forschungszentrums Jülich zielte darauf ab, einen wesentlichen Entwicklungsschritt auf diesem Weg zu demonstrieren und einen Reformierungsapparat zur Verfügung zu haben, der Ultimate Diesel und Jet A-1 zu einem wasserstoffhaltigen Gasgemisch für mobile Brennstoffzellenanwendungen umsetzen kann. Diese Anwendungen erfordern in der Regel Standzeiten von ca. 5.000 h.

1.3.1 Konventionelle Kraftstoffe aus Mitteldestillaten

Für den Einsatz der Brennstoffzellentechnik in APU-Anwendungen sind Kraftstoffe einzusetzen, die an Bord von Fahrzeugen, Schiffen und Flugzeugen für die Antriebsaggregate verwendet werden. Im Transportbereich werden zu ca. 94 % flüssige Energieträger auf Rohölbasis eingesetzt. Dies sind Benzin, Diesel und Kerosin. Die Eigenschaften von Benzin- und Dieselmotorkraftstoffen sind in den Normen DIN EN 228 und DIN EN 590 festgelegt. In der Raffinerie wird das Rohöl in einem ersten Schritt in einer atmosphärischen Destillation in verschiedene Siedefractionen unterteilt. Etwa 40 % der in Deutschland verkauften Raffinerieprodukte entsprechen den sogenannten Mitteldestillaten, zu denen Kerosin, Diesel und Heizöl EL (EL: Extra leicht) zählen. Um den Energieträger Rohöl optimal zu nutzen, werden die Schwersieder thermisch und chemisch zerlegt – gecrackt – und den Fraktionen beigemischt. Typische Fraktionen sind Benzin – als Rohbenzin mit Naphta bezeichnet – mit Siedetemperaturen zwischen 30 – 180 °C, Kerosin zwischen 150 und 250 °C und Diesel zwischen 250 °C und 360 °C. Nicht alle spezifizierten Eigenschaften der Kraftstoffe sind für die Brennstoffzellentechnik von Bedeutung. Rohbenzin enthält zwischen 2 % (light naphta) – max. 20 % (heavy naphta) an Aromaten, wie Benzol, Toluol und Xylol. Um die Klopfeneigenschaften von Benzin auf Oktanwerte größer ROZ 95 einzustellen, wird das Rohbenzin chemisch umgewandelt. Benzin enthält bis zu 40 % Aromaten und 15 % Olefine. Diese Stoffe gelten als wichtige Zwischenprodukte bei der Rußbildung und verfügen laut Literatur über schlechtere Reformierungseigenschaften. Kommerzielle Dieselmotorkraftstoffe enthalten maximal 30 % Aromaten – 25 % Monoaromaten, max. 10 % Diaromaten und max. 3 % polyaromatische Verbindungen. Der Gehalt an Olefinen beträgt max. 5 %, der Aschegehalt 100 ppm. Für die Verdampfungseigenschaften in einem Reformer sind das Siedeverhalten und die sogenannten Siederückstände wichtig, siehe Abb. 9.

Diese betragen beim Diesel max. 5 %. Premium-Diesel Qualitäten werden heute bereits in der Infrastruktur in Deutschland von zwei Herstellern angeboten. Der Verdampfungsrückstand ist bei 400 °C kleiner als 1 %, der Schwefelgehalt weitaus geringer als 10 ppm und der Aschegehalt beträgt nur 2 - 10 ppm. Auch der Aromatengehalt ist auf Werte um 15 % reduziert, wobei die Diaromaten mit kleiner 0,5 % im Kraftstoff vorhanden sind. Kerosin weist bis auf den Siedebereich und die hohen zulässigen Schwefelgehalte von 3.000 ppm ähnliche chemische Eigenschaften auf: ca. 15 – 20 % Aromaten, einen Siederückstand von ca. 1 % und Olefingehalte kleiner 1 %. Die restlichen Verbindungen – etwa 80 % - sind zu einer Hälfte einfach ringförmig, zur Anderen handelt es sich um langkettige Alkane.

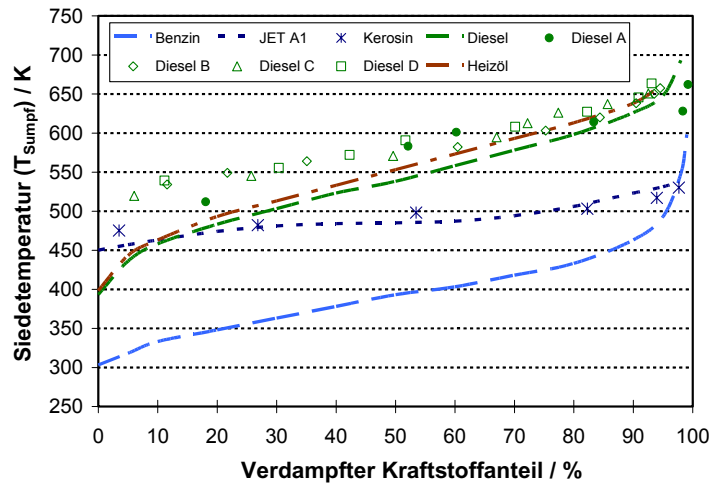


Abb. 9: Siedeverhalten von konventionellen Dieselkraftstoffen, Benzin und Diesel. Linien entsprechen Literaturangaben, Punkte eigenen Messungen

Viele Entwickler verwenden aromatenfreie Test-Dieselmotorkraftstoffe. Am IEF-3 werden in der Infrastruktur vorhandene Dieselmotorkraftstoffe, wie zum Beispiel ARAL Diesel Ultimate™ eingesetzt. Schwefelarmes Kerosin kann nur direkt aus der Raffinerie bezogen werden. Gegenüber dem in der Luftfahrt eingesetzten Kraftstoff JET A1 fehlen die Additive, die als Antioxidantien, Anti-Icing und als Metalldeaktivator eingesetzt werden. Additive werden als Mischung dem im IEF-3 verwendeten Kerosin zugesetzt.

1.3.2 Langzeitverhalten

Abb. 10 zeigt die Wasserstoff-Konzentrationen der Reaktoren ATR 5, ATR 7 und ATR 8 während der autothermen Reformierung von entschwefeltem Jet A-1 als Funktion der Zeit. Im Fall des ATR 5 fiel die H_2 -Konzentration von 36 Vol.-% auf 32,5 Vol.-% innerhalb von nur 90 h. Gleichzeitig stieg die Menge an organisch gebundenen Komponenten (TOC) im nicht umgesetzten, kondensierten Wasser (vgl. Tab. 1) von 13,6 auf 64,4 mg/l. Außerdem konnten Benzol sowie C_3 -, C_4 - und C_5 -Olefine im Reformat gefunden werden. Olefine sind aus der Literatur als Vorläufer für die Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen bekannt. Diese Ergebnisse bedeuten, dass der Umsatz an Jet A-1 während der 90 h dieses Experimentes geringer wurde. Im Fall des ATR 7 war die Langzeitstabilität deutlich besser. Abb. 10 verdeutlicht, dass die H_2 -Konzentration über einen Zeitraum von 500 h konstant blieb mit Werten zwischen 36,5 Vol.-% und 37 Vol.-%. Die Ergebnisse in Tab. 1 unterstreichen diese Beobachtung. Die TOC-Werte liegen mit Ausnahme des Wertes direkt nach dem Start des Experimentes unter dem Wert, der für voll entsalztes Wasser gefunden wurde (2,0 mg/l). Weitere Nebenprodukte konnten nicht gefunden werden. Dies bedeutet, dass der Umsatz an Jet A-1 während der gesamten Versuchsdauer 100 % betrug. Leider verringerte sich die Last des ATR 7 während der Versuchsdauer von anfänglich 100 % auf 65 %. Die war ein kontinuierlicher, linearer Prozess. Da die Düse im ATR 7 bei geringeren Lasten als 65 % nicht mehr einwandfrei arbeitet, musste der Versuch nach 500 h beendet werden. Danach wurde

das gleiche Experiment mit dem ATR 8 begonnen. Während der ersten 1.000 h dieses Experimentes konnte die Last bei annähernd 100 % gehalten werden. In Folge einer Notabschaltung sowie eines planmäßigen Abschaltens verstopfte die Düse des ATR 8 vollständig, so dass kein Jet A-1 mehr gefördert werden konnte. Analytische Messmethoden (scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray analysis) haben gezeigt, dass diese Ablagerungen vor allem Kohlenstoff enthalten. Vermutlich haben sie sich durch Pyrolyse während der beiden Abschaltungen gebildet. Beim ATR 8 kann die Düse im Gegensatz zum ATR 7 ausgetauscht werden. Nach dem Austausch der Düse betrug die Last wieder 100 % und blieb annähernd konstant bis zum Ende des Experimentes nach ca. 2.000 h.

Abb. 10 zeigt, dass die H_2 -Konzentration im ATR 8 während der ersten 1.130 h linear und kontinuierlich von 36,9 Vol.-% auf 32,7 Vol.-% abfiel. Danach stieg sie wieder auf 33,8 Vol.-% und blieb für ca. 400 h konstant. Dieser Anstieg und die Phase mit konstanten Werten für die H_2 -Konzentration sind darauf zurückzuführen, dass nach 1.130 h ein anderes Kerosin mit einem niedrigeren Gehalt an Aromaten eingesetzt wurde. Gegen Ende des Experimentes sank die H_2 -Konzentration jedoch wieder. Abb. 10 zeigt zusätzlich zu den H_2 -Konzentrationen die Summe aus CO- und H_2 -Konzentration für den ATR 8. Diese blieb während der ersten 1.500 h annähernd konstant. Dieses Ergebnis legt den Schluss nahe, dass der Abfall der Konzentration an H_2 in den ersten 1.130 h mit einer verringerten Aktivität des Katalysators für die Wasser-Gas-Shift Reaktion erklärt werden kann. Leider verringerte sich gegen Ende des Experimentes auch die Summe aus CO- und H_2 -Konzentration, was darauf schließen lässt, dass sich auch die Aktivität des Katalysators für die eigentliche Reformierungsreaktion verringert hatte.

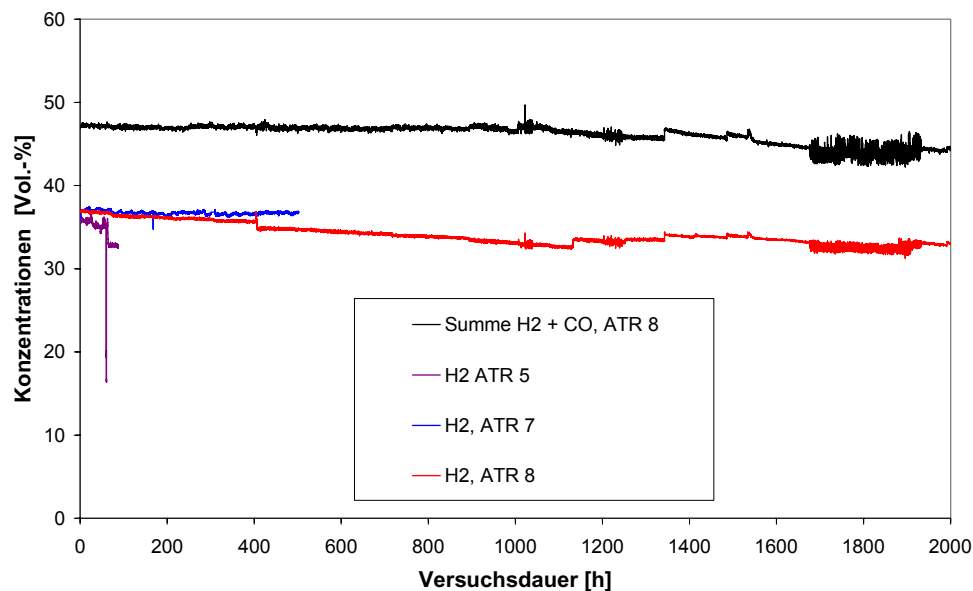


Abb. 10: H_2 -Konzentrationen während der autothermen Reformierung von entschwefeltem Jet A-1 in den Reaktoren ATR 5, ATR 7 und ATR 8, Summe an H_2 - und CO-Konzentration im ATR 8

ATR 5		ATR 7		ATR 8	
Zeit [h]	TOC [mg/l]	Zeit [h]	TOC [mg/l]	Zeit [h]	TOC [mg/l]
23	13,6	6	5,5	2	1,7
44	14,0	95	0,7	138	0,6
65	20,5	239	0,6	211	0,7
81	40,5	311	0,5	304	0,9
86	64,4	407	0,5	401	1,7
		500	0,6	497	4,3
				640	22,6
				711	29,8
				804	41,2
				893	26,8
				1.005	75,3
				1.101	69,7
				1.245	139
				1.299	128
				1.411	105
				1.506	116
				1.602	115
				1.700	126
				1.843	131
				1.915	108
				2.007	103

Tab. 1: Menge an organisch gebundenen Komponenten (TOC) im nicht umgesetzten, kondensierten Wasser der autothermen Reformierung von Jet A-1

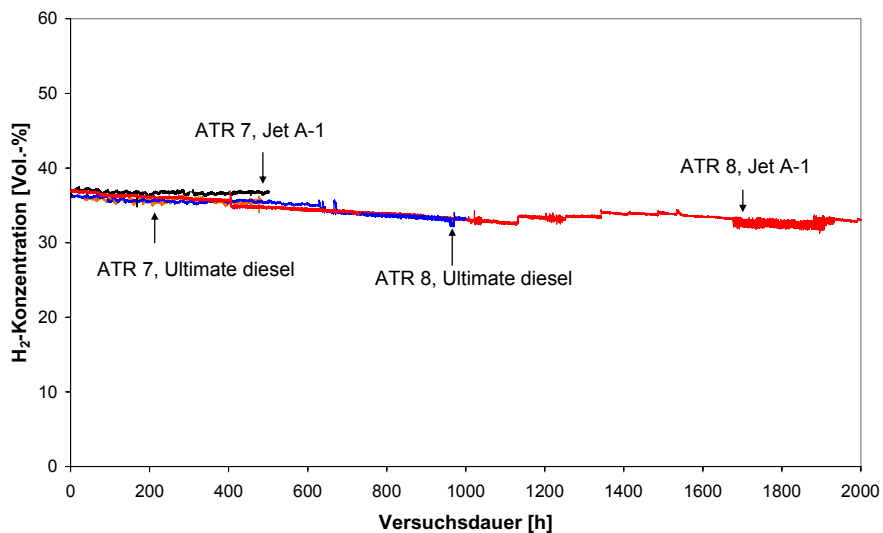


Abb. 11: H₂-Konzentrationen während der autothermen Reformierung von entschwefeltem Jet A-1 sowie Ultimate Diesel in den Reaktoren ATR 7 und ATR 8

Die TOC-Werte aus Tab. 1, die sich von anfänglich ca. 1 mg/l auf ca. 100 mg/l – 130 mg/l erhöhten, untermauern diese Schlussfolgerung. Außerdem wurde in der zweiten Hälfte des Experimentes eine Ölphase auf dem auskondensierten Wasser beobachtet. Dies ist ein Beweis für nicht umgesetztes Jet A-1. Eine gravimetrische Analyse der Masse der Ölphase ergab, dass der Umsatz an Jet A-1 nach 2.000 h immer noch 99 % betrug. Abb. 11 zeigt einen Vergleich der H₂-Konzentrationen bei der autothermen Reformierung von Jet A-1 und Ultimate Diesel, die mit den Reaktoren ATR 7 und ATR 8 erzielt wurden. Es wird deutlich, dass mit beiden Kraftstoffen vergleichbare Langzeitstabilitäten erreicht wurden.

1.3.3 Umsatzbestimmung

Für die Umsatzbestimmung wird in der Regel die Kohlenstoffbilanz herangezogen. In der Kohlenstoffbilanz findet man auf der Produktseite die gewünschten Produkte Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) und nicht oder nur partiell umgesetzte Kohlenwasserstoffe wieder. Die Bildung von Methan (CH₄) ist aufgrund der Lage des chemischen Gleichgewichts nicht zu vermeiden und wird den Produkten zugerechnet. Die Berechnung des Umsatzes auf Basis der gebildeten Produkte führt bei hohen Umsätzen (> 95 %) zu großen Fehlern, so dass die Bestimmung der Restkohlenwasserstoffe für die Auswertung heranzuziehen ist.

Zugeführter Kohlenstoff = Kohlenstoff im Produktgas + Restkohlenstoff

$$N \cdot \dot{n}_{C_NH_M}^{Ein} = \frac{\dot{V}_G p}{R \cdot T} \cdot (y_{CO}^{MS} + y_{CO_2}^{MS} + y_{CH_4}^{MS}) + \frac{\dot{V}_G p}{R \cdot T} \sum_j (y_j \cdot N_j)$$

Die Analyse der Restkohlenwasserstoffe erfolgt in maximal drei Stoffströmen. In der Gasphase werden leichtflüchtige Nebenprodukte, C₂ – C₇-Kohlenwasserstoffe, mittels GC-MS-Kopplung detektiert. Nach der Abkühlung des Produktgases bildet sich ein Kondensat, welches bei hohen Umsätzen nur aus einer wässrigen Phase (WP) mit darin gelösten flüssigen Kohlenwasserstoffen besteht. Bei niedrigeren Umsätzen bildet sich eine organische Flüssigphase (OP) aus, die zunächst durch Schlierenbildung beim Rühren und durch Bildung von „Fettaugen“, bei größeren Mengen durch eine separate Phase erkennbar wird. Die Umsatzberechnung erfolgt mit den Messdaten nach

$$\xi_{OC} = 1 - \left(\sum_j (y_j^{GC-MS} \cdot N_j) \cdot \frac{\dot{V}_G p}{R \cdot T} + N_{TOP} \frac{\dot{m}_{(C_NH_M)_{OP}}^{OP}}{M_{(C_NH_M)_{OP}}} + TOC \cdot \frac{\dot{V}_{WP}}{M_c} \right) / N \cdot \frac{\dot{m}_{C_NH_M}^{Ein}}{M_{C_NH_M}}$$

Die Verteilung der Restkohlenwasserstoffe auf die verschiedenen Phasen hängt von der Zusammensetzung und den thermodynamischen Eigenschaften der Einzelkomponenten ab. Kurzkettige Kohlenwasserstoffe wie Butadien, Propen und Benzol verbleiben nach der Abkühlung auf ca. 15 °C in der Gasphase, langkettige Moleküle werden verflüssigt. Die Löslichkeit dieser Komponenten entscheidet über das Auftreten einer organischen Phase. Ein Aromat wie ortho-Xylol (C₈H₁₀) erreicht eine Löslichkeit von 173 mg/l bei 25 °C (TOC: 1.384 mg/l), ringförmige Verbindungen wie Cyclooctan (C₈H₁₆) noch 8 mg/l und Iso- und n-Oktan (C₈H₁₈) 2 bzw. 0,7 mg/l.

Im Produktgas wurden bisher nur beim Betrieb älterer Reaktoren (Typ ATR 5) und für einen ATR Typ 8 mit ARAL Ultimate Diesel nach einer kurzfristigen Betriebsphase unter äußerst ungünstigen Mischungsverhältnissen nach 1.000 h ca. 55 ppm Toluol, 25 ppm Butadien und

13 ppm Benzol gefunden. Dies führt zusammen mit einem TOC-Wert von 130 mg/l zu einem Umsatz von 99,7 %, wobei die Kohlenwasserstoffe in der Gasphase den Umsatz dominieren. Die Messsignale einzelner Komponenten sind zwar unterhalb von 1 ppm sichtbar, lassen sich aber nicht mehr eindeutig vom Grundsignal separieren. Nimmt man einen Gehalt von 3 ppm C in der Gasphase an, ergibt sich rechnerisch ein Umsatz von 99,999 %.

Die Genauigkeit der TOC-Messung ist mit 0,1 mg C/l hingegen sehr viel höher. Es gilt zu beachten, dass bei Messungen von reinem Wasser die Proben mit ultraviolettem Licht zu bestrahlen sind, um eine Keimbildung und den Aufbau von organischem Kohlenstoff zu verhindern. Unbehandeltes Wasser weist TOC-Werte von ca. 2 mg/l auf. Nach Betrieb der Reaktoren vom Typ ATR 7 mit Aral Diesel Ultimate und mit schwefelarmem Kerosin wurden nach 500 h jeweils 2 bzw. 0,6 mg/l organisch gebundener Kohlenstoff gefunden. Nach 1.100 h wurde ein TOC-Wert von 70 mg/l beim Betrieb eines ATR Typ 8 mit schwefelarmem Kerosin bestimmt. Da keine Peaks im GC-MS und keine organische Phase im Kondensat sichtbar waren, kann man einen Umsatz von 99,99 % berechnen.

Nach 1.100 h stationärem Dauerbetrieb mit schwefelarmem Kerosin bildeten sich erste organische Phasen auf der Oberfläche des wässrigen Kondensats aus. Nach 1.800 h und 1.900 h konnte der Umsatz gravimetrisch bestimmt werden. Es ließen sich Umsätze zwischen 98,2 % und 98,8 % feststellen. Die Korrektur des Quotienten der Kohlenstoffatome im Molekül zur Molmasse zwischen Kerosin und der separierten organischen Phase ist vernachlässigbar. Die Messungen können erst ab einer aufgefangenen Masse pro Stunde von 5 g/h organischer Phase und 2.000 g/h wässriger Phase bestimmt werden. Dies entspricht einem maximalen Umsatz von 99,5 % für die Anwendung dieser Bestimmungsmethode.

Versuche im Systembetrieb müssen zeigen, welche Umsätze für eine Vermeidung von Alterungserscheinungen in der Gasnachbehandlung und der Brennstoffzelle erforderlich sind.

1.3.4 Benchmark

Um die Untersuchungen des Degradationsverhaltens der Reformer vom Typ ATR 5, ATR 7 und ATR 8 beim Betrieb mit konventionellen Kraftstoffen einzuordnen, wurden veröffentlichte Daten aus begutachteten Zeitschriften, Tagungsbänden und Internetauftritten zusammengetragen und analysiert. Ein vollständiger Benchmark umfasst verschiedene Leistungsmerkmale, z.B. Leistungsbereich, Lebensdauer, Umsatzverhalten, Produktspektrum, Leistungsdichte, Leistungsgewicht, Startzeit, Ansprechzeiten bei Lastwechseln usw. Abb. 10 zeigt die Größen Restkohlenwasserstoff, Betriebszeit, Leistung und Leistungsdichte im internationalen Vergleich. Für viele Entwicklungen liegen nur vereinzelte Ergebnisse vor, die Randbedingungen bezüglich Reformierungsverfahren und verwendetem Kraftstoff sind durchaus unterschiedlich. Im rechten Diagramm kann auch ein Mikrodampfreformer beim Betrieb mit Isooktan die Leistungsdichten eines ATR 5/ ATR 8 mit Werten zwischen 1,5 - 2 kW_e/l erreichen. Reformer, die nach dem Prinzip der partiellen Oxidation arbeiten, sind sehr kompakt. Leistungsdaten sind hierzu nicht bekannt. Die veröffentlichten Umsätze von POX-Reformern beim Betrieb mit Kerosin und Diesel liegen im Bereich von 95 – 90 %. Autotherme Reformer erreichen Umsätze zwischen 98 % für einen frischen Katalysator und 92 % nach 300 h. Japanische Forscher entwickeln Systeme für die Hausheizungstechnik basierend auf der Dampfreformierung von Kerosin mit langen Betriebszeiten von 8.000 h und bemerkenswerten Umsätzen von 98 %.

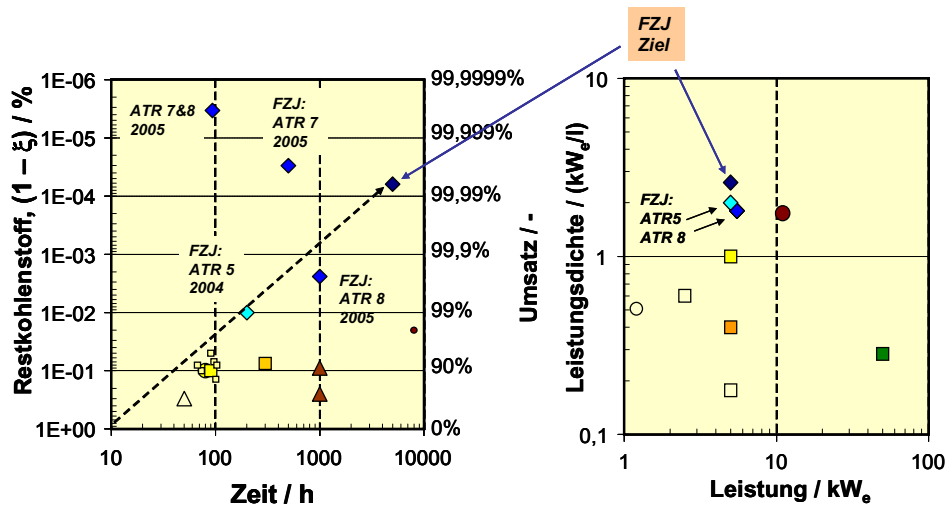


Abb. 12: Benchmark der Reformerentwicklung am IEF-3 im Hinblick auf Umsatz, bzw. im Produktgas vorhandene Restkohlenwasserstoffe, Betriebszeit, Leistung und Leistungsdichte.

Die Entwicklung im IEF-3 zielt auf Umsätze von 99,99 % nach 5.000 h Betriebsstunden ab. Aktuelle Messungen an Reaktoren vom Typ ATR 8 zeigen Umsätze größer 99,7 % nach 1.000 h mit ARAL Diesel Ulimite und nach 2.000 h 99 % für schwefelarmes Kerosin.



A close-up photograph of a human eye with a blue iris and a contact lens. The eye is looking slightly to the left. The contact lens is visible on the cornea, and the eyelashes are clearly defined. The background is a soft, out-of-focus light blue.

2

Bildung

Aus- und Weiterbildung

- Weiterbildungs- und Demonstrationszentrum Brennstoffzellen
- Mitarbeiter mit Lehrverpflichtungen an Hochschulen

2.1 Weiterbildungs- und Demonstrationszentrum Brennstoffzellen

Nach Abschluß des durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) und dem NRW-Landesministerium für Wirtschaft und Arbeit (MWA) geförderten Projekts „Weiterbildungs- und Demonstrationszentrum Brennstoffzellen“ wurden mit Eigenmitteln des IEF-3 eine Vielzahl unterschiedlichen Bildungsmaßnahmen durchgeführt.

2.1.1 Durchführung von Seminaren, Praktika sowie Informations- und Besichtigungsveranstaltungen

Im Rahmen von Zusammenarbeiten mit Schulen der Region, der Fachhochschule Aachen, Standort Jülich, der zentralen Berufsausbildung und dem Bereich Unternehmenskommunikation des Forschungszentrums Jülich wurden zahlreiche Veranstaltungen für Schüler, Lehrer, Studenten und Besucher des IEF-3 durchgeführt. Im Einzelnen handelt es sich um die folgenden Maßnahmen

- IHK Aachen und KvK Maastricht: Für Mitgliedsunternehmen der beiden regionalen Kammern wurden 2005 zwei Brennstoffzellen-Seminare mit je etwa 35 Teilnehmern durchgeführt, in denen die Potentiale zum Technologietransfer von der Forschung in die Industrie aufgezeigt wurden.
- Schulen des Landes NRW: Für Schüler und Studenten wurden 2005 drei Brennstoffzellen-Seminare mit insgesamt 55 Teilnehmern durchgeführt, die der Einführung in die Grundlagen und der Information über die Anwendungen der Brennstoffzellentechnik gewidmet waren.
- Schülerlabor des Forschungszentrums Jülich: Zusammenarbeit bei der Erarbeitung, Erstellung und Durchführung von Experimenten zur Brennstoffzellentechnik
- Seminar für Schüler und Lehrer (20 Personen) des Immanuel-Kant-Gymnasiums Dortmund zum Thema „Brennstoffzellensystemen und Wasserstoff“
- Solarpraktikum für Studenten der FH Aachen, Standort Jülich zum Thema „Elektrolyse und Brennstoffzellen“ (7 Studenten in 2005 und 11 Studenten in 2006)
- Berufsorientierungs- und Schülerpraktika für Schüler aus Schulen der Region zum Thema „Fachberufe für die Brennstoffzellentechnik“
- Informations- und Besichtigungsveranstaltungen für Interessierte (über 40 Veranstaltungen mit insgesamt fast 1.000 Teilnehmern in 2006) zum Thema „Brennstoffzellentechnik“
- Präsentation des multimedialen Lernprogramms „Brennstoffzelle“ im Rahmen des Tages der Neugier 2006 im Forschungszentrum Jülich



Abb. 13: Besucher des Tags der Neugier treffen Exponate des IEF-3

2.1.2 Mitwirkung an externen Veranstaltungen

Mitarbeiter des IEF-3 wirkten auf einer Reihe externer Veranstaltungen als eingeladene Referenten für Überblickvorträge oder zu ausgewählten Fachthemen aus dem Bereich „Brennstoffzellentechnik“.

- Fachseminar für Interessenten aus der Forschung, Entwicklung und Herstellung von Brennstoffzellensystemen zum Thema „Simulation von Brennstoffzellensystemen“ im Rahmen der WBzU-Veranstaltungen mit 16 Teilnehmern in Ulm
- Fachseminar für Interessenten aus der Forschung, Entwicklung und Herstellung von Brennstoffzellensystemen zum Thema „Brennstoffzellen-Kleinantriebe – Eine charmante Marktnische?!“ im Rahmen der WBzU-Veranstaltungen mit 16 Teilnehmern in Ulm
- Tutorial für Berufsanfänger und wissenschaftlich-technisch Interessierte zum Thema „Fuel Cells“ im Rahmen des Lucerne Fuel Cell Forum 2006
- Vortrag für Fachleute und Interessierte zum Thema „Brennstoffzellentechnik“ im Rahmen des Energie Congress der Aachener Energietage 2006
- Präsentation des multimedialen Lernprogramms „Brennstoffzelle“ im Rahmen der Jahrestagung 2006 des Forschungsverbunds Sonnenenergie (FVS) und der Aachener Energietage 2006

2.1.3 Vorträge zum Projektstatus

Im Rahmen von fachspezifischen Konferenzen sowie von Informationsveranstaltungen im Vorfeld der Kooperationsanbahnung wurden die Ergebnisse und Angebote des Projekts „Weiterbildungs- und Demonstrationszentrum Brennstoffzelle“ einer vielfältigen Zuhörerschaft vorgestellt. Es wurden in Abhängigkeit von der Ausrichtung der Veranstaltung Fragen zum Bildungsthema „Brennstoffzellentechnik“ beantwortet und zukünftige Bedarfe der unterschiedlichen Bereiche diskutiert.

- Vorstellung der Projektergebnisse des FZJ und WBzU „Hydrogen and Fuel Cells: Education and Training Prior to Market Introduction“ im Rahmen des 3rd International German Hydrogen Energy Congress 2006 in Essen

- Vorstellung der Projektergebnisse im Rahmen eines Start-up-Treffens und Orientierungsgesprächs mit Vertretern der RAG Bildung, des DGB, der Stadt Herten und des Projekts HyChain Minitrans

2.1.4 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Der Aufbau, die Einrichtung und die Durchführung von Maßnahmen zur Aus- und Weiterbildung sowie zur Qualifizierung rund um das Thema „Brennstoffzellentechnik“ werden sowohl von der erzeugenden Industrie als auch von den relevanten Bildungseinrichtungen immer mehr in den Fokus des Interesses gerückt. Um diesem Anspruch gerecht zu werden, haben sich spezielle Initiativen gebildet, die mit ihrer fachspezifischen Kompetenz und bereits verfügbaren Angeboten zur Zusammenarbeit zur Verfügung stehen.

- Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm e.V. (WBzU), Heinz-Piest-Institut für Handwerkstechnik (HPI) der Universität Hannover, Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung (FhG-ISI) und Ludwig-Bölkow-Systemtechnik (LBSt):
 - a. Gründung des Brennstoffzellen-Bildungsnetzwerks (BZ-BNW)
 - b. Einrichtung eines Internetportal „Brennstoffzellen-Bildungsnetzwerk“
 - c. Organisation und Durchführung von Veranstaltungsreihen
 - d. Erstellung des Masterplans „Aus- und Weiterbildung Brennstoffzellen“
- Bundestechnologiezentrum für Elektro- und Informationstechnik e.V. (bfe), Lehrstuhl für Elektrische Energieversorgung der Universität Dortmund und Fachhochschule Aachen Abteilung Jülich:
 - a. Erarbeitung und Bereitstellung von Vorlagen für Lehrmodule im Unterauftrag
 - b. Erarbeitung und Bereitstellung von multimedialen Lerneinheiten und Präsenzschnulungseinheiten (nur bfe) im Unterauftrag
- Forschungsgruppe Praxisnahe Berufsbildung (FPB) der Universität Bremen, Vaillant GmbH, Initiative Brennstoffzelle (IBZ) und Bundesinstitut für Berufsbildung (BIBB):
 - a. Ermittlung der Informations- und Qualifikationsbedarfe für die Anwendung von Brennstoffzellen in der Haustechnik und Herausgabe der Ergebnisse in Form einer Broschüre
 - b. Gründung eines Arbeitskreises „Brennstoffzellen in der Haustechnik“ zur Verstetigung der Zusammenarbeit
 - c. Gründung der Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle (IQ-BZ) ein Bündnis zum Umgang mit dem Informations- und Qualifizierungsbedarf für Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien
- Das Projekt „Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm (WBzU)“ verfolgt in partnerschaftlicher Weise vergleichbare Projektziele. Ein umfangreicher Austausch und eine konstruktive Zusammenarbeit kennzeichnen den gemeinsamen Weg.
- Das Projekt „Anforderungen an das Handwerk durch die Innovation Brennstoffzelle“ wurde über die Zusammenarbeit im BZ-BNW durch Demonstrationsmaterialien, Diskussionsbeiträge und Infomationen unterstützt.
- Europäische Wasserstoff und Brennstoffzellen Technologie-Plattform - Initiative Group Education and Training: Mitarbeit als stellvertretender Leiter der Arbeitsgruppe

„Handwerk und Industrie“ bei der Erstellung eines europäischen Aktionsplans für das 7. Rahmenprogramm der EC für die Zeit von 2007 bis 2011

- Hydrogen und Brennstoffzellen Expertenrat (HYBERT): Mitarbeit in der HYBERT-Koordinierungsgruppe zur Beratung der und zum Informationsaustausch mit den involvierten Ministerien
- International Partnership for the Hydrogen Economy (IPHE): Education Task Force: Unterstützung von Aus- und Weiterbildungsaktivitäten der IPHE im Bereich Wasserstoff und Brennstoffzellen
- Mitarbeit in der Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle (IQ-BZ) bei den Bemühungen um eine Umsetzung von Informations- und Qualifizierungsmaßnahmen für Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien
- Anfertigung eines Projektantrags auf die Förderung der Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle (IQ-BZ) zur Wahrnehmung der Aufgaben des Arbeitskreises „Aus- und Weiterbildung/-Öffentlichkeitsarbeit“ des Strategierats Wasserstoff und Brennstoffzellen
- Vorstellung des Projektantrags der IQ-BZ bei Vertretern des BMBF in Bonn und Diskussion über die Realisierung einer Förderung. Eine Projektförderung durch die vertretenen Referate „Neue Medien in der Bildung“, Berufliche Bildung“ und „Mikrosystemtechnik“ des BMBF konnte wegen anders gelagerter Zuständigkeiten und Zielsetzungen nicht in Aussicht gestellt werden.
- Anfertigung der Vorlage zu einer Projektskizze „Weiterbildungsmaßnahmen im Vorfeld der Qualifizierung Brennstoffzellen“ für das Kompetenznetzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW
- Fortführung der Aktivitäten des Konsortiums „Brennstoffzellen-Bildungsnetzwerk“ und weitere Pflege des gemeinsamen Internetportals
- Angebot und Vertrieb der CD-ROM „Brennstoffzelle“ durch das Bundestechnologiezentrum für Elektro- und Informationstechnik e.V., Oldenburg und die Vogel Industrie Medien GmbH, Würzburg mit dem Ziel der Informationsweitergabe, Akzeptanzsteigerung und Weiterbildung. Seit dem Erscheinen der CD-ROM in 2004 wurden 285 Stück verkauft.
- Anpassung der bereitstehenden Lehrmodule an die Erfordernisse zu bedienender Kunden
- Unterstützung und Einbindung von Ausbildungs- und Kompetenzzentren (WBzU und RAG Bildung) bei der Planung und Durchführung gemeinsamer Schulungsveranstaltungen am Ort des jeweiligen Zentrums
- Vorbereitung einer Aufstellung und Zusammenarbeit von Akteuren des geplanten Qualifizierungs- und Informationszentrums Brennstoffzellentechnologie in Herten

2.2 Mitarbeiter mit Lehrverpflichtungen an Hochschulen

Im Sinne des IEF-3-Leitbildes leisten Wissenschaftler des Institutes neben ihrer Forschungs- und Entwicklungsarbeit Beiträge in der Lehre an Hochschulen. Im Rahmen des Jülicher Modells verfügt das IEF-3 über eine gemeinsame Berufung mit der RWTH Aachen (Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten) sowie zwei Berufungen mit der Fachhochschule Aachen, Standort Jülich (Prof. Dipl.-Ing. Ludger Blum und Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters). Darüberhinaus bestehen Lehrverpflichtungen mit der Universität Bochum (Dr.-Ing. Andreas Gubner und Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters) und der Universität Ulm (Prof. Dr. rer. nat. Eckhard Spohr).



Abb. 14: Hochschulen mit Lehrbeiträgen von IEF-3-Mitarbeitern

2.2.1 Lehrveranstaltungen von Hochschullehrern mit Berufung

Name	Thema	Art/Umfang Semester		Hochschule
Prof. L. Blum	Brennstoffzellen – Die Zukunft der dezentralen Energieversorgung!?	V/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
	Fuel Cells – The Future for Dispersed Power Supply!?	V/2	SS	
Prof. Dr. R. Peters	Basics and applications of chemical reaction theory – simulation of dynamic processes in energy systems with MATLAB/Simulink	V/2 Ü/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
Prof. Dr. D. Stolten	Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen	V/2 Ü/2	WS	RWTH Aachen

2.2.1.1 Brennstoffzellen – Die Zukunft der dezentralen Energieversorgung!?

Herr Prof. Ludger Blum vertritt an der FH Aachen, Standort Jülich, das Fachgebiet Brennstoffzellentechnik. Im Diplomstudiengang Energie- und Umwelttechnik sowie im Masterstudiengang Energy Systems wird im Wahlpflichtfach „Brennstoffzellen für stationäre Anwendungen“ Verständnis für Funktion, Aufbau, Verhalten, Vorteile und Nachteile der verschiedenen Brennstoffzellentypen vermittelt sowie die Fähigkeit zur verfahrenstechnischen Auslegung von Brennstoffzellensystemen. Die Lehrinhalte sind: Grundlagen der Brennstoffzelle, Brenngasbereitstellung, Wirkungsgrade, Funktion und Aufbau der verschiedenen Brennstoffzellentypen, Anforderungen an die Brennstoffzellenanlage, Verfahrenstechnik verschiedener Brennstoffzellenanlagen für unterschiedliche Anwendungen, Energiebilanzierung eines Brennstoffzellensystems und Stand der Anlagentechnik. Pro Semester nehmen durchschnittlich 12 Studenten das Veranstaltungsangebot wahr.

2.2.1.2 Basics and applications of chemical reaction theory – simulation of dynamic processes in energy systems with MATLAB/Simulink

Herr Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters vertritt an der FH Aachen, Standort Jülich, das Fachgebiet Energieverfahrenstechnik. Im Fach „Basics and Applications of Chemical Reaction Theory – Simulation of Dynamic Processes in Energy Systems with Matlab/Simulink“ werden die Grundlagen der chemischen Verfahrenstechnik und dynamische Simulationen von Reaktionsapparaten miteinander verknüpft. In Vorlesung und Übung werden als Beispiele die Brenngaserzeugung und die Brennstoffzellen-Systemtechnik für Brennstoffzellen-Antriebssysteme mit Methanol und für die Bordstromversorgung basierend auf Diesel herangezogen. Die Veranstaltung ist für die 30 – 40 Studenten des Studiengangs Master of Science in Energy Systems verbindlich.

2.2.1.3 Grundlagen und Technik der Brennstoffzellen

Herr Prof.-Dr.-Ing. Detlef Stolten vertritt an der RWTH Aachen den Lehrstuhl für Brennstoffzellen. Die angebotenen Lehrveranstaltungen befassen sich mit der Umwandlung von regenerativen und fossilen Energieträgern zum Einsatz in Brennstoffzellen für den portablen, stationären und mobilen Bereich. Die verfahrens- und systemtechnischen Betrachtungen umfassen Hochtemperatur- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen sowie die Erzeugung der brennstoffzellenspezifischen Brenngase. Diese Aspekte werden von physikalisch-chemischen Grundlagenbetrachtungen begleitet. Systemanalytische Studien der Energieverfahrenstechnik einschließlich Kostenabschätzungen dienen einer ganzheitlichen Betrachtung mit Blick auf eine zukünftige Markteinführung. Im Wintersemester 2006/2007 nahmen knapp 50 Studenten an den Vorlesungen und Übungen teil. Im Rahmen der bestehenden Kooperation mit dem Forschungszentrum Jülich bietet der Lehrstuhl Studierenden die Möglichkeit zur Mitarbeit durch die Anfertigung von Studien- und Diplomarbeiten sowie durch projektbezogene Tätigkeiten als wiss. Hilfskraft.

2.2.2 Lehrveranstaltungen von Lehrbeauftragten an Hochschulen

Name	Thema	Art/Umfang Semester		Hochschule
Dr. B. Emonts	Der Wasserstoff und seine Umwandlung über den Elektrolyse- und Brennstoffzellenprozeß	V/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
	Elektrolyseur und Brennstoffzelle	P/4	SS	FH Aachen Standort Jülich
Th. Grube	Basics and Applications of Chemical Reaction Theory – Simulation of Dynamic Processes in Energy Systems with Matlab/Simulink	Ü/2	WS	FH Aachen Standort Jülich
Dr. A. Gubner	Brennstoffzellenanwendungen: Hochtemperatur-Brennstoffzellen	V1,5	WS	Ruhr-Universität Bochum
Prof. Dr. R. Peters	Brennstoffzellenanwendungen: Niedertemperatur-Brennstoffzellen	V1,5	WS	Ruhr-Universität Bochum
Prof. Dr. E. Spohr	Theoretische und Computer-Chemie	V/2	WS/SS	Universität Ulm

2.2.2.1 Der Wasserstoff und seine Umwandlung über den Elektrolyse- und Brennstoffzellenprozeß

Dr. Bernd Emonts führt an der FH Aachen, Standort Jülich, im Fach Elektrolyseur und Brennstoffzelle eine Vorlesung sowie ein mehrstündiges Praktikum für kleine Gruppen (5 – 10 Studenten) durch. Dabei werden die elektrochemischen Grundlagen beider Umwandlungsprozesse hergeleitet, die technische Ausführung unterschiedlicher Gerätetypen erläutert und in der Praxis bewährte Anwendungen vorgestellt. Das anschließende Praktikum wird im IEF-3 an einem Energiespeichersystem mit Druckelektrolyseur und PE-Brennstoffzelle sowie Druckspeichern für Wasserstoff und Sauerstoff unter Anleitung durchgeführt. Dabei werden die wichtigsten Betriebsparameter von den Studenten dokumentiert und anschließend die Betriebskennlinien sowie die Gerätewirkungsgrade eigenständig bestimmt.

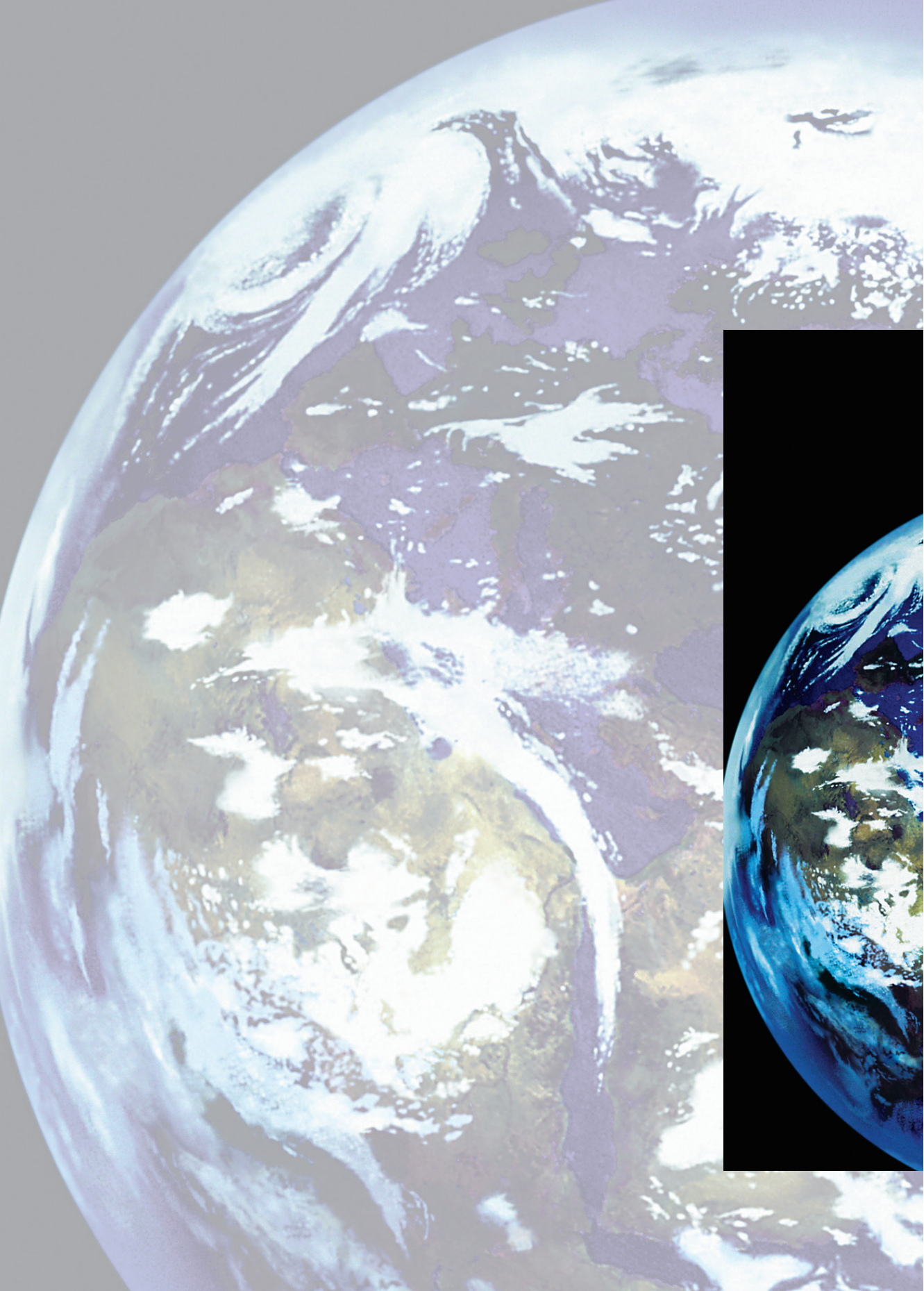
2.2.2.2 Brennstoffzellenanwendungen: Hoch- und Niedertemperatur-Brennstoffzellen

Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters und Dr. Andreas Gubner erfüllen an der Fakultät für Maschinentechnik der Universität Bochum mit der Vorlesung „Brennstoffzellenanwendungen: Hoch- und Niedertemperaturbrennstoffzellen“ einen Lehrauftrag im Rahmen des Hauptstudiums (5 -10 Studenten). Nach einer umfangreichen Einführung in die Brennstoffzellentechnik und in die Energiesituation weltweit werden zunächst die physikalisch-chemischen Grundlagen der Elektrochemie dargestellt. Die technischen Grundlagen vertiefen vor allem die Wärme- und

Stofftransportvorgänge in Zelle, Stack und Peripherie. Die Betrachtung von Brennstoffzellensystemen führt dann zu den Techniken der Reformierung. Im Anschluss an diese grundlegenden Abschnitte werden spezielle Brennstoffzellentypen und deren Anwendungen im Detail diskutiert. Abgeschlossen wird die Vorlesung durch eine Betrachtung und Analyse möglicher Energieträger für die Brennstoffzelle und durch die Diskussion einiger wirtschaftlicher Aspekte.

2.2.2.3 Theoretische und Computer-Chemie

Prof. Dr. Eckhard Spohr liest an der Universität Ulm im Fach Theoretische und Computerchemie Spezialvorlesungen für kleine Gruppen von (5-10) Doktoranden zu den Themen Computersimulation, Statistische Mechanik und Flüssigkeitstheorie.



Berichte

Wissenschaftlich- Technische Berichte

- Schwerpunktthema Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
- Schwerpunktthema Hochtemperatur-Brennstoffzellen
- Schwerpunktthema Brenngaserzeugungssysteme
- Querschnittsthema Verfahrens- und Systemanalyse
- Querschnittsthema Analytik
- Querschnittsthema Qualitätsmanagement

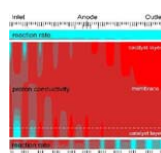
3.1 Schwerpunktthema Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen

3.1.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Vor dem Hintergrund, dass der Einsatz von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) für kleine, mobile Anwendungen z. B. im Bereich *Material Handling* als Ersatz für Bleibatterien kurz- bis mittelfristig interessant erscheint, hat das IEF-3 einen deutlichen Schwerpunkt auf deren Erforschung und Entwicklung gesetzt. Die Arbeiten reichen von der Untersuchung der elektrochemischen Reaktionen an optimierten Elektrodenstrukturen, der Charakterisierung von neuen Membranen, der Optimierung von Zellkomponenten wie der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) oder Verteilerstruktur und deren Herstellungsmethoden, der Charakterisierung von MEAs bis zur Stack- und Systementwicklung. Unterstützt werden die Arbeiten durch physikalisch-chemische Grundlagenuntersuchungen.

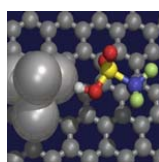
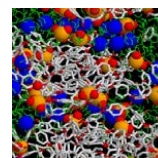
3.1.1.1 Physikalisch-chemische Grundlagen

Für eine erfolgreiche Entwicklung von Brennstoffzellenkomponenten, -zellen und -stacks ist eine umfassende Kenntnis der Materialeigenschaften und der komplexen Wechselwirkungen zwischen den Materialien notwendig. Neben dem Experiment tragen auch Theorie und Computermodellierung wesentlich zum grundlegenden Verständnis von Strukturen und Prozessen in Brennstoffzellen bei. Ziel der physikalischen und physikalisch-chemischen Untersuchungen ist das grundlegende Verständnis von Strukturen und Prozessen auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen einerseits, und der Einsatz dieser Erkenntnisse für die Weiterentwicklung der PEFC und DMFC andererseits. Dazu werden atomistische und Kontinuums-simulationsverfahren entwickelt und eingesetzt.



Unsere numerischen und analytischen Modelle für Zellen und Stacks basieren auf den fluiddynamischen Gleichungen. Ziel der Modellbildung ist das Verständnis der Physik des Zell- und Stackbetriebs und die Suche nach neuen Designs. Unter anderem ermöglichte es unser DMFC-Modell, die Bedingungen eines neuartigen Betriebsmodus zu identifizieren, bei dem ein Teil der Zelle Methanol zu Wasserstoff reformiert und der andere den Wasserstoff als Brennstoff verbraucht. Das Stackmodell zeigt, wie es in der Umgebung nichtleitender Fehlstellen zu einer lokalen Erhöhung der Stromdichte kommen kann, was ein möglicher Mechanismus für die Stackalterung sein kann.

Auf molekularer Ebene werden Modelle für den Protonentransport in Polymerelektrolyten entwickelt und mit Hilfe der klassischen Molekulardynamikmethode simuliert. Die Simulationsrechnungen lassen Rückschlüsse auf die atomaren Mechanismen des Protonentransportes zu. Zusätzlich erlauben sie die Bestimmung der Protonenmobilität in Abhängigkeit von Betriebsparametern der Brennstoffzelle oder der chemischen Struktur des Polymers.

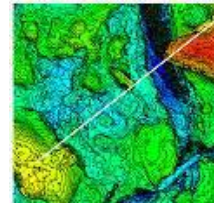


Ab initio-Molekulardynamiksimulationen werden eingesetzt, um die Elementarschritte der anodischen Oxidation von Methanol an Edelmetallkatalysatoren und der Sauerstoffreduktion auf Lanthan-Strontium-Manganoxidoberflächen zu untersuchen. Aufgrund der Berücksichtigung des Umgebungseinflusses auf die elektronische Struktur von Reaktanden und Produkten können so mechanistische Details der elektrokatalytischen Reaktionen in der Brennstoffzelle untersucht werden.

3.1.1.2 Elektrochemie, Stack- und Systementwicklung

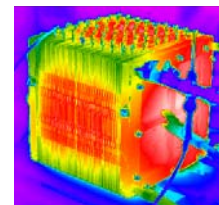
Die FuE Arbeiten zur Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) konzentrieren sich auf die Entwicklung von DMFC-Systemen in der kW-Klasse für batteriebetriebene Lagerhilfsgeräte (Horizontalkommissionierer). Dazu sind DMFC-Energiesysteme notwendig, die baulich und energetisch den vorhandenen Pb-Akkumulator ersetzen können. Schwerpunkte im Berichtszeitraum waren die Gesamtentwicklung bzw. Hybridisierung des DMFC-Systems und Arbeiten, die zu einem wirtschaftlichen Einsatz in Hinsicht auf Dauerhaltbarkeit und Leistungsdichte des Stacks führen sollen.

Vorraussetzung für den Markteintritt von Direktmethanol-Brennstoffzellen im Bereich portabler und kleiner mobiler Anwendungen ist nicht nur eine hohe Leistungsdichte und Langzeitstabilität, sondern auch ein mit bestehenden Techniken vergleichbares Kostenniveau. Die spezifische elektrische Leistung der Membran-Elektroden-Einheit hat einen direkten Einfluss auf die Größe des Brennstoffzellenstacks und somit auf die Leistungsdichte und die Kosten. So konzentrieren sich die Arbeiten im Bereich der Weiterentwicklung von MEA-Komponenten auf elektrochemische und strukturelle Untersuchungen mit dem Ziel, die Medien- und Stromverteilung in den Elektroden zu optimieren und damit die Leistung der MEA's bei gleichzeitiger Reduzierung der Edelmetallbelegung zu verbessern.



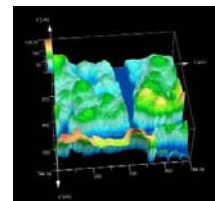
Im Bereich der Weiterentwicklung von Herstellverfahren für Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit (MEA) konzentrieren sich die Arbeiten auf die kontinuierliche, maschinelle Herstellung von Gasdiffusionselektroden (GDE) und hierbei schwerpunktmäßig auf die Entwicklung von geeigneten Katalysatorpasten für die Applikation der Katalysatorschicht auf Diffusionsschichten mittels Rakeltechnik im Technikummaßstab.

Im Schwerpunkt Stack-Entwicklung konzentrieren sich die Arbeiten auf eine weitere Steigerung der Leistungsdichte unter Beibehaltung der Funktionalität und Zuverlässigkeit von DMFC- und PEFC-Stacks. Ein wichtiger Aspekt hierbei ist die Materialauswahl für Bipolar- bzw. Kollektorplatten. Hier sind von besonderer Bedeutung Werkstoffe, die keine Wechselwirkung mit den Zellkomponenten eingehen, ihre Funktionalität über lange Zeit beibehalten und kostengünstig herzustellen sind.



In der Systemtechnik werden für Leistungen im kW-Bereich mögliche Anwendungen gesucht und gemeinsam mit Industriepartnern erste Demonstrationsanlagen realisiert. Hierzu wird das System analysiert, die Verfahrenstechnik ausgelegt, Komponenten beschafft und charakterisiert und schließlich das komplette System aufgebaut und getestet.

Die Entwicklung, der Aufbau und die Anwendung spezieller Messmethoden zur Strukturanalyse von Komponenten der Membran-Elektroden-Einheiten sowie zur Charakterisierung von Stacks und Einzelzellen wird besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Hierbei steht die Aufklärung von Alterungseffekten der Membran-Elektroden-Einheit an erster Stelle.



3.1.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.1.2.1 Physikalisch-Chemische Grundlagen

Bifunktionelles Regime einer DMFC

Modellierungsstudien zeigten im Zusammenspiel mit dem Experiment, dass eine DMFC unter bestimmten Umständen in einem bifunktionellen Modus arbeitet. Wenn der Luftfluss unter einen kritischen Wert reduziert wird, arbeitet ein Teil der Zelle als Elektrolyseur und erzeugt Wasserstoff. Erhöht man den Luftfluss, dann arbeitet diese Domäne wieder im galvanischen Mode als Brennstoffzelle, jedoch mit *höherer* Leistungsdichte als zuvor. Dieser Effekt kann zur effizienten elektrochemischen Aktivierung der DMFC ausgenutzt werden, indem der Luftfluss periodisch reduziert wird. Ein entsprechendes Patent wurde eingereicht.

Unter bestimmten Bedingungen wird der in der elektrolytischen Domäne entwickelte Wasserstoff innerhalb der Zelle verbraucht. In diesem Fall kann man von einem neuartigen Brennstoffzellentyp sprechen, der direkten Methanol-Wasserstoff-Zelle (DMHFC). Dieser Zellentyp entspricht einem Niedertemperaturbrennstoffzellensystem mit interner Reformierung (siehe Abb. 15). In der elektrolytischen Domäne generierter Wasserstoff permeiert an der Anodenseite zur galvanischen Domäne und trägt so zum dort erzeugten Strom bei.

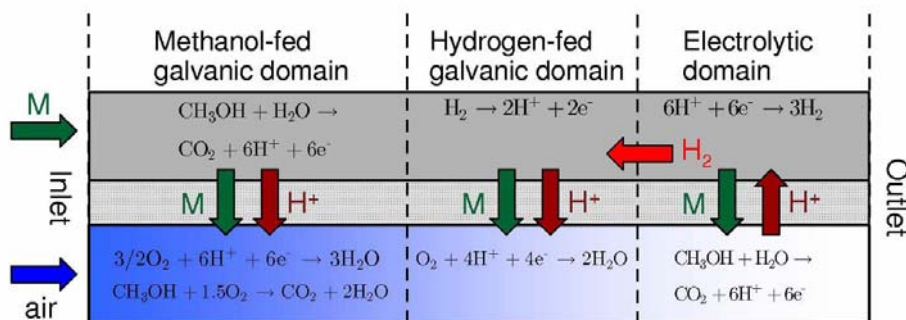


Abb. 15: Skizze der Prozesse in der DMHFC

Wärmetransport in MEAs und Stack

Es wurde ein Modell des Wärmetransports in der MEA einer PEFC oder DMFC entwickelt. Die analytische Lösung dieses Modells bildet die Grundlage eines neuartigen Verfahrens zur Messung der thermischen Leitfähigkeiten von Katalysatorschicht und Membran während des Brennstoffzellenbetriebs.

Ein Modell des Stromtransportes durch den Stack wird erstellt und die fundamentale Beziehung für den Spannungsabfall aufgrund von Querströmen innerhalb der Bipolarplatten aufgestellt. Auf der Basis dieser Gleichung wurde ein Modell für einen Stack mit Fehlstellen hohen Widerstands entwickelt. Die Rechnungen zeigen, wie die lokale Stromdichte j um die Fehlstellen (weiße Kreise in Abb. 16) zunimmt. Diese Zunahme ist umso höher, je näher sich zwei Fehlstellen kommen (siehe Abb. 16). Die lokal erhöhte Stromdichte (Überschussstromdichte = lokale minus mittlere Stromdichte) führt zu stärkeren thermischen und elektrochemi-

schen Störungen (z.B. in der Halbzellenspannung, für den elektroosmotischen Wasserfluss, etc), was langfristig zu einem Wachstum der Fehlstellendimension führen kann.

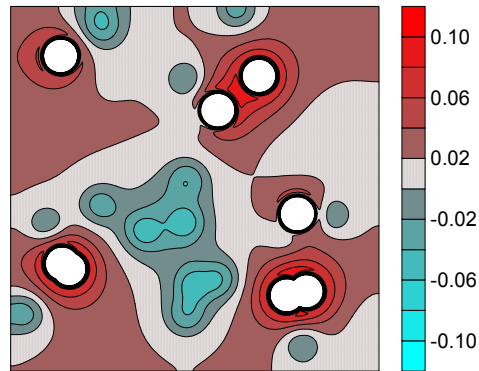


Abb. 16: Verteilung der dimensionslosen lokalen Überschussstromdichte über der Fläche einer Zelle mit 8 hochhohmigen Fehlstellen

Methanol Oxidation an der Wasser-Platin-Grenzfläche

Da in der flüssig betriebenen DMFC eine verdünnte Methanollösung als Brennstoff eingesetzt wird, findet die Oxidation an der Katalysatoroberfläche *in Gegenwart* von Wasser statt. Wir haben ein einfaches Modell der Oxidation von Methanol an der Platin/Wasser-Grenzfläche erstellt und dessen elektronische Eigenschaften mit Hilfe der quantenmechanischen Dichtefunktionaltheorie untersucht. Die Simulationen zeigen, dass bei positiven Potentialen Wasser nicht nur den Mechanismus der Methanoxoxidation im Vergleich zum Gasphasenprozess beeinflussen kann, sondern sogar aktiv an der Reaktion teilnimmt (siehe Abb. 17).

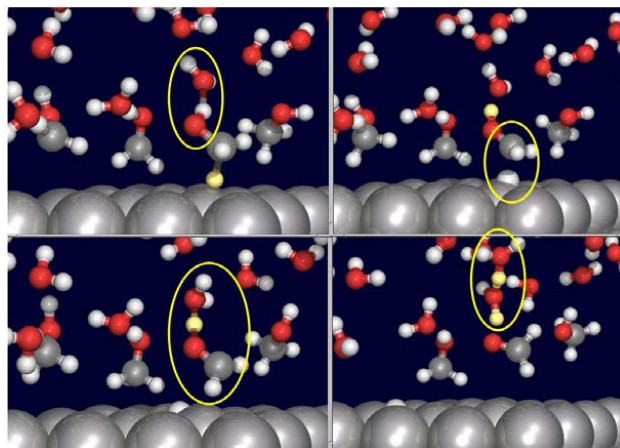


Abb. 17: Chemische Reaktionsdynamik der Oxidation von Methanol zu Formaldehyd an der Wasser/Platin-Grenzfläche

Bei stark positivem Potential bildet sich zunächst eine Wasserstoffbrücke zwischen einem Wassermolekül und dem adsorbierten Methanolkolekül (siehe Abb. 17, oben links). Dann wird die durch die Oberflächenwechselwirkung aktivierte C-H-Bindung gespalten (oben rechts). Die adsorbierte Hydroxymethylgruppe zerfällt rasch durch Protonentransfer des Hydroxylwasserstoffatoms an das wasserstoffbrückengebundene Wassermolekül (unten links) in adsorbiertes Formaldehyd und einen wässrigen Protonenkomplex (Zundelion H_5O_2^+) zerfällt (unten rechts). Im Gesamtprozess wird ein Proton direkt in die wässrige Phase übertragen, ein anderes an der Oberfläche adsorbiert, und es entsteht kein adsorbiertes Kohlenmonoxid.

3.1.2.2 MEA-Entwicklung

Die Leistungsfähigkeit und die Zeitstabilität der Membran-Elektrodeneinheiten wurden im Berichtszeitraum durch eine bessere Struktur der Diffusionsschichten sowie effizientere Katalysatoren verbessert. Eine Voraussetzung für eine Kommerzialisierung der Brennstoffzellentechnologie ist die kostengünstige Herstellung der Komponenten. Dies ist nur im Rahmen automatisierter Prozesse möglich. Im Berichtszeitraum wurde ein System zum Heißverpressen von Membran-Elektroden-Einheiten entwickelt und die automatisierte Elektrodenherstellung weiterentwickelt.

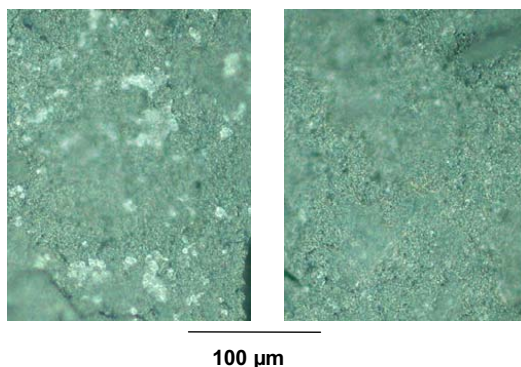


Abb. 18: Diffusionsschicht mit grober (links) und feiner (rechts) PTFE-Verteilung

Zur automatischen Herstellung von Elektroden für Brennstoffzellen sind geeignete Pasten erforderlich, aus denen die entsprechenden Funktionsschichten durch Rakeln und Trocknen hergestellt werden können. Im Berichtszeitraum wurden insbesondere die Pasten für Diffusionsschichten verbessert. Im Vergleich zu früheren Pasten ist das PTFE wesentlich feiner verteilt. Während zuvor PTFE-Partikel in den daraus hergestellten Schichten unter dem Mikroskop sichtbar waren (siehe Abb. 18, links) ist dies jetzt nicht mehr der Fall (siehe Abb. 18, rechts). Dadurch sind die Diffusionsschichten jetzt gleichmäßiger hydrophobisiert. Auch die Stabilität der Pasten konnte verbessert werden, so dass es jetzt noch 6 Monate nach der Herstellung möglich ist, die Pasten nach kurzem Aufrühren zu verarbeiten. Die Pasten können jetzt auf Vorrat hergestellt werden, so dass eine kontinuierliche Beschichtung möglich wird. Im Berichtszeitraum wurde eine ganze Rolle Carbonegewebe von 45 m Länge kontinuierlich mit gleichbleibender Qualität beschichtet.

Die Kathoden wurden im Berichtszeitraum auf die ausschließliche Verwendung von auf Ruß geträgertem Platin als Katalysator umgestellt. Diese modernen Katalysatoren haben, bezogen auf die Menge des teuren Edelmetalls, eine höhere Leistungsfähigkeit und sind weniger anfällig für Alterungsprozesse als die zuvor verwendeten ungeträgerten Platinkatalysatoren, sind jedoch schwieriger zu verarbeiten. Durch die zuvor mit der Beschichtungsmaschine „Deskcoater“ gesammelten Erfahrungen gelang es im Berichtszeitraum Pasten herzustellen, aus denen sich in einem Beschichtungsschritt leistungsfähige Katalysatorschichten herstellen ließen. Bereits mit Kathoden mit 2 mg/cm² wird auf Dauer eine höhere Leistungsdichte erzielt, als mit den zuvor verwendeten Kathoden aus ungeträgertem Platin mit 4 mg/cm² (siehe Abb. 19).

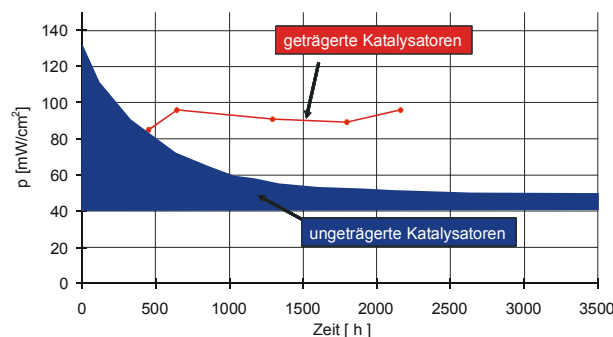


Abb. 19: Leistung und Zeitstabilität von MEAs mit unterschiedlichen Katalysatoren

Ein wichtiger Schritt auf dem Weg zur kostengünstigen Herstellung von Brennstoffzellkomponenten liegt in der Automatisierung der MEA-Herstellung. Bei der Herstellung der letzten Stacks hatte sich insbesondere das manuelle Verpressen der MEA als sehr zeitaufwändig und fehleranfällig erwiesen. Um die Fehlermöglichkeiten zu reduzieren und den Fertigungsschritt zu verkürzen, wurde ein Robotersystem in Kombination mit einer Presseinrichtung implementiert. Das System zum Heißverpressen von Membran-Elektroden-Einheiten zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus:

- Möglichkeit der Ankopplung an einen 6-achs Roboter
- CNC-Programmierung der Pressvorgänge
- Wahlweise Kraft- oder Wegsteuerung
- Dokumentation des Pressvorgangs
- Taktzeit 7,5 min gegenüber 45 min bei manueller Bestückung

Das linke Bild in Abb. 20 zeigt die fertig montierten und installierten Pressen neben den Ablagetischen des Roboters. Zur gleichmäßigen Druckverteilung im Randbereich und auf der aktiven MEA-Fläche dienen spezielle Aufnahmevorrichtungen, die zusätzlich über eine Zentrierung zur Positionierung der MEA verfügen. Den 6-achs Roboter bestückt mit dem universellen Greifersystem zeigt das rechte Bild in Abb. 20. Die Sauggreifer dienen zum Greifen der Trägerplatte, auf denen die MEA vorsortiert vorliegt. Ein Hubgabelsystem dient zum Ein-

und Ausfahren der zu verpressenden MEAs und ist über Hand-shake Signale an den 6-achs Roboter angekoppelt.

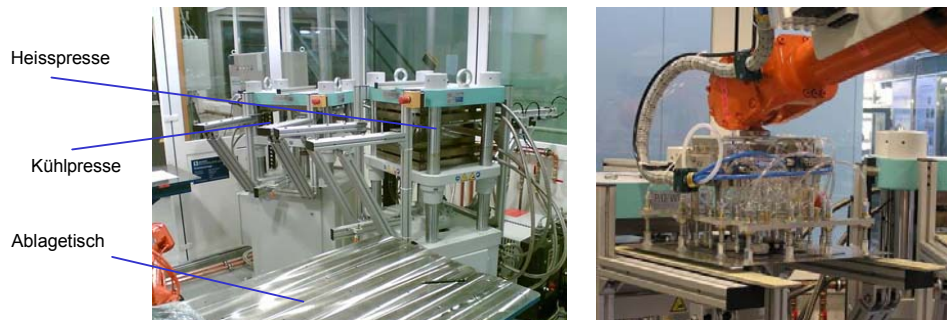


Abb. 20: Automatisiertes Presssystem für MEAs (links); Greifersystem des Roboters (rechts)

Durch den Einsatz eines Robotersystems in Kombination mit zwei Pressen (einer beheizten und einer gekühlten Presse) konnte die Fertigungszeit um mehr als einen Faktor 10 verkürzt werden und gleichzeitig die Assemblierungsgenauigkeit deutlich verbessert werden.

3.1.2.3 MEA-Charakterisierung und Alterungsuntersuchung

Um die Auswirkung der Medienverteilung auf elektrochemische Prozesse in einer MEA zu untersuchen, wurde in Kooperation mit dem „Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe“ (ISEA/ Aachen) eine Messvorrichtung mit segmentierten Medienverteilerplatten („flow fields“) entwickelt. Mit diesen Platten ist es möglich, die Verteilung des Stromes, der Temperatur und der Impedanz über die aktive Zellfläche zu messen. Das Verfahren ist bezüglich der Geometrie der MEAs und der Medienverteilerstrukturen flexibel.

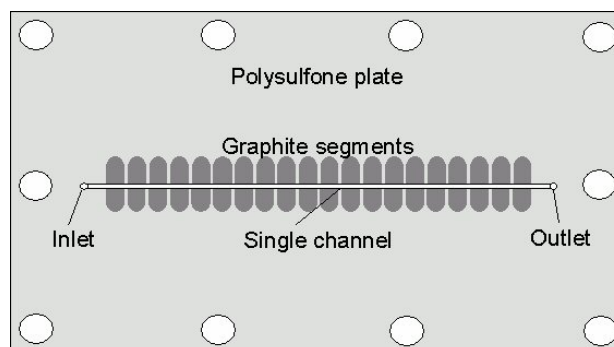


Abb. 21: Segmentiertes flow field mit Einkanal-Geometrie

Die Experimente wurden zunächst mit einer Einkanal-Geometrie der *flow fields* durchgeführt, da die eindimensionale Strömungsgeometrie für die Modellierung zugänglicher ist. Bei dieser Anordnung werden 20 Graphitsegmente elektrisch voneinander isoliert in eine Polymerplatte eingebettet (siehe Abb. 21), ein Kanal von etwa 10 cm Länge eingefräst und Bohrungen für den An- und Abtransport der Medien (Methanollösung, Luft) angebracht. Mit Hilfe von Adapter- und Messplatinen kann die Verteilung der oben erwähnten Parameter entlang des Kanals gemessen werden.

Der Aufbau der Messzelle mit der anodenseitigen Adapterplatine ist in Abb. 22 gezeigt. Bei DMFC-Messungen zur Stromverteilung in der segmentierten Einkanalzelle wurde bei Sauerstoffverarmung zum ersten Mal sogenannter ‚bi-funktionaler Betrieb‘ direkt nachgewiesen, wobei ein Elektrolysestrom im Bereich des Luftausgangs und galvanischer Strom im Bereich des Lufteingangs beobachtet wird.

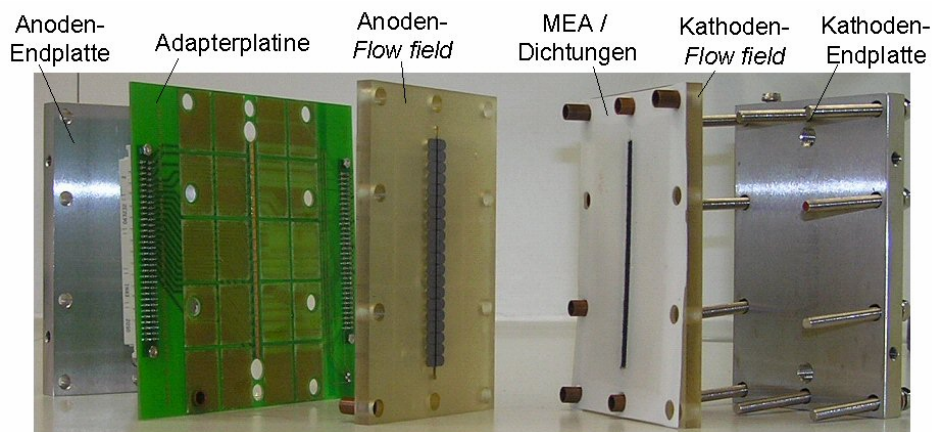


Abb. 22: Aufbau der Messzelle mit segmentiertem Kanal – flow field

Die Ergebnisse wurden bereits publiziert. Der praktische Nutzen des bi-funktionalen Betriebs besteht in einer Aktivierung der MEA, die mit der Betriebszeit abklingt. Durch periodische Aktivierung während des Brennstoffzellenbetriebs lässt sich die Leistung der DMFC um 30 % und mehr steigern. Eine Anordnung zur Ausnutzung dieses Aktivierungseffekts wurde zum Patent angemeldet.

Neben den Messungen an der Einkanalzelle wurden auch Stromverteilungsmessungen an einer Zelle mit quadratischem, aus 25 voneinander isolierten Segmenten mit Füsschenstruktur bestehendem *flow field* und einer aktiven Fläche von 18 cm² durchgeführt. Sie zeigen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen eine zum Teil sehr inhomogene Stromverteilung, was für die Alterung von DMFC kritisch sein könnte. Bisher stellten sich als besonders kritische Betriebsbedingungen die Methanolverarmung in der Anode sowie Luftzutritt in die Anode bei nur teilweiser Füllung mit Methanol heraus. Bei diesen Messungen wurde nachgewiesen, dass die MEA im lufthaltigen Bereich der Anode deutlich stärker altert als im methanolhaltigen Bereich.

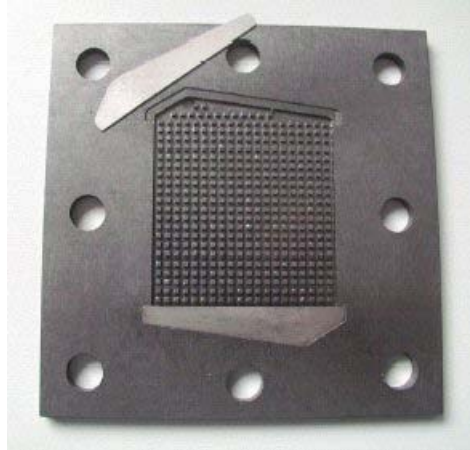


Abb. 23: Verbessertes *flow field* design

Für Alterungstests im Dauerbetrieb wurden Testzellen mit neuen *flow fields* entwickelt. Diese *flow fields* besitzen ein neues *manifold*, dessen Design aus Simulationsrechnungen entstanden ist. Wie Abb. 23 zeigt, hat das *manifold* nur noch einen Anschluss für den Ein- und Ausgang (vorher zwei) und sorgt aufgrund seiner Geometrie für eine gleichmäßigere An- und Abfuhr der Medien. Insbesondere wird der Wasserabtransport aus dem Kathodenraum verbessert, wodurch Oszillationen der Zellspannung während des Lastbetriebs vermieden werden.

Während der Betriebszeit des im Jahr 2005 gebauten Scooters konnten Alterungseffekte am eingebauten DMFC-Stack festgestellt werden. Die Analyse der entnommenen MEA-Proben ergab zwei wichtige Befunde:

- Ruthenium hatte sich in der DMFC-Anode aufgelöst und an den Kanälen der bipolaren Platte abgeschieden (siehe Kapitel 3.5)
- Im Anodenkreislauf konnte ein Chloridgehalt von ca. 10^{-4} Mol/Liter nachgewiesen werden.

Aus der Literatur ist bekannt, dass Rutheniumkorrosion einer der Hauptursachen für die Alterung von DMFC-MEA's ist. Außerdem ist bekannt, dass Chloridionen als Komplexbildner die Korrosion von Ruthenium und Platin fördern. Daher wurden Alterungstests durchgeführt, bei denen der Methanollösung Salzsäure in verschiedenen Konzentrationen von 10^{-4} - 10^{-2} Mol/Liter zugesetzt wurde. Der Gehalt von Platin und Ruthenium in der aus der Anode austretenden Methanollösung wurde mit ICP-OES (ZCH / FZJ) bestimmt. Es zeigt sich, dass es bereits bei niedriger Chloridionenkonzentration zu einer deutlichen Absenkung der Zellspannung kommt. Bei höherer Chloridionenkonzentration verstärkt sich der Effekt. Spült man die Anode wieder mit reiner Methanollösung, steigt die Zellspannung zwar wieder an, erreicht aber nicht mehr den Ausgangswert. Es kommt also zu einer irreversiblen Alterung der MEA, was durch die Analyseergebnisse bestätigt wird. Im Anodenabwasser finden sich sowohl Platin als auch Ruthenium wieder.

Der Eintrag von Chloridionen in die Anodenflüssigkeit muss zukünftig also auf jeden Fall vermieden werden. Um einen langzeitstabilen Zellbetrieb zu realisieren, ist es weiterhin notwen-

dig, dass die elektrochemisch aktiven Bereiche der Brennstoffzelle nicht durch Fremdionen verunreinigt werden. Diese Ionen können zum Beispiel über eine nicht ausreichende gefilterte Luftzufuhr oder über andere Medienströme in den Stack hineingetragen werden. Eine weitere Ionenquelle liegt in den eingesetzten Werkstoffen. Im Betrieb können sich unterschiedliche Ionen, wie z. B. die Chloridionen, aus den Komponenten eines Stacks herauslösen und die Leistungsfähigkeit der MEAs herabsetzen. Um dies zu verhindern ist eine einerseits sehr sorgfältige Werkstoffauswahl erforderlich und andererseits die Reinigung der Stack- und Systemkomponenten. Hier wurde ein Reinigungsverfahren basierend auf einer Anoden-Modellflüssigkeit entwickelt, das den Ionenaustrag im Betrieb nachweislich reduziert. Die Komponenten werden dazu bei einer Temperatur von ca. 80 °C in unterschiedlichen Reinigungsflüssigkeiten für eine definierte Zeit behandelt.

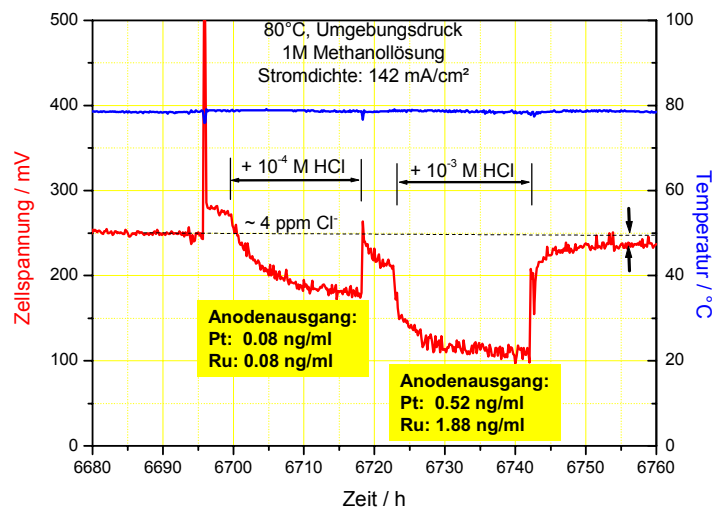


Abb. 24: Galvanostatisches Alterungsexperiment mit Zugabe von Salzsäure zur Methanollösung; gelb unterlegte Daten: Pt- und Ru-Gehalt des Anodenabwassers

Neben der Anwesenheit von Komplexbildnern wie Chlorid spielt auch die Höhe der Anodenüberspannung eine wichtige Rolle, da der Katalysator bei höheren Überspannungen im Allgemeinen stärker korrodiert. Hohe Anodenüberspannungen müssen daher ebenfalls vermieden werden. Ohne Chlorid werden bei hohen Anodenüberspannungen 50-fach höhere Platin- und Rutheniumgehalte im Anodenabwasser gemessen als bei moderaten Bedingungen in Anwesenheit von 1 mmol Chlorid (siehe Abb. 24). Kritische Betriebsbedingungen, die im Stack hohe Anodenüberspannungen hervorrufen können, sind

- niedrige Betriebstemperaturen und moderate Stromdichten beim Starten,
- hohe Stromdichten während des Betriebs und
- Eintritt von Luft in den Anodenraum während der Stillstandsphasen.

Als Konsequenz dieser Resultate wurden in dem 2006 gebauten Scooter Anionenaustauscher für die Reduzierung der Chloridionenkonzentration im Anodenkreislauf verwendet.

Weiterhin sind die Ergebnisse bei dem Aufbau der Systemsteuerung für die Optimierung der Regelalgorithmen verwendet worden.

3.1.2.4 Stackentwicklung

Die Weiterentwicklungen im DMFC-Stackdesign zeichnen sich durch eine Verbesserung der strömungsführenden Strukturen zur Versorgung der einzelnen Anoden aus. Während in den bisherigen Arbeiten stets die gleichmäßige Strömungsverteilung über der Zellfläche im Mittelpunkt stand, wurde die Medienverteilung über die einzelnen Zellen nicht näher betrachtet. Durch die Veränderung der anodischen Versorgungskanäle konnte der Gasaustrag verbessert und damit eine uniforme Medienversorgung erreicht werden. Dies macht sich in einer besseren Versorgung von Randzellen bemerkbar.

Im Rahmen der Weiterentwicklung wurden neue MEAs untersucht. Hier lag der Schwerpunkt auf der elektrochemischen Vermessung neuartiger Diffusionsmaterialien auf der Basis von Vliesmaterialien. Vorteilhaft sind bei Vliesmaterialien die mechanischen Eigenschaften; da es den Unterschied zwischen Schuss- und Kettfäden nicht gibt, dehnen sich Vliesstoffe bei mechanischer Belastung im Gegensatz zu Geweben sehr isotrop. Dies führt zu einer besseren Abstützung der Membran und verhindert ein Hineinquellen der MEA in die Strömungskanäle einer Zelle. Die im Verhältnis zum Gewebe sehr glatte Vliesoberfläche erlaubt eine bessere Maßhaltigkeit der Kanalquerschnitte und damit eine gleichmäßigere Durchströmung der Strömungsfelder. Dies führt wiederum zu einem verbesserten Gasaustrag bzw. Wasseraustrag aus der Zelle. In den durchgeführten Messungen konnten vergleichbare Leistungen, wie mit konventionellen MEAs erreicht werden, allerdings war es nicht möglich, durch diese Materialien im Gegensatz zu Versuchen in Einzelzellen die spezifische Leistung im Stack zu erhöhen.

Die Testmöglichkeiten in Shortstacks wurden weiter ausgebaut, so dass nun ein Teststand zur Verfügung steht, der es ermöglicht, Shortstacks automatisch bestimmten Lastprofilen zu unterwerfen und damit dynamische Alterungsuntersuchungen durchzuführen. Die Informationsverwaltung stellt sich vor dem Hintergrund der zunehmenden Datenmengen als Herausforderung dar. Weitere Entwicklungen im Rahmen der Messdatenverarbeitung sind eingeleitet worden, um die großen Datenmengen effizient verwalten zu können. Durch eine standardisierte Datenübergabe aus den automatisierten Testständen lassen sich über Auswertungsroutinen die relevanten Daten herausfiltern und bewerten.

Im Rahmen der Weiterentwicklung von Stackkomponenten lag ein besonderer Schwerpunkt auf der Fertigungstechnik. Hier konnte die Fertigung vom zeitintensiven Laserschneiden der Komponenten auf Stanzenverfahren mit hohen Durchsätzen umgestellt werden. Das Stanzen der Komponenten Bipolarplatte, Rahmen Anode, Rahmen Kathode, Membran und GDE funktioniert bereits mit sehr hoher Prozesssicherheit, wohingegen die Fertigung der filigranen Strömungsverteiler (insbesondere des kathodischen Strömungsverteilers) noch nicht mit ausreichender Prozesssicherheit beherrscht wird. Hier stellt die Entformbarkeit der Strukturen noch größere Herausforderungen an die Entwicklung geeigneter Werkzeuge. Die geometrisch anspruchsvolle anodische Strömungsverteilerstruktur lässt sich, wie in Abb. 25 zu sehen, gut entformen und mit hoher Prozesssicherheit herstellen. Allerdings erreichen die Fertigungsgenauigkeiten noch nicht die guten Werte, die beim Laserschneiden erreicht wurden. Die Stützrahmen der MEAs wurden bisher mit Hilfe des Wasserstrahlschneidverfahrens hergestellt. Ein zur Herstellung von Einzelteilen gut geeignetes Verfahren, allerdings ist der Zeitaufwand zur Herstellung große Stückzahlen sehr groß. Daher wurden auch die Rahmen,

die aus einem faserverstärkten Kunststoff bestehen, mit Hilfe der Stanztechnik hergestellt. Die Maßhaltigkeit der Rahmen ist gut und auch die Standzeit der Werkzeuge ist hinreichend lang.

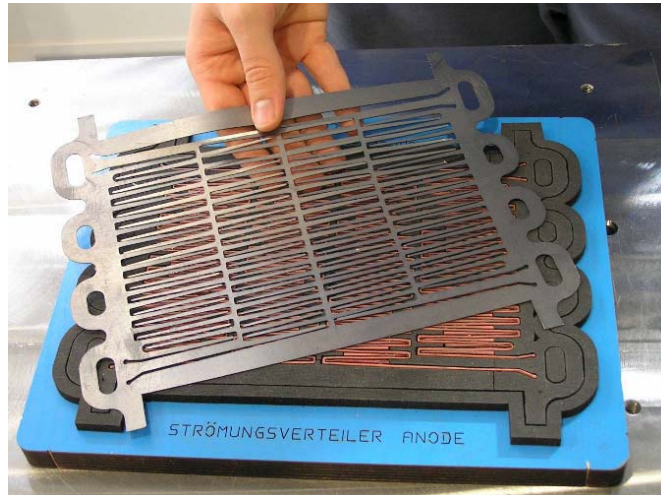


Abb. 25: Stanztechnisch hergestellte Strömungsstruktur

Im Berichtszeitraum wurde ein DMFC-Stack (siehe Abb. 26) aufgebaut, der eine maximale Leistung von mehr als drei Kilowatt erbrachte. Die genauen Daten können der Kennlinie in Abb. 26 und den technischen Daten in Tab. 2 entnommen werden. Dieser Stack ist im Aufbau ähnlich zu den Vorgängermodellen. Es handelt sich wieder um eine Variante mit graphitischen Strömungsverteilerplatten und einer „offenen“ Kathode, um die Druckverluste auf der Luftseite niedrig zu halten. Im Vergleich zu den Vorgängermodellen wurde dieser Stack jedoch hinsichtlich seiner Haltbarkeit optimiert. Dazu wurden einerseits die MEAs weiter entwickelt und andererseits Veränderungen an den Versorgungsleitungen, mit dem Ziel die gleichmäßige Versorgung aller Zellen zu verbessern, durchgeführt. Die Veränderungen an der Konstruktion und der Betriebsführung des Stacks haben dazu geführt, dass sich die Haltbarkeit im Gegensatz zu den ersten Stacks um einen Faktor größer zehn verbessert hat. Einerseits lässt sich dies auf die verbesserte Mechanik der MEA und den stabilen Verbund ihrer Funktionsschichten zurückführen, andererseits wurden die Stackkomponenten einer neuartigen Reinigungsprozedur unterzogen, die hilft, die Belastung durch herausgelöste Ionen im Betrieb zu vermindern. Konstruktiv wurde die Geometrie der Strömungsverteilerplatten so angepasst, dass sie sich mit günstigen Fertigungsverfahren herstellen lassen und andererseits sehr zuverlässig die Belastungen, die sich im Betrieb ergeben, abfangen.

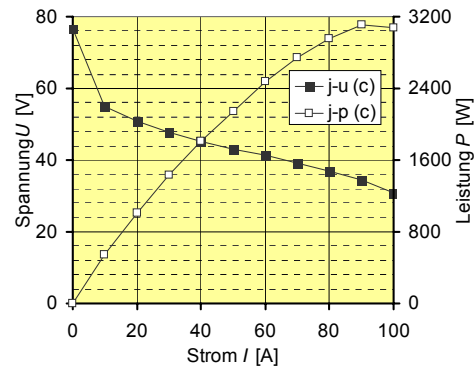
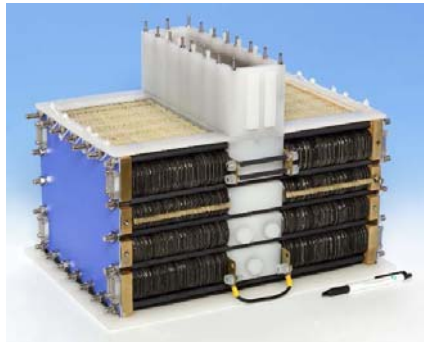


Abb. 26: DMFC-Stack aus dem Jahr 2006 (links) und Kennlinie des DMFC-Stacks bei 80 °C

Nennleistung	W	2.000
Spitzenleistung	W	3.100
Gewicht	kg	30
Volumen	l	25
Maximaler Strom	A	99
Anzahl Zellen		100
Edelmetallbelegung	mg/cm ²	5
Spez. Nennleistung	W/l	80
	W/kg	67
Spez. Spitzenleistung	W/l	124
	W/kg	103
Aktive Zellfläche	cm ²	320

Tab. 2: Technische Daten des DMFC-Stacks

Mit Hilfe einer optimierten Spannvorrichtung (siehe Abb. 27) ist es nun möglich die Endplatten möglichst planparallel zueinander zu verspannen und damit die Zuverlässigkeit des Stacks zu verbessern. Durch die exakte Ausrichtung der Endplatten kann nun überall eine gleichmäßige Verteilung des Anpressdrucks sichergestellt werden. Dadurch werden Undichtigkeiten und lokale Deformationen vermieden. Ein weiterer Vorteil der neuen Assemblierungsvorrichtung liegt darin, dass der Druck über Hydraulikzylinder in die Endplatte eingeleitet wird und dadurch die Zuganker torsionsfrei verspannt werden können. Dies ermöglicht den Einsatz dünnerer Zuganker und reduziert Kosten und Gewicht des Stacks.

Auch die Betriebsführung wurde verändert, so dass Betriebsweisen, die sich als besonders negativ auf die Dauerhaltbarkeit auswirken, nun vermieden wurden. Dies wurde durch eine Veränderung der elektrischen Anbindung des Stacks an die Hybridbatterien möglich.

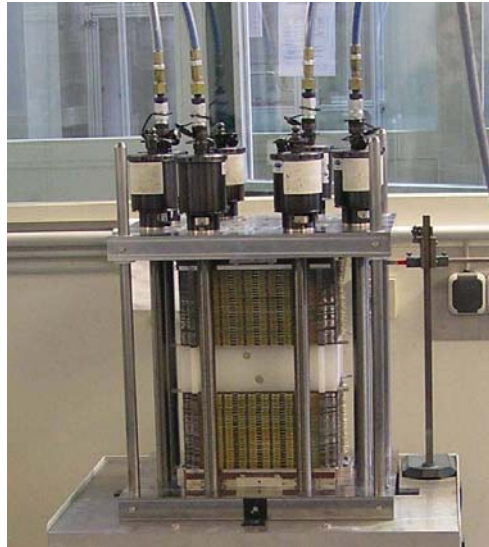


Abb. 27: Spannvorrichtung zum planparallelen Zusammenbau des Stacks

3.1.2.5 Systementwicklung DMFC

Die F&E-Arbeiten im Bereich Verfahrenstechnik DMFC sind eingebettet in das mittelfristige Ziel, ein hybridisiertes DMFC-System für den Einsatz in einem Flurförderfahrzeug (Horizontalkommissionierer) bis zur Marktreife zu entwickeln. Meilensteine dieser Zielsetzung waren unter anderen zwei Elektro-Scooter (JuMOVE, JuMOVE 2, Kapitel 1.1). Entwicklungsschwerpunkte resultieren weitgehend aus den Betriebserfahrungen mit den Vorgängersystemen.

Der Systemaufbau des Scooters JuMOVE 2 ist in Abb. 28 dargestellt. Der grundsätzliche Aufbau der DMFC-Peripherie wurde vom Vorgängersystem übernommen. Die Luftversorgung erfolgt über ein saugend hinter dem Stack angeordnetes Gebläse, die Stackkühlung durch Wasserverdampfung auf der Kathodenseite und die Wasserrückgewinnung in einem luftgekühlten Kondensator. Die Methanol-/Wasser-Versorgung wird durch einen Anodenkreislauf realisiert, dessen Bestandteile neben der Umwälzpumpe ein CO₂-Abscheider und Einspeisestellen für Methanol und Wasser sind.

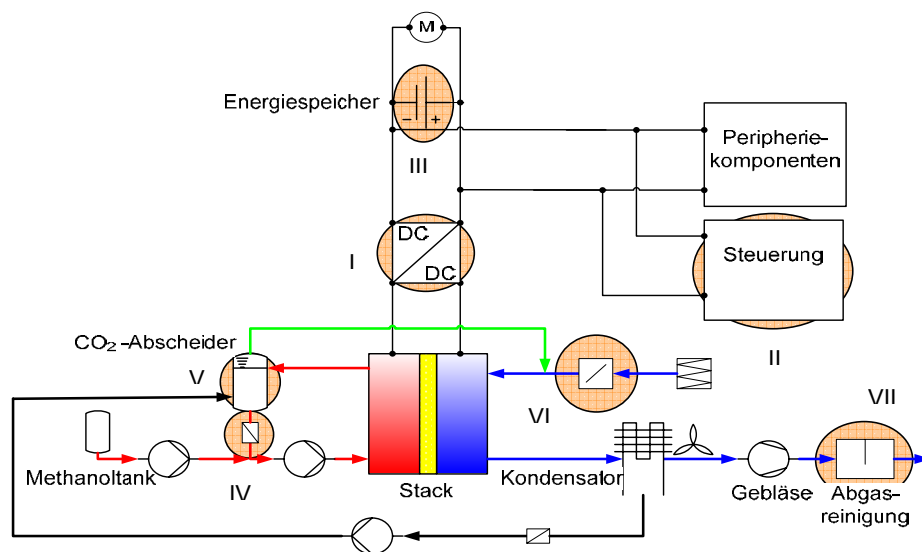


Abb. 28: Verfahrensschema JuMOVE 2, von den F&E-Arbeiten betroffene Systemkomponenten (römische Ziffern)

Im Folgenden werden die Verfahren und Komponenten erläutert, die weiterentwickelt bzw. neu integriert wurden.

- I. Änderung des Hybridkonzeptes durch Integration eines DC/DC-Wandlers (siehe Kapitel 1.1).
- II. Implementierung einer stackschützenden Systemregelung sowie einer Kennfeldregelung, welche alterungsbedingte Abweichungen der Stackperformance vom Nennzustand kompensiert (siehe Kapitel 1.1).
- III. Ersatz des Li-Ionen-Akkus durch einen hochstromfähigen, gewickelten Blei-Akku (Fa. Hawker, Typ Cyclone). Vorteile des Blei-Akkus nach heutigem Entwicklungsstand sind die geringeren Kosten (ca. 10 % der Li-Ionen-Akku-Kosten) sowie der Wegfall des Batteriemanagementsystems.
- IV. Integration einer Flüssigfilter/Ionentauscher-Patrone in den Anodenkreislauf. Als mögliche Ursache für die Stackalterung wurde die Schädigung der Membran durch Fremdionen identifiziert. Quelle dieser Kontamination sind Stack- und Systemwerkstoffe, die Kontakt mit Betriebsflüssigkeiten (Anodenlösung, Methanol, Kondensat) haben. Umfangreiche Analysen mit verschiedensten Werkstoffen haben gezeigt, dass kein Material absolut inert ist. Bei JuMOVE 2 wurde sehr stark auf die Werkstoffauswahl geachtet, zusätzlich ist ein Mischbett-Ionentauscher (Eliminierung von An- und Kationen) Bestandteil des Anodenkreislaufes.
- V. Modifikation des CO₂-Abscheiders im stackintegrierten Anodensystem. Um zu verhindern, dass die Anoden partiell oder zeitweise Luftkontakt haben (was ebenfalls zu Leistungs- und Lebensdauereinbußen führen kann), wurde das System dahingehend

modifiziert, dass ein Anodenflüssigkeitsreservoir ständig oberhalb der Stackoberseite gehalten wird. Dies wird durch Sensorik überwacht.

- VI. Entwicklung eines Kathodenverschlussystems. Um Wasserverluste in den Stillstandsphasen des Systems zu verringern, wurde ein lamellenartiges Verschlussystem zum Absperren des Kathodeneintritts auf der Stackoberseite entwickelt.
- VII. Entwicklung eines Oxidationskatalysators zur Abgasreinigung. Am Kathodenaustritt ist mit erhöhten Schadstoffemissionen (insbesondere Methanol) zu rechnen. Zusammen mit einem Katalysatorhersteller wurde ein Reinigungsmodul entwickelt, welches selbst bei geringen Temperaturen (ca. 40 °C) einen hohen Umsatz haben soll. Wirkungsweise und Lebensdauer sind noch nicht bekannt, dies bleibt nachfolgenden Arbeiten vorbehalten.

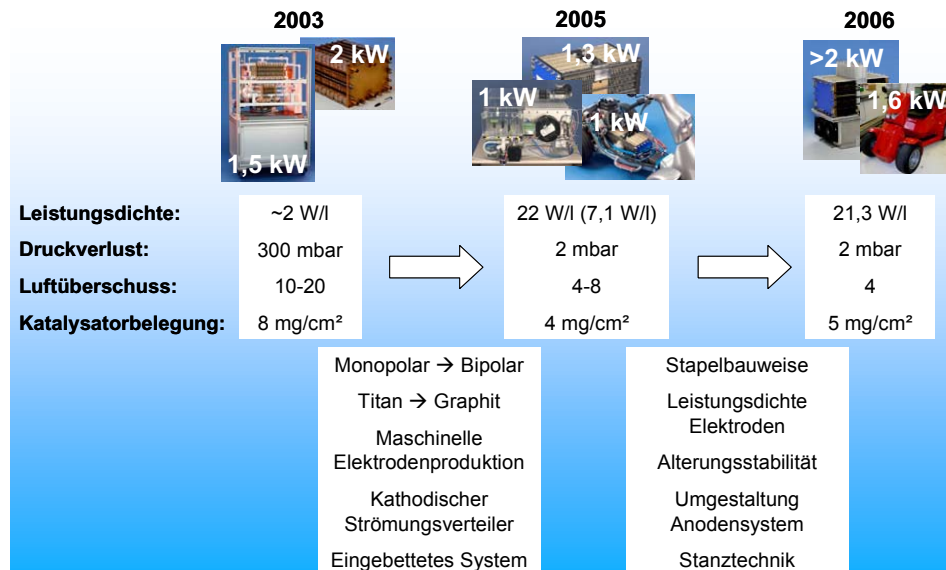


Abb. 29: DMFC-System- und Stackentwicklung im Zeitraum 2003 - 2006

In Abb. 29 sind die Fortschritte bei der System- und Stackentwicklung im Zeitraum 2003 – 2006 anhand von Zahlen verdeutlicht. Wesentliche Schritte im Bereich Stackentwicklung sind die Reduzierung des Katalysatorbedarfs für die Membran-Elektroden-Einheit und die Minimierung des Druckverlustes in Kombination mit reduziertem Luftüberschuss für die Kathoden. Bei der Systementwicklung erfolgt die Weiterentwicklung insbesondere in Hinblick auf eine deutlich gesteigerte Leistungsdichte.

3.1.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. L. Blum	6709 l.blum@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Verfahrenstechnik Brennstoffzelle (VBZ)
J. Mergel	5996 j.mergel@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Elektrochemie / Niedertemperatur (EWN)
Prof. E. Spohr	6687 e.spohr@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Physikalisch-Chemische Grundlagen (PCG), Untersuchung elektrokatalytischer und Transportprozesse mit Hilfe von quantenmechanischer und molekulardynamischer Simulationsmethoden
A. Bendzulla	2177 a.bendzulla@fz-juelich.de	Entwicklung von Stackkonzepten für die HT-PEFC, Benchmarking von Stackmaterialien
Dr. A. Glösen	5171 a.gluesen@fz-juelich.de	Evaluierung neuartiger Membranen und Leistungsoptimierung von MEA-Komponenten für die DMFC
Dr. H. Dohle	6884 h.dohle@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „Stackentwicklung HT-PEFC“, technische Optimierung von Stacks, Auswahl und Test von Materialien für Zellbauteile
Dr. H. Janßen	5082 h.janssen@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „Systementwicklung DMFC“, Komponentenentwicklung, Anlagenauslegung, Bau und Test von DMFC Systemen
D. Kalkreuth	2378 d.kalkreuth@fz-juelich.de	Allgemeines Qualitätsmanagement, Qualitätssicherung im Bereich „Standardisierte elektrochemische Untersuchungsverfahren“, Entwicklung von Proben-Präparationsverfahren für bildgebende Untersuchungsverfahren
N. Kimiaie	6484 n.kimiaie@fz-juelich.de	Technische und organisatorische Projektkoordination DMFC-Systementwicklung, Entwicklung automatisierter Fertigungs- und Montageverfahren für Brennstoffzellkomponenten und Stacks
Prof. A. A. Kulikovsky	5396 a.kulikovsky@fz-juelich.de	Entwicklung analytischer und numerischer Modelle von PEFCs und DMFCs, Interpretation experimenteller Daten, Entwurf neuartiger Zell- und Stackdesigns

Dr. M. Müller	2775 mar.mueller@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „Stackentwicklung DMFC“, technische und wirtschaftliche Optimierung von DMFC-Stacks, Auswahl und Test von Materialien für Stackbauteile
H.-F. Oetjen	6029 h-f.oetjen@fz-juelich.de	Entwicklung von Teststandkonzepten für die HT-PEFC, Untersuchung von UI-Charakteristiken von HT-PEFC
H. Schmitz	4113 hei.schmitz@fz-juelich.de	Entwicklung von kontinuierlichen, maschinellen Herstellverfahren für Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit (MEA)
Dr. M. Stähler	2775 m.staehler@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „MEA-Charakterisierung“, Standardisierte Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten der DMFC und Entwicklung neuer Charakterisierungsverfahren.
C. Trappmann	5590 c.trappmann@fz-juelich.de	Entwicklung metallischer Stackkonzepte für die DMFC. Evaluation metallischer Werkstoffe, Untersuchung von Alterungsmechanismen
Dr. Chr. Wannek	4013 c.wannek@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „MEA-Entwicklung“, Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für die DMFC und HT-PEFC
M. Wannert	5590 m.wannert@fz-juelich.de	Entwicklung mathematischer Verfahren für die Magnetotomographie, Rekonstruktion von Stromdichteverteilungen anhand 2- und 3-D Modellen und Einzelzellen
J. Wilhelm	1573 j.wilhelm@fz-juelich.de	Systemtechnische Entwicklung und Charakterisierung einer mobilen Direkt-methanol-Brennstoffzelleneinheit
Dr. K. Wippermann	2572 k.wippermann@fz-juelich.de	Aufklärung von physikalisch/chemischen Alterungsmechanismen in Direktmethanol-Brennstoffzellen
W. Zwaygardt	2109 w.zwaygardt@fz-juelich.de	Entwicklung und Test von DMFC-Anlagenkomponenten

3.1.4 Wichtige Veröffentlichungen, Dissertationen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Dohle, H.; Mergel, J.

DMFC stacks and systems in the kW range

Proceedings of the Professional Engineering Publishing. - Suffolk, UK, 2003. - 2005. - S. 43 - 60

Dieser Artikel behandelt die DMFC-Stacktechnik im Bereich von mehreren hundert Watt bis hin zum kW-Bereich. Es werden unterschiedliche Stackkonzepte gegenübergestellt und miteinander verglichen. Daneben findet eine Diskussion der Ausführung der einzelnen Stackbauteile statt. Am Beispiel der Stromableiter wird anhand von IR-Messungen der Einfluss von Beschichtungen auf den Übergangswiderstand diskutiert. Die Betriebsbedingungen, insbesondere die Betriebstemperatur und die Methanolkonzentration, werden exemplarisch im Hinblick auf die Leistungsabgabe untersucht. Die notwendigen Systemkomponenten am Beispiel eines 2-kW Systems sind aufgeführt und werden hinsichtlich der Auslegung und des Einflusses auf den Gesamtwirkungsgrad bewertet.

Dohle, H.; Stolten, D.

DMFC systems: state of the art and future trends

Proceedings of the 2005 Fuel Cell Seminar, Palm Springs, USA. - S. 338 - 341

Dieser Artikel beleuchtet die Marktsituation für DMFC-Anwendungen im industriellen Umfeld. Verschiedene Massenmärkte scheinen aus Sicht der europäischen Forschungssituation auf den ersten Blick wegen ihrer Stückzahl attraktiv zu sein, können aber momentan für die DMFC wegen der Kostensituation (automotive) oder aber wegen des Fehlens europäischer industrieller Anwender (consumer electronics) keine tragfähige Grundlage sein. Interessant ist aber der Bereich dazwischen, die sogenannten mid-power applications. Diese werden im Artikel hinsichtlich Kostenzielen und des technischen Realisierungspotentials näher beleuchtet.

Einen besonderen Schwerpunkt dieses Artikels bildet ein Vergleich zwischen DMFC- und PEFC-Systemen der kW-Klasse. Es zeigt sich, dass DMFC-Systeme in der Summe ihrer Eigenschaften bis zu einer Leistung von ca. 2-5 kW den PEFC-Systemen ebenbürtig bis überlegen sind. Unterhalb dieser Grenze kommt die Einfachheit und die Robustheit des DMFC-Systemaufbaus immer stärker zum Tragen, oberhalb dieser Grenze bestimmt die höhere Leistungsdichte des PEFC-Stacks den Systemvergleich. Insbesondere die Anwendungen der „light traction“ beispielsweise für Golfkarts, Horizontalkommissionierer oder auch Spezialmobile profitieren von der einfachen und schnellen Nachfüllbarkeit des Methanols und der prinzipiell einfacheren Realisierbarkeit einer flächigen Infrastruktur.

Fricke, B.*; Sanders, T.*; Mergel, J.; Schmitz, H.; Wippermann, K.; Kulikovskiy, A. A.

Bifunctional regime of DMFC operation close to open circuit conditions

Spring Meeting of the Electrochemical Society 2006, Denver, Colo.: 07.05.2006 - 12.05.2006

We designed a DMFC with single straight channels and segmented electrodes. The length of the cell is 10 cm; on each side of the cell 20 electrodes (segments) of the size $\approx 0.5 \times 1.5$ cm are located equidistantly along the channel. The measuring system enables to record current from each pair of segments. The segments are connected

to load resistor through the specially designed compensation system, which provides equipotentiality of all segments. Close to open circuit conditions the cell exhibits bi-functional regime of operation. Part of the cell located close to the outlet of oxygen channel works as electrolysis cell and consumes current generated in the fuel cell (galvanic) domain to produce hydrogen.

Fricke, B.; Sanders, T.; Baumhöfer, T.; Sauer, D.U.; Wippermann, K.

Ortsaufgelöste Impedanzspektroskopie an Brennstoffzellen

Technische Mitteilungen : TM - Organ des Hauses der Technik Essen, 1-2 (2006), 231 – 234, ISSN 0040-1439

Vorgestellt wurden die Anforderungen an eine Messeinrichtung zur Messung der ortsaufgelösten Impedanz von DMFC. Voraussetzung ist die ortsaufgelöste Messung der Stromverteilung, diese geschieht am einfachsten zwischen Endplatte und Gasverteilerplatte. Dabei ist es gerade bei Messungen an der DMFC wichtig, die Messungen möglichst gleichzeitig ausführen zu können. Um die Messung mit guter Präzision vornehmen zu können, müssen insbesondere mögliche Rückwirkungen der Strommessung auf die Stromverteilung verhindert werden. Schließlich wurde eine für die Impedanzmessung geeignete Messeinrichtung vorgestellt, die diese Anforderungen erfüllt.

Hartnig, C.; Spohr, E.

The role of water in the initial steps of methanol oxidation on Pt(111)

Chem. Phys., 319 (2005) 185.

We report the results of quantum-chemical and ab initio molecular dynamics studies within the framework of density functional theory for the oxidation of methanol on the (111) face of a platinum single crystal. In aqueous solution the oxidation of methanol starts by the formation of a hydrogen bond from the OH group of the methanol to a solvent molecule. The initial step of the reaction is the cleavage of a CH bond which points towards the platinum surface; this is followed by rapid dissociation of the methanol OH bond, which leads to formaldehyde as a stable intermediate on the time scale of the simulation. Charge delocalization is achieved by the formation of a Zundel ion (H_5O_2^+) in the aqueous phase. The further evolution provides hints for the following steps of methanol oxidation and proton conduction in the environment of a liquid-fed direct methanol fuel cell.

Janßen, H., Blum, L., Kimiaie, N., Maintz, A., Mergel, J., Müller, M., Stolten, D.

Performance Characterization of a 4-Wheel DMFC Scooter

Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Lucerne, 04-08 July 2005, File No. P302, p. 40

To demonstrate the feasibility of a small DMFC driven electric vehicle Forschungszentrum Jülich built as demonstrator a 4-wheel scooter, called JuMOVE (**J**uelich **M**ethanol **O**perated **V**ehicle). Using the platform of a commercially available battery powered electric wheeler the DMFC system is installed replacing lead acid batteries. Only for the purpose of start-up and for peak power, as steep inclines or high acceleration the system is hybridized by a Li-ion battery. This paper shows the results of performance measurements during scooter operation.

Kulikovsky, A. A.; Klafki, K.; Wippermann, K.

Experimental verification of the effect of bridge formation in a direct methanol fuel cell

Electrochemistry Communications, 7 (2005), 394 - 397

Recently the effect of formation of a narrow current-carrying domain (bridge) in a direct methanol fuel cell was predicted theoretically. The bridge supports finite local current density under vanishingly small total current in the cell. This effect explains a well-known phenomenon of mixed potential: the bridge short-circuits the electrodes, thus reducing cell open-circuit voltage. In this work we report the first experimental confirmation of the new effect.

Kulikovsky, A. A.; Schmitz, H.; Wippermann, K.; Mergel, J.; Fricke, B.; Sanders, T.; Sauer, D. U.

DMFC: Galvanic or Electrolytic Cell?

Electrochem. Comm., 8 (2006) 754

The work reports the first direct observation of a bifunctional regime of DMFC operation, when part of the cell located close to the oxygen channel works in a normal galvanic mode while the rest part operates in electrolytic mode and converts methanol to hydrogen. As predicted by our model of DMFC, this regime arises when air flow rate is below certain critical value. The predicted values of the critical air flow rate and the length of galvanic domain are in good agreement with the experiment.

Kulikovsky, A.A.

Electrostatic broadening of current—free spots in a fuel cell stack: The mechanism of stack aging?

Electrochem. Comm., 8 (2006) 1225

Fuel cell stacks usually contain numerous resistive spots, which arise due to local corrosion, delamination of the catalyst layer from membrane or simply due to uneven distribution of clamping pressure. Our calculations show that local cell current around the spot edges increases, thereby increasing the thermal and the electrochemical stress in the defective cell. Furthermore, if two spots are located nearby, the disturbance of current between the spots is even higher. The non-uniformity in local current induced by the spots can lead to their broadening with time, which is a possible scenario of stack ageing.

Kulikovsky, A.A.

Heat transport in a PEFC: Exact solutions and a novel method for measuring thermal conductivities of the catalyst layers and membrane

Electrochem. Comm., 9 (2007) 6

We report analytical solution to the problem of heat transport in the membrane-electrode assembly of a hydrogen cell. Rather cumbersome solutions lead to remarkably simple formulas for the temperature drop over the membrane. Measuring this drop one can determine thermal conductivities of the catalyst layers and membrane in a working fuel cell environment.

Müller, M.; Blum, L.; Dohle, H.; Kimiae, N.; Mergel, J.; Nölke, M.; Janßen, H.; Stolten, D.

Progress in DMFC stack development and system integration at Forschungszentrum Jülich

Proceedings of the 3rd European PEFC Forum, Luzern, Schweiz, 04.-08.07.2005.

In this paper we focus on the newest developments in DMFC stack and system set-up at Forschungszentrum Jülich. We decided to build up a mobile DMFC application to demonstrate the feasibility of small fuel cell driven vehicles. For these applications the required power demand is up to 1 kW and the installation space is less than 80 liters. The aim of the project is the improvement of the total cruising range of such vehicles in comparison with conventional battery technology.

To reach this aim stack and system must be in tune. For the cathode air supply a channel structure with a low pressure drop is suggested. The use of a blower instead of a compressor guarantees high system efficiency. The removal of the liquid water is independent of the gas flow because a wick structure is integrated into the flow field. Also the exhaust gas treatment is done in the stack so the waste heat can be directly recovered at the anode.

The anode supply system is realized in an embedded system in the middle of the stack so the supply channels are half length of a usual stack. This improves the homogeneity of flow distribution. In the system a circulation pump and two separators are integrated. The anode exhaust gas is cleaned inside the stack so that only low emissions of gaseous methanol leave the system.

The external components are a blower for the cathode air supply and a condenser with an additional blower for water recovering. This unit can be placed anywhere around the stack so the systems can effectively be adapted to the low installation space.

Wippermann, K.; Kulikovskiy, A. A.; Schmitz, H.; Fricke, B.; Sanders, T.; Sauer, D. U.

Grundlagen zur Impedanzspektroskopie an Brennstoffzellen und orts aufgelöste Messungen

Technische Mitteilungen : TM - Organ des Hauses der Technik Essen, 1-2 (2006), 96 - 106

Die Impedanzspektroskopie als zerstörungsfreie *in-situ* Meßmethode ermöglicht eine detaillierte Untersuchung des Zustands und der Prozesse in Brennstoffzellen. Dadurch können Wesentliche Erkenntnisse über Alterungsmechanismen, die Leistungsoptimierung und die Effizienz von neuen Materialien gewonnen werden. Insbesondere die orts aufgelöste Impedanzspektroskopie liefert wertvolle Beiträge für Forschung und Entwicklung, aber auch das Monitoring von Brennstoffzellenstacks in Anwendungen profitiert von der Impedanzspektroskopie. Die große Zahl von Publikationen zu dem Thema zeigt die Relevanz, aber auch die Komplexität der Methode, die nur bei sehr sorgfältiger Anwendung zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Zhang, X.; Glösen, A.; Garcia-Valls, R.*

Porous ligninsulfonate membranes for direct methanol fuel cells

Journal of Membrane Science, 276 (2006), 301 - 307

Poröse Ligninsulfonat-Membranen wurden hergestellt und auf ihr Potential für die Anwendung in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen untersucht. Die Membranen wurden durch Impedanzspektroskopie und Messung der Wasseraufnahme charakterisiert. Sowohl die Ionenaustauschkapazität als auch die Wasseraufnahmekapazität hatten einen Einfluss auf die Leitfähigkeit der porösen Membranen. Die Membranleitfähigkeiten lagen im Bereich von 5-12 mS/cm bei 80 °C. Membran-Elektroden-Einheiten wur-

den auf der Basis dieser Ligninsulfonat-Membranen hergestellt und im Brennstoffzellbetrieb getestet, um ihre Eignung für Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zu untersuchen. Es wurde eine Stromdichte von 42 mA/cm^2 bei 300 mV und 80°C erreicht. Porous lignosulfonate membranes were prepared and considered for their potential application in direct methanol fuel cells (DMFC). Membranes were characterized by impedance spectrometry and water uptake measurement. Both their ion exchange capacity and water uptake capacity affected porous membrane conductivity. Membrane conductivities were in the range $5\text{--}12 \text{ mS/cm}$ at 80°C . Membrane electrode assemblies based on lignosulfonate membranes were also prepared and characterized in a single cell in order to determine whether they can be used in a DMFC. The current density at 300 mV was of 42 mA/cm^2 at 80°C .

Dissertationen

Müller, M. J.

Entwicklung und Optimierung von Direktmethanol-Brennstoffzellstapeln

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 51, ISBN 3-89336-434-X, RWTH Aachen, 2006

In der Arbeit werden unterschiedliche Wege untersucht, die Leistung von Brennstoffzellstapeln, so genannten Stacks, zu vergrößern. Es wird einerseits der Einfluss der Betriebsparameter auf die Zelleistung, andererseits der Einfluss konstruktiver Maßnahmen auf die Leistungsfähigkeit des Gesamtsystems und des Brennstoffzellstapels untersucht.

Mit Hilfe der Vermessung von Stacks und Einzelzellen werden für den DMFC-Stackbau wichtige Phänomene untersucht. Die Untersuchung gliedert sich in drei Abschnitte: die Entwicklung von Kenngrößen, die Beurteilung von Betriebsparametern und die Untersuchung von Stackkomponenten. Aus diesen Ergebnissen werden Modelle entwickelt, die die für den Stackbau und Zellbetrieb entscheidenden Parameter enthalten. Dabei wird neben verschiedenen Kenngrößen zur Beurteilung der Leistungsdichte die linearisierte Strom-Spannungskennlinie als praktisches Instrument zur Optimierung und Auslegung von Stacks eingeführt.

Das Verständnis des Stofftransports in der Membran-Elektrodeneinheit (MEA: Membrane Electrode Assembly) ist von entscheidender Bedeutung für die Funktion einzelner Brennstoffzellen und Stacks. Ausgehend von den Stoffströmen wurden für die Anode und die Kathode Berechnungen zum Stofftransport durchgeführt. Zur Beschreibung des diffusiven Stofftransports an der Kathode wird ein Diffusionsmodell entwickelt und auf einen Kanal übertragen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, Informationen über die Stromdichteverteilung entlang eines Kanals zu erhalten. Ein weiteres Ergebnis dieser Messungen ist, dass insbesondere der Wasseraustrag die mögliche Stromdichte beeinflusst. Anhand von Fallbeispielen wird die Funktionalität unterschiedlicher Stackkonzepte diskutiert. Zur Strömungsverteilung werden netzförmige Strukturen mit Mäanderstrukturen verglichen. Die Strukturen erreichen bei einphasiger Durchströmung eine homogene Medienverteilung. Bei Betrieb mit mehrphasigen Medienströmen zeigen Kanalstrukturen mit integriertem Dochtsystem bei geringem Druckverlust die gleichmäßigste Strömungsverteilung. Der Vergleich der unterschiedlichen Stackkonzepte zeigt, dass monopolar aufgebaute Stacks für Anwendungen mit kleinem Bauraum gut geeignet sind, während bipolar aufgebaute Stacks für leistungsstärkere Systeme besser geeignet sind.

Die elektrischen Eigenschaften der Zelle werden mit Hilfe eines Widerstandsnetzwerkes abgebildet. Bei großen Zellflächen kann es aufgrund der Ohmschen Verluste in den Kollektorplatten zu einer inhomogenen Potenzialverteilung und zu Leistungsverlusten kommen. Es wird ein Auslegungsprogramm vorgestellt, mit dem es möglich ist, unter Vorgabe von Randbedingungen Auslegungsdaten für Stacks zu erhalten. Mit Hilfe von Parametervariationen kann gezeigt werden, dass es zu jeder Stackleistung

eine optimale Zellenanzahl hinsichtlich einer maximalen spezifischen Leistung existiert. Zur Leistungsoptimierung des Brennstoffzellensystems wird die Integration von Systemkomponenten in den Stack vorgestellt, wodurch sich kompaktere Systeme realisieren lassen.

Markus Nölke

Entwicklung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems der Leistungsklasse kleiner 5 kW

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 64, ISBN 978-3-89336-481-7, RWTH Aachen, 2007

Die notwendige Kompaktierung und Vereinfachung eines DMFC-Systems ist nur durch ein integriertes Konzept zu realisieren, das das periphere System und den Stack ideal miteinander kombiniert. Dabei ist eine genaue Analyse des Stacks und der peripheren Komponenten eine wichtige Voraussetzung für ein optimiertes Design. Über eine Modellierung des Gesamtsystems kann das Potenzial eines Systemkonzepts erschlossen werden. Diese Arbeit ist parallel zu einem Entwicklungsvorhaben zur Realisierung eines DMFC-Scooters im FZJ durchgeführt worden. Die Modelle wurden durch Experimente validiert, Modellparameter entsprechend gefittet. Die im Rahmen der Arbeit entwickelten Systemkomponenten (z. B. stackintegriertes Anodensystem) wurden in einem ersten Prototypensystem erfolgreich eingesetzt.

Schlumbohm, C.

Stabilitäts- und Strukturmodifikationen in Katalysatordispersionen der Direktmethanolbrennstoffzelle

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik Band 48, ISBN 3-89336-429-3; RWTH Aachen, 2005

Brennstoffzellensysteme zeichnen sich durch emissionsarme Energiebereitstellung aus. Trotz der bisherigen Fortschritte in Forschung und Entwicklung zur Produktion in größeren Serien, weisen Brennstoffzellensysteme noch vergleichsweise hohe Herstellungskosten gegenüber anderen Energieerzeugungs- oder Speichersystemen auf. Die Verbesserung der Leistungsfähigkeit bei geringen Kosten ist daher eine wesentliche Randbedingung für die Marktreife und den Markteintritt.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher durch systematische Analysen die Haupteinflussparameter für die kostengünstigere maschinelle Elektrodenherstellung in Bezug auf die Leistung pro Fläche und Edelmetallmenge zu identifizieren und zu optimieren.

Für die kostensenkende maschinelle Verarbeitung der Dispersionen erwies sich in Beschichtungsversuchen der Zusatz geeigneter Additive zur Einstellung des rheologischen Verhaltens und der mechanischen Stabilität der Elektrode als vorteilhaft. Additivzusätze führen zu stabilen und reproduzierbaren Dispersion für technische Beschichtungsverfahren. Die besten Ergebnisse bezüglich Viskosität und Zelleistung zeigte die Zugabe von Polyacrylsäure. Die mechanischen Eigenschaften der Elektroden lassen sich durch eingebrachte Fasern in die Dispersion deutlich verbessern.

Um eine Optimierung bezüglich der Elektrodenleistung zu erzielen, ist eine systematische Untersuchung der Struktur der Dispersion durchgeführt worden, um die Wechselwirkungen zwischen den Bestandteilen der Dispersion zu ermitteln und zu modifizieren. Die Analyse führt zu dem Ergebnis, dass die wesentlichen Parameter die eingesetzten Lösungsmittel und das Dispergiervfahren sind. Als besonders günstig auf die zeitliche Stabilität und damit auf die Reproduzierbarkeit der Elektroden wirkten sich polymere Zusätze aus. Eine weitere Möglichkeit stabile Dispersionen zu erhalten, zeigen Partikelgrößenmessungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln: Relativ kleine Partikelaggregate im Subnanometerbereich weisen höhere Standzeiten auf als Aggregate bzw. Agglomerate oberhalb von einem Mikrometer. Das Dispergiervfahren als weiterer Parameter beeinflusst die Breite der Aggregatgrößenverteilung und

die Struktur der Dispersion und der daraus hergestellten Elektrode. Zu deutlichen Leistungssteigerungen führten die Dispergierungen mittels Magnetrührwerk und Ultraschall.

Mit Hilfe der statistischen Versuchsplanung wird der Einfluss der Schlüsselparameter: Dispergiervorgang, Edelmetallanteil des Katalysators und der Additive auf die Dispersion und letztlich die Leistung der daraus hergestellten Brennstoffzelle betrachtet. Bei einem konstanten Edelmetallanteil eines geträgerten Katalysators zeigt sich, dass neben dem Edelmetallanteil das Dispergiervorgang das größte Potential zur Leistungssteigerung einer Brennstoffzelle aufweist.

Stähler, M.

Die Normal-Wasserstoffelektrode als Bezugs-elektrode in der Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

*Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 47,
ISBN 3-89336-428-5, RWTH Aachen, 2005*

Direkt-Methanol Brennstoffzellen (DMFCs) können die chemische Energie aus dem flüssigen Energieträger Methanol direkt in elektrische Energie umwandeln. Sie eignen sich besonders für die mobile Stromversorgung bis in die Leistungsklasse von wenigen Kilowatt. Für die Optimierung der DMFC müssen klassische Untersuchungsverfahren der Elektrochemie weiter entwickelt und für die spezielle Situation in der DMFC angepasst werden. Die in dieser Arbeit beschriebenen Verfahren konzentrieren sich auf die Bezugs-elektrodenmessung und impedanzspektroskopische Untersuchungen an katalysatorbeschichteten Membranen für die DMFC. Neben einer umfangreichen Diskussion und experimentellen Untersuchung der möglichen Messfehler wird eine Methode für die Charakterisierung von DMFC- Anoden vorgestellt.

Wüster, T.

Entwicklung und Modellierung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapels der 5 kW-Klasse

*Berichte des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 46,
ISBN 3-89336-422-6, RWTH Aachen, 2005*

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines 5 kW PEFC Stacks basierend auf grafitischen Bipolarplatten unter wissenschaftlichen Aspekten. Sich teilweise widersprechende Zielgrößen sind dabei zum einen die Erreichung eines möglichst kompakten Stackaufbaus, zum anderen aber die Schaffung von Strömungsstrukturen mit möglichst homogener Verteilung und niedrigem Druckverlust. Im Rahmen dieser Arbeit wurden unterschiedliche Strömungsstrukturen entwickelt und vermessen. Eine Struktur bestehend aus 14 parallelen Mäandern bei einer aktiven Fläche von 244 cm² wurde als Optimum ermittelt. Die dazugehörigen Dichtungskonzepte wurden ebenfalls entwickelt und ausgetestet.

Ein Schwerpunkt der Arbeiten nehmen Simulationen und Messungen zur Strömungsverteilung ein. Ausgehend von Simulationsrechnungen werden vereinfachte Auslegungskriterien für die Gestaltung der Strömungsquerschnitte ermittelt, die auf charakteristischen Kennzahlen basieren. Diese Kennzahlen wiederum lassen sich aus der Geometrie und den Betriebsbedingungen wie beispielsweise dem Strom und dem zugehörigen Luftbedarf ermitteln und fließen in die Auslegung mit ein.

Schließlich konnte gezeigt werden, dass eine technisch sinnvolle Auslegung der Kühlflowfields unter Berücksichtigung der lateralen Wärmeleitung der grafitischen bipolaren Platten zu niedrigen Druckverlusten im Wasserkreislauf führt, so dass eine kompakte Bauweise mit niedriger Pumpenleistung ermöglicht wird.

In einem letzten Kapitel findet eine wirtschaftliche Bewertung von ausgewählten Komponenten des Stacks in Bezug auf den Materialeinsatz und die Fertigungstechnologie statt.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. H. Dohle	1.2130 PCT/EP	Verfahren zur Bestimmung der Stromdichteverteilung in Brennstoffzellen
M. Schonert	1.2143 EP	Niedertemperatur-Brennstoffzelle
Dr. M. Stähler	1.2151 EP	Verfahren zur Beschichtung einer Membran mit Katalysator
Dr. C. Schlumbohm	1.2152 PCT	Fasern für ein textiles Gewebe, sowie deren Herstellung und Verwendung
Prof. L. Blum	1.2175 EP	Gasverteilerplatte für eine Hochtemperatur-Brennstoffzelle
Dr. H. Janßen	1.2196	Verfahren zum Betreiben eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellenstapels
Dr. H. Janßen	1.2196 EP	Verfahren zum Betreiben eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellenstapels
Dr. H. Dohle	1.2201	Niedertemperatur-Brennstoffzelle sowie Verfahren zum Betreiben derselben
Dr. H. Dohle	1.2201 PCT	Niedertemperatur-Brennstoffzelle sowie Verfahren zum Betreiben derselben
Dr. H. Dohle	1.2202	Niedertemperatur-Brennstoffzellenstapel sowie Verfahren zum Betreiben desselben
Dr. H. Dohle	1.2202 PCT	Niedertemperatur-Brennstoffzellenstapel sowie Verfahren zum Betreiben desselben
Dr. H. Janßen	1.2209	Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-System und Verfahren zum Betreiben eines solchen
Dr. H. Janßen	1.2209 PCT	Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-System und Verfahren zum Betreiben eines solchen
Dr. A. Glösen	1.2233	Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit
M. Schonert	1.2251	Verfahren zum Betreiben einer Brennstoffzelle
Dr. H. Dohle	1.2260	Membran-Elektrodeneinheit für eine Niedertemperatur-Brennstoffzelle sowie Verfahren zu dessen Herstellung
Dr. M. Müller	1.2261	Strömungsverteilerstruktur für eine Brennstoffzelle
Dr. M. Müller	1.2262	Brennstoffzellensystem und Verfahren zum Betreiben desselben
Prof. D. Stolten	1.2268 G A	Verfahren zur Bestimmung der Stromdichteverteilung in einem Brennstoffzellenstack
M. Schonert	1.2291	Strukturierte Elektrode für den Einsatz in

Dr. M. Stähler	1.2295	einer Brennstoffzelle Direkt-Alkohol-Brennstoffzellenstapel mit einem Kohlendioxidabscheider
----------------	--------	--

Erteilte Patente

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. H. Dohle	1.2129	Verfahren zur Bestimmung der Stromdichte- verteilung in Brennstoffzellen
Dr. H. Dohle	1.2129 EP	Verfahren zur Bestimmung der Stromdichte- verteilung in Brennstoffzellen

3.2 Schwerpunktthema Hochtemperatur- Brennstoffzellen

3.2.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl. *Solid Oxide Fuel Cell*; SOFC) wird wegen der hohen Betriebstemperaturen für Anwendungen im Bereich der dezentralen Energieversorgung einschließlich kleinerer Anlagen, z.B. die Hausenergieversorgung, angedacht. Zusätzlich wird in der letzten Zeit eine Anwendung als Batterie-Ersatz (engl. *auxiliary power unit*; APU) in Fahrzeugen, Schiffen und Flugzeugen anvisiert. In der Abteilung Elektrochemische Wandler/Hochtemperatur (EWH) werden in auf dem ersten Blick sehr unterschiedlichen Bereichen Arbeiten durchgeführt, die alle dem einzigen übergreifenden Ziel dienen, die gewonnenen Erkenntnisse über das Verhalten der SOFC einzusetzen, um daraus Vorschläge zu erarbeiten, die das Verhalten unter den Bedingungen der Anwendungen verbessern.



Erste sehr wesentliche Hinweise auf die Funktionalität der SOFC liefert der elektrochemische Betriebstest. Bei Betriebstemperatur (im Labor bedeutet das im Ofen) wird der SOFC Brenngas und Luft zugeführt und die Leistung als Funktion der elektrischen Last gemessen. In erster Linie wird der Absolutwert der Leistung ermittelt, aber wichtiger im Sinne in der Weiterentwicklung ist der Vergleich der Messergebnisse von verschiedenen Zellen und die Analyse der

Einflüsse von Werkstoffen und/oder Herstellungsverfahren.

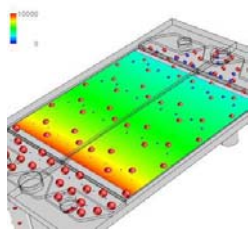
Um den Entwicklungsprozess für Zellenstapel (engl. *stacks*) zu beschleunigen, werden spezielle Messaufbauten und Messverfahren eingesetzt, die es ermöglichen, schneller und einfacher die Wechselwirkung zwischen verschiedenen Stackkomponenten zu untersuchen. So kann z.B. die Wechselwirkung zwischen dem metallischen Interkonnektor und dem Glaslot in den üblichen Brennstoffzellenatmosphären (Luft, Brenngas) untersucht werden, wobei gleichzeitig auch die elektrisch isolierende Funktion des Glaslotes mittels Widerstandsmessung überprüft wird.



Die verschiedenen Anwendungsbereiche stellen unterschiedliche Anforderungen an die Lebenszeit der Brennstoffzelle. So wird z.B. für die stationäre Anwendung eine minimale Lebensdauer von 40.000 Stunden (5 Jahre) verlangt. In dieser Zeit darf die Brennstoffzelle nicht mehr als 10 % ihrer Anfangsleistung verlieren. Dazu werden sowohl an Einzelzellen als auch an Stacks Dauerversuche durchgeführt. Die Zellen und Stacks werden über längere Zeiten

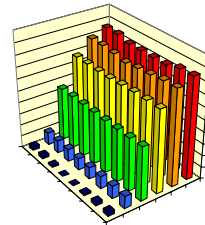
(im Labor bis zu 10.000 Stunden) mit einem konstanten Strom belastet. Neben der Höhe des Stromes sind dabei auch die Betriebstemperatur und die Brenngaszusammensetzung wichtige Parameter, deren Einfluss untersucht wird.

Die SOFC wird auch so genannten Laständerungen ausgesetzt, bei denen die Stromstärke sich ändert. Viel härter sind die Anforderungen an die Werkstoffe und deren mechanische Stabilität, wenn die SOFC komplett ausgeschaltet wird. In realen Systemen wird die Temperatur des Stacks abnehmen, und für den Neustart muss der Stack möglichst schnell auf Betriebstemperatur gebracht werden. Auch diese Vorgänge werden hauptsächlich an Stacks durchgeführt, um technisch interessante Systeme zu untersuchen. Denn auch hier darf der Stack nach z.B. 100 Zyklen nicht mehr als 10 % seiner Leistung verlieren.



Neben den experimentellen Untersuchungen wird der Betrieb der SOFC durch Modellierung simuliert. Die Prozesse in der SOFC (Ladungs-, Wärme- und Stofftransport) werden anhand mathematischer (partieller Differential-) Gleichungen beschrieben. Die Modelle können sehr detailliert (3-dimensional) die Strukturen und Prozesse beschreiben oder sehr vereinfacht (1-dimensional) aufgebaut werden. Die letzt genannten Modelle sind wesentlich kleiner und dadurch schneller zu lösen, so dass sie auch als eine Komponente in übergeordneten Systemsimulationen eingesetzt werden können. Durch numerische Lösung aller Modellgleichungen (Simulationsrechnungen) werden Strom-, Temperatur- und Konzentrationsverteilungen ermittelt. Das Betriebsverhalten einer SOFC kann somit vorhergesagt werden, was für Auslegung und Design optimierte Ansätze liefert und damit die Entwicklung beschleunigt.

Die Modellierungsarbeiten werden in speziellen Bereichen durch experimentelle Arbeiten ergänzt, entweder um die Eingangsparameter für die Rechnungen zu bestimmen oder um die Rechenergebnisse zu verifizieren. So werden z.B. gezielt über Diffusions- und Permeationsmessungen Stofftransportparameter in porösen Körpern (Anodensubstrat, Kathodenschicht) bestimmt, die dann in Simulationsrechnungen einfließen. Auch wird in speziellen Messaufbauten über Druckverlust- und Druckverteilungsmessungen die Strömungsverteilung in den Gasverteilungskanälen innerhalb der Zelle bestimmt. Der Messaufbau ermöglicht dabei eine einfache und schnelle Variation der Zufuhrkanäle (engl. *manifold*), wodurch die Geometrie für eine homogene Stoffverteilung optimiert werden kann.



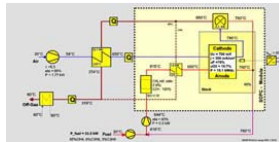
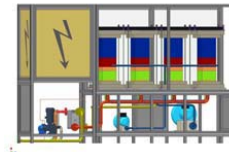
Die Arbeitsgruppe Verfahrenstechnik Brennstoffzellen befasst sich mit Auslegung, Konstruktion und Bau von Testanlagen und deren Komponenten sowie der verfahrenstechnischen Systemanalyse. Die Hauptarbeitsgebiete sind:



Test von Anlagenkomponenten: Für die spezifischen Randbedingungen verbunden mit dem Betrieb bei Temperaturen zwischen 600 und 900 °C sind die wesentlichen Komponenten einer SOFC-Anlage, wie Rekuperativ-Wärmetauscher, Vorreformer oder Nachverbrenner nicht kommerziell verfügbar. Deshalb werden Testeinrichtungen aufgebaut, in denen Fremdprodukte sowie Eigenentwicklungen charakterisiert und auf ihre Eignung hin untersucht werden.

Test und Optimierung der Steuer- und Regelkonzepte der SOFC- und DMFC-Anlagen: Brennstoffzellen erfordern eine komplexe Anlagen- und Prozesstechnik. Um die Anlagen zuverlässig betreiben zu können, die unterschiedlichen Betriebszustände sicher zu beherrschen und Schäden an der Anlage und der Brennstoffzelle zu verhindern sind spezielle Steuer- und Regelkonzepte erforderlich. Diese werden basierend auf der Erfahrung mit dem Test von Zellen und Stacks erarbeitet und in den vorhandenen Anlagen getestet und weiterentwickelt.

Entwicklung und Bau von Anlagen: Um die Machbarkeit der Technologie zu demonstrieren und das Zusammenspiel aller Komponenten zu erproben wird eine SOFC-Demonstrationsanlage entwickelt und gebaut, die im Erdgasbetrieb eine elektrische Leistung von 20 kW abgeben soll. Mit der Entwicklung und dem Bau von DMFC-Anlagen bis 5 kW wird diese Anlagentechnik untersucht und weiter optimiert.



Berechnung und Bewertung von Anlagenkonzepten: Basierend auf den experimentellen Erfahrungen werden mit unterschiedlichen Tools stationäre und dynamische Simulationsrechnungen durchgeführt, mit denen verschiedene Anlagenkonzepte bewertet und einzelne Anlagenkomponenten ausgelegt werden können. Die Anlagen werden sowohl hinsichtlich ihres Wirkungsgrades als auch ihrer Kosten analysiert.

3.2.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.2.2.1 Modellierung und Simulation

Die Modellierung von Brennstoffzellen und Brennstoffzellen-Stacks wird am IEF-3 auf zwei Abstraktionsebenen durchgeführt: SOFC Modelle eingebettet in das Softwarepaket FLUENT® für *Computational Fluid Dynamics* (CFD) ermöglichen die Simulation von Strömungsverteilungen, Temperaturprofilen, Gaskonzentrationen und Stromdichteverteilungen in drei räumlichen Dimensionen. Aber auch mit einem optimierten Kontinuums-Ansatz ("Integrated Volume"), der Simulationsrechnungen für einen 60-Zell-Stack auf einem Standard-Rechner ermöglicht, betragen die Rechenzeiten mehrere Stunden oder sogar Tage. SOFC-Modelle für Anlagensimulationen (*Balance-of-Plant analysis*) erfordern Rechenzeiten im Bereich von Sekunden oder kürzer. In solchen Fällen führt der geforderte Abstraktionsgrad zu einem eindimensionalen Modell. Der "Integrated Volume" Ansatz im CFD-Modell wird durch Simulationen von einem einzigen Paar von Gas- und Luftkanälen, welches sich innerhalb der Domäne beider Modelle befindet, verifiziert. Zur Verifikation werden die simulierte elektrische Leistung und die Temperaturverteilung entlang der Strömungskanäle miteinander verglichen. Die mit dem 1D-Modell berechnete elektrische Leistung weicht nur um 0,5 % von dem Wert ab, der mit dem 3D-CFD-Modell ermittelt wurde. Die Abb. 30 zeigt den Vergleich der Temperaturprofile. Eine sehr gute Übereinstimmung wird für die Brenngastemperatur (*fuel*) erhalten; für die Temperaturen in der bipolaren Platte (*BiP*) ist die Abweichung ungefähr 2 K (0,25 %) und für die Lufttemperatur (*air*) ungefähr 4 K (0,5 %). Bei diesem Vergleich von zwei unabhängigen Methoden, die erste eindimensional, die zweite dreidimensional, können diese Abweichungen als sehr klein bezeichnet werden. Diese Bewertung zeigt, dass beide Modelle für die Simulation von SOFC-Stacks eingesetzt werden können.

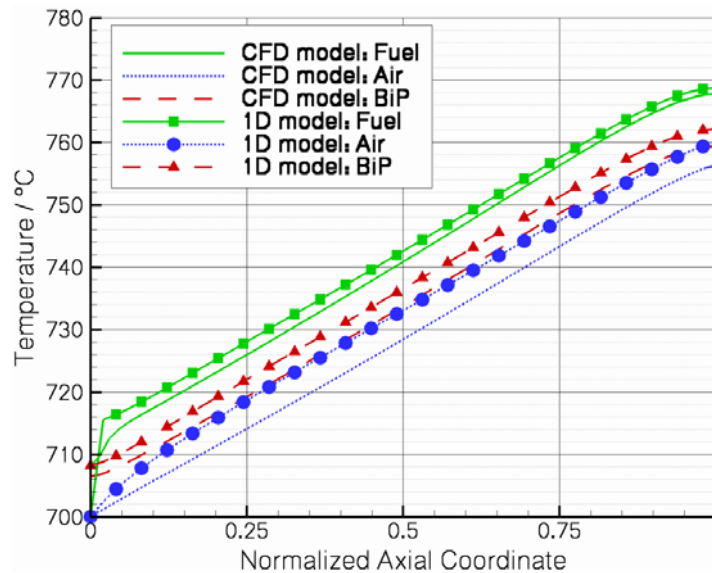


Abb. 30: Vergleich der Temperaturverteilungen im Brenngaskanal (fuel), im Luftkanal (air) und in der bipolaren Platte (BiP) simuliert mit dem 3D-CFD-Model und dem 1D-Model. Strömungsrichtung ist von links nach rechts

Für die Verifikation des 3D-CFD-Modells wurden die an einem 60-Zellen SOFC-Stack gemessenen Temperaturprofile mit den Simulationsrechnungen verglichen. Die Temperaturprofile am laufenden Stack wurden mittels Thermoelementen erhalten, die in spezielle Interkonnektorplatten des Stacks integriert sind. Die Abb. 31 zeigt links den Vergleich des gemessenen Temperaturprofils mit den aus den Simulationsrechnungen (1D und 3D) erhaltenen Verläufen. Das mit dem 1D-Model berechnete Temperaturprofil zeigt Übereinstimmung sowohl mit den gemessenen Werten als auch mit den Ergebnissen der CFD-Simulation. Auch die in Abb. 31 rechts dargestellten Stromdichteverteilungen zeigen bei beiden Modellen den gleichen Trend.

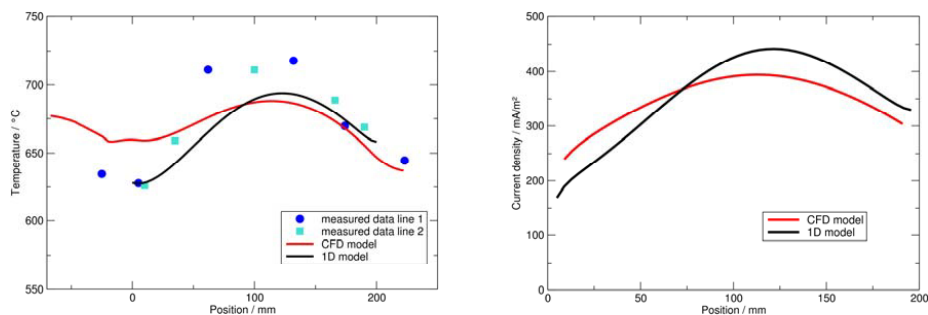


Abb. 31: Gemessene und simulierte Temperaturprofile (links) und simulierte Stromdichteverteilungen (rechts) für einen 60-Zellen SOFC-Stack

In einem größeren Rahmen koordiniert die Modellierungsgruppe das Projekt 'GenFC' (*Generic Fuel Cell Modelling Environment*, www.genfc.org) der Europäischen Kommission. Das GenFC-Projekt zielt auf einen verstärkten Einsatz von Modellierungsmethoden und Brennstoffzellenmodellen in Forschung und Entwicklung. Dieses Ziel wird erreicht durch die Bereitstellung von Brennstoffzellenmodellen und den zugehörigen Datensätzen – vorzugsweise mit einer komfortablen graphischen Bedienoberfläche (*graphical user interface*). Die Hauptaufgaben sind die Bereitstellung und Dokumentation von bestehenden Modellen, die Entwicklung von neuen Modellen, wo keine befriedigenden Modelle vorliegen und die Entwicklung eines Frameworks (mit Datenbank) für die entsprechenden Modelle und ihre Daten. Bis heute wurden von den Partnern Software-Spezifikationen und Anwendungs-Szenarien für die Spezifikation der von GenFC unterstützten Handlungsabläufe definiert. Weiterhin wurden die Schnittstellen zwischen Brennstoffzellenmodellen, Brennstoffzellensystemen und Brennstoffzellenanwendungen entwickelt, und es wurde ein Datenmodell für die Darstellung der Handlungsabläufe in GenFC spezifiziert.

3.2.2.2 Zell- und Stackentwicklung

Eines der Ziele in der Entwicklung der SOFC ist die Steigerung der elektrischen Leistung. Im letzten Jahrzehnt wurden (in Kooperation mit dem IEF-1) bedeutende Fortschritte erzielt. Abb. 32 zeigt links die vielversprechenden Ergebnisse ab 1995. Heutzutage wird mit LSM-Typ SOFC-Zellen eine Leistungsdichte um 1 W/cm^2 ($800^\circ\text{C} / 700 \text{ mV}$) erzielt, dank der Optimierung von unterschiedlichen Herstellungs- und mikrostrukturellen Parametern. Bei Betriebstemperaturen unterhalb 750°C werden allerdings andere Typen von Kathodenwerkstoffen mit höherer katalytischer Aktivität verlangt. Infolgedessen wurden auch die Untersuchungen des Einsatzes von LSCF Kathoden in Angriff genommen. Auch hier wurden in den letzten sechs Jahren bedeutende Fortschritte erzielt. Die Abb. 32 zeigt rechts den Verlauf der Entwicklung der LSCF-Typ SOFC-Zellen. Heutzutage wird mit diesem Typ SOFC-Zellen eine Leistungsdichte von $1,8 \text{ W/cm}^2$ ($800^\circ\text{C} / 700 \text{ mV}$) und $1,2 \text{ W/cm}^2$ ($700^\circ\text{C} / 700 \text{ mV}$) erzielt.

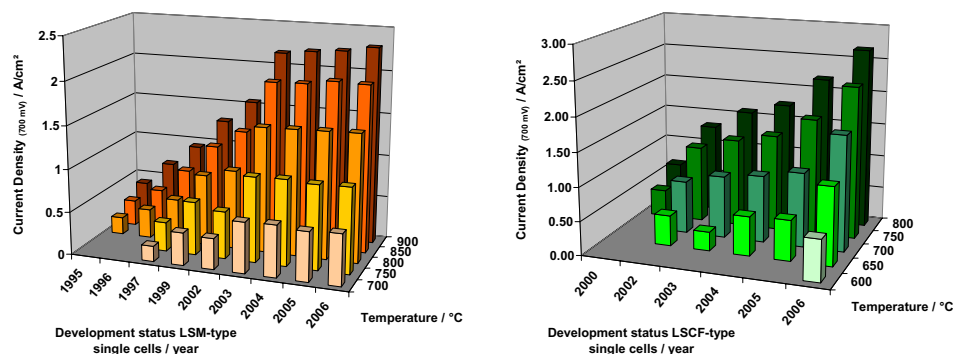


Abb. 32: Entwicklung der Leistungssteigerung von Anodensubstrat SOFCs mit LSM- (links) und LSCF-Kathoden (rechts)

Neben der Leistungssteigerung gehört auch die Langzeitbeständigkeit zu den Hauptzielen in der SOFC-Entwicklung. Das Forschungszentrum erarbeitet verbesserte SOFCs, die 40.000 Stunden stationären Betrieb ermöglichen sollen. Gegenwärtig können Degradationsraten um $1\% / \text{kh}$ während des Betriebes über mehrere Tausend Stunden erreicht werden (siehe

Abb. 33). Längere Betriebszeiten mit niedrigeren Degradationsraten sind zurzeit eines der Hauptziele.

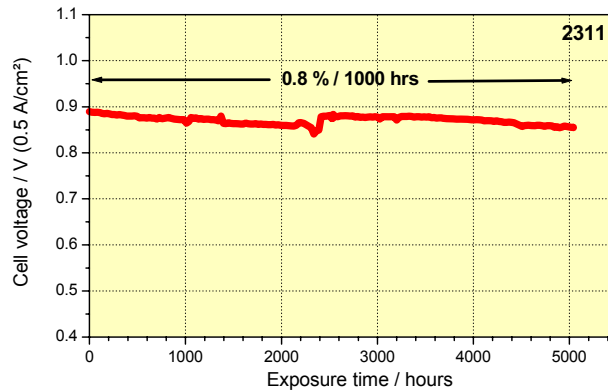


Abb. 33: Verlauf der Zellspannung mit der Betriebszeit für eine Anodensubstrat SOFC mit LSCF Kathode (16 cm²) unter Konstantstrombelastung (0,5 A/cm²) bei 800 °C

Als Teilaufgabe im integrierten Projekt 'Real-SOFC' der Europäischen Kommission wurden vier identische SOFC-Stacks, alle mit zwei planaren Anodensubstrat-Zellen, bis zu 3000 Stunden mit unterschiedlichen Brenngasen und bei unterschiedlichen elektrischen Belastungen betrieben. Die unterschiedlichen Brenngase waren Wasserstoff und Methan; die unterschiedlichen elektrischen Belastungen waren Stromdichten von 0,3 bzw. 0,5 A/cm². Alle vier Stacks wurden galvanostatisch bei 800 °C und mit einer Brenngasnutzung von 40 % betrieben. Ein ausgeprägter Unterschied im Degradationsverhalten wurde zwischen den Stacks bei 0,5 A/cm² und bei 0,3 A/cm² beobachtet (siehe Abb. 34 und Abb. 35). Die bei 0,3 A/cm² betriebenen Stacks zeigten ein lineares Verhalten der Spannungen mit der Zeit über die gesamte Betriebszeit. Die Degradationsrate war immer niedriger als 1 % / kh. Die beiden Stacks betrieben bei 0,5 A/cm² zeigten vom Anfang an eine höhere Degradationsrate (> 2 % / kh).

Die Zellen aus allen vier Stacks wurden einer Nachuntersuchung im Hinblick auf die Chrom-Vergiftung der Kathode unterworfen. Es konnte allerdings kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der beobachteten Degradationsrate und der in den Kathoden abgelagerten Menge Chrom festgestellt werden. Als wesentlicher Unterschied zwischen den Stacks betrieben bei 0,3 bzw. 0,5 A/cm² zeigte sich die veränderte Mikrostruktur der Kathode im Bereich der Grenzfläche mit dem Elektrolyten. In den Stacks betrieben bei niedriger Stromdichte war der veränderte Mikrostrukturbereich wesentlich dünner als in den bei höherer Stromdichte betriebenen Stacks.

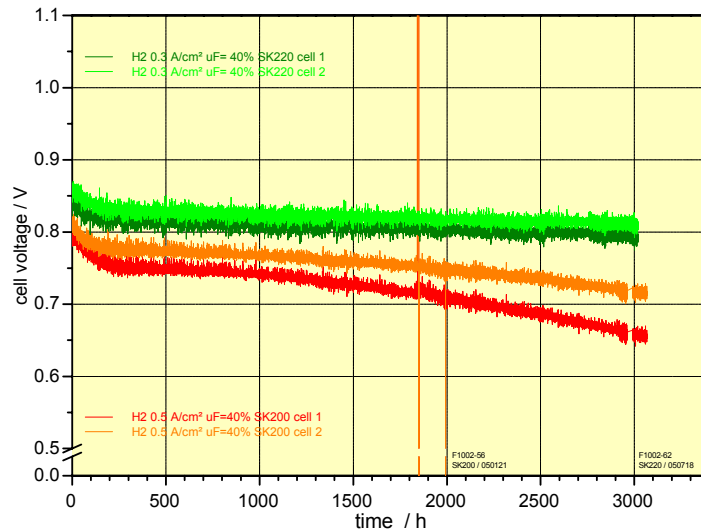


Abb. 34: Zeitverhalten der Zellspannungen: 0,3 A/cm² für Stack 2, 0,5 A/cm² für Stack 1; 800 °C mit befeuchtetem Wasserstoff

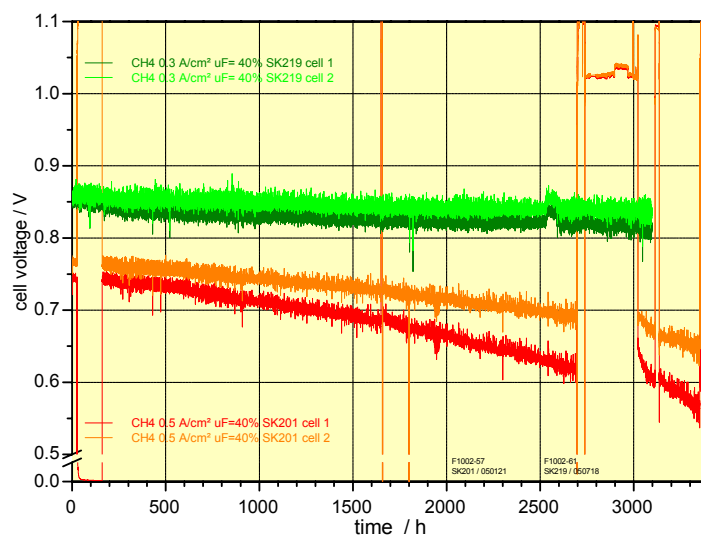


Abb. 35: Zeitverhalten der Zellspannungen: 0,3 A/cm² für Stack 4, 0,5 A/cm² für Stack 3; 800 °C mit Methan/Wasserdampf (S/C=2)

Um einen Vergleich der Degradationsraten bei unterschiedlichen Strombelastungen zu ermöglichen, wird das Verhalten der SOFC mit einem flächenspezifischen Widerstand (engl. *Area Specific Resistance; ASR*) beschrieben. Mit den ASR-Werten kann die Degradation des

Stacks, d.h. der Leistungsverlust in der Zeit, eindeutig charakterisiert werden. Mit Hilfe des Rechenprogrammes ORMS (*Ohmic Resistance from Long Term Measurements of SOFC Stacks*) können ASR-Werte sowohl aus vorher erhaltenen Messdaten als auch direkt aus noch laufenden Dauerversuchen berechnet werden. Für eine korrekte Bestimmung von ASR-Werten aus der Steigung von Strom-Spannungskurven sollte diese Kurve mit niedriger Brenngasnutzung (< 14 %) und mit einem hohen Wasserdampfgehalt im Brenngas (um 50 Vol.% H₂O) aufgenommen werden. ORMS wurde den Partnern im EU-Projekt Real-SOFC zur Verfügung gestellt.

3.2.2.3 Systementwicklung und -verifikation

20 kW SOFC-System:

Die in den Jahren 2003 und 2004 entwickelte Konzeption einer 20 kW SOFC-Anlage sollte nun realisiert werden. Die Auslegungsarbeiten und Voruntersuchungen für das Designkonzept des „Integrierten Moduls“, in dem alle Anlagenkomponenten zusammengefasst sind, die bei Temperaturen zwischen 500 °C und 950 °C arbeiten, waren in 2004 abgeschlossen worden. Zu Beginn des Jahres 2005 wurden alle Fertigungszeichnungen erstellt und anschließend die Komponenten von ZAT-MF hergestellt. Beim anschließenden metallischen Löten im Vakuum zeigten sich allerdings zahlreiche Probleme, was einiges an Nachfertigung und zusätzlichen Vorversuchen erforderte. Parallel zur Qualifizierung der Komponenten des integrierten Moduls wurde das Design der Anlage fertig gestellt, die verfahrenstechnischen Komponenten ausgelegt und ausgewählt und die Anlage montiert. Nach Fertigstellung einer ausreichenden Anzahl an Komponenten des integrierten Moduls wurde mit der Inbetriebsetzung begonnen. Leider musste diese unterbrochen werden, da Probleme mit den elektrischen Heizplatten zum Aufheizen des Systems auftraten, was ein neues Heizplattendesign und eine Neufertigung erforderte. Details zum 20 kW System sind in Kapitel 1.2 beschrieben.

1 kW SOFC-System:

Im Rahmen des EU-Projektes CexiCell soll eine 1 kW Hausenergieversorgungsanlage aufgebaut werden, um darin Stacks mit neu entwickelten Zellen zu testen. Nachdem der ursprünglich vorgesehene Systembauer ausgefallen war hat sich das IEF-3 bereit erklärt, die Entwicklung und den Bau dieser Anlage zu übernehmen. Das Anlagenkonzept basiert auf den Entwicklungsarbeiten zur 20 kW Anlage. Die Konstruktion des integrierten 1 kW Moduls wird an die Konstruktion des 5 kW Moduls (siehe Kapitel 1.2) angelehnt. Es enthält alle Komponenten des 5 kW Moduls (basierend auf Zellen der Abmessung 20 x 20 cm²) und wird mit den Abmessungen des F10-Stack-Designs (Zellen der Abmessung 10 x 10 cm²) ausgelegt. Auf Basis der Systemrechnungen mit Cycle-Tempo wurde die strömungstechnische Auslegung der Manifolds in Stack, Vorreformer, LuVo, Stack-Dummy und Nachbrenner durchgeführt. Im vorhandenen F10-Stack-Design werden zurzeit nur Short Stacks hergestellt. Um größere Stacks herstellen zu können, müssen die Manifolds zur Gasverteilung innerhalb des Stacks vergrößert werden. Die Manifoldabmessungen wurden neu berechnet. Es war möglich die vergrößerte Manifoldgeometrie so zu gestalten, dass die Außenabmessungen des Stacks nicht verändert werden mussten. Das neue Stack- Design wurde mit F'10 bezeichnet. Die Gestaltung der anderen Komponenten des Moduls wurde analog zum 5 kW Modul durchgeführt. Auch hier konnten Manifoldgeometrien gefunden werden, welche eine ausreichende Gasversorgung sicherstellen. Die Heizplatten für das integrierte 1 kW Modul

der Cexicell-Anlage werden abweichend vom ursprünglichen Konzept im 5 kW Modul wegen des deutlich geringeren Fertigungsaufwands mit jeweils vier Heizpatronen der Fa. Watlow ausgestattet. Jede Patrone kann eine Heizleistung von 400 W abgeben. Das Ergebnis der Detailkonstruktion des Systems ist in Abb. 36 dargestellt.

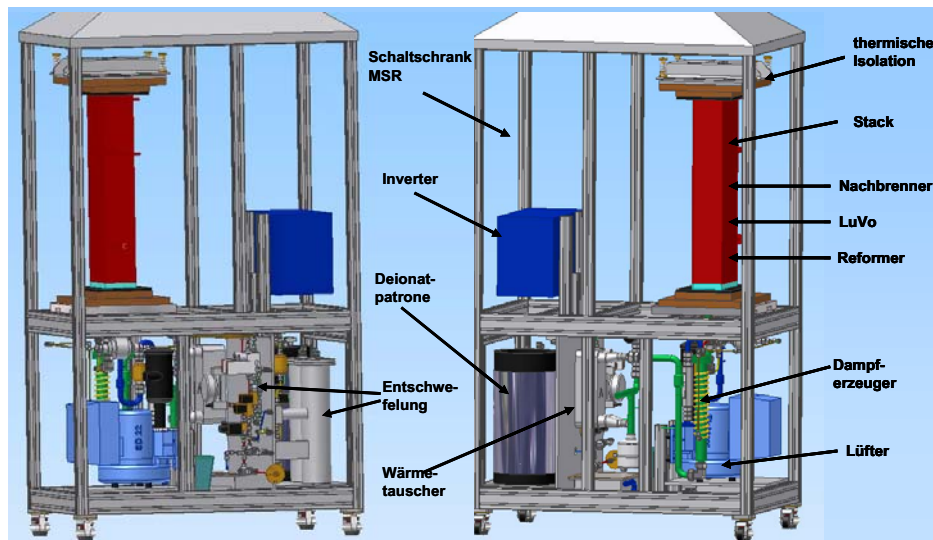


Abb. 36: Detailkonstruktion des 1 kW Systems

Die Anlagenkomponenten wurden im ZAT-MF gefertigt und anschließend im IEF-1 mit Metalllot bedruckt und im ZAT im Vakuum verlötet. Alle Komponenten erreichten eine hohe Dichtheit; mit dem Reformer wird allerdings das Ergebnis der Untersuchungen der Reformerlötungen der 20 kW Anlage abgewartet. Im Rahmen der CE-Zertifizierung wird die Anlage mit der Software Safexpert analysiert. Die Montage des mechanischen Teils der Anlage ist abgeschlossen. Als nächstes folgen die Verdrahtung der Komponenten und die Ausarbeitung der Anlagensteuerung.

STEAG-SaarEnergie

Im Rahmen des Projektes mit der Firma STEAG-SaarEnergie zur Umsetzung von Grubengas in einer SOFC waren alle Vorversuche zur Aufbereitung von Grubengas in einem Reformer und anschließendem Umsatz in einer SOFC erfolgreich abgeschlossen. Ebenfalls wurden die Fertigungsunterlagen für den Aufbau der Testanlage an Saarenergie übergeben.

Die nächste Aufgabe bestand darin einen Reformer für einen 2 kW SOFC-Stack zu liefern. Ein erster Reformer, der wie die Stacks mit Glaslot gefügt war, zeigte nach der Auslieferung beim Betrieb im Teststand eine zu große Leckage, so dass er nicht verwendet werden konnte. Da auch ein weiterer Versuch mit Glaslot keine ausreichende Zykliefestigkeit aufwies wurde das Design so modifiziert, dass der Reformer metallisch gelötet werden konnte. Ein erster Reformer mit Nickeloxidsubstraten und Edelstahlnetzen zeigte unzulässig hohe Leckraten. Daraufhin wurde ein weiterer Reformer gefertigt, der mit reduzierten Substraten

(keine Gefahr der Sauerstoffabgabe im Vakuum bei 1.150 °C) und Nickelnetzen (keine Chromabdampfung beim Löten) aufgebaut wurde. Dieser Reformer konnte erfolgreich gelötet werden und ist bei STEAG-SaarEnergie seit mehr als 1.000 Stunden und mehr als 15 Temperaturzyklen ohne Probleme im Einsatz.

Erste für STEAG-SaarEnergie vorgesehene Stacks zeigten zwar die geforderten Leistungsdaten, wiesen aber auch an der Glaslötung zu hohe Leckagen auf, woraufhin verschiedene Verbesserungsmaßnahmen eingeführt wurden. Schließlich wurde ein 10-Ebenen Stack mit LSCF-Zellen ausgeliefert, der unter den Betriebsbedingungen im Ofen beim FZJ eine ausreichende Dichtigkeit gezeigt hatte. Der Stack wurde von Mitarbeitern des FZJ in den Teststand bei Saarenergie eingebaut. Der Einbau, die Verspannung, der Anschluss der Messelemente, die Isolierung und der elektrische Anschluss konnten ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Erst als nach dem Aufheizen des Systems Grubengas zugeschaltet wurde, musste nach kurzem Betrieb die Inbetriebnahme abgebrochen werden. Durch die im Vergleich zum Prüfstand im FZJ höheren Differenzdrücke in der Anlage zwischen Anoden- und Kathodenseite nahm die Leckage ein nicht tolerierbares Ausmaß an, so dass ein weiterer Betrieb des Stacks nicht mehr möglich war. Es wird an einer weiteren Verbesserung der Fügetechnik und an der Optimierung der Anlage zur Verminderung der Differenzdrücke gearbeitet.

Wärmetauscherversuchsstand:

Im Rahmen des BMW Projektes zur Entwicklung einer APU für Pkw führt das IEF-3 für die Firma Behr, den Entwickler der kompakten Wärmeübertrager, schnelle Temperaturzyklustests durch.

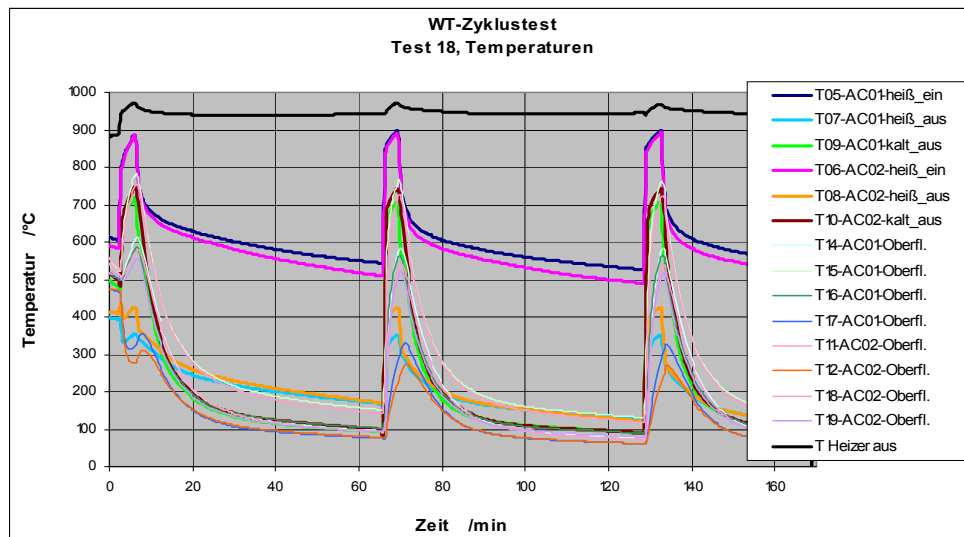


Abb. 37 **Zyklertestprogramm zum Test von Wärmeübertragern für den APU-Einsatz**

Hierzu musste ein vorhandener Teststand für Hochtemperatur-Wärmeübertrager ($T_{\max} = 900\text{ °C}$) so modifiziert werden, dass zwei parallel betriebene Wärmeübertrager in 4 Minuten von Raumtemperatur auf 900 °C aufgeheizt und anschließend unterschiedlich schnell wieder abgekühlt werden können. Hierzu wurden eine SPS Steuerung, ein neues Mess- und Bediensystem, zwei Verdichter sowie etliche Armaturen installiert und der Teststand CE-zertifiziert. Der Temperaturverlauf des gemeinsam mit Behr festgelegten Testprogramms ist in Abb. 37 dargestellt.

Inzwischen wurden 10 Paar Wärmeübertrager für jeweils 200 Zyklen (4 min Aufheizen, 60 min Abkühlen) getestet. Nach jeweils 50 Zyklen werden die Wärmeübertrager ausgebaut und auf Dichtigkeit getestet.

3.2.3 Mitarbeiter und Tätigkeitfelder

Name	Telefon-Nr. (+49 2461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Dr. L.G.J. de Haart	6699 l.g.j.de.haart@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Elektrochemische Wandler/Hochtemperatur (EWH)
Prof. L. Blum	6709 l.blum@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Verfahrenstechnik Brennstoffzellen (VBZ)
P.H. David	4652 p.h.david@fz-juelich.de	Elektrotechnik, Messdatenerfassung und Anlagensteuerung
R. Deja	5291 r.deja@fz-juelich.de	Anlagensimulation, Entwicklung und Test von SOFC-Anlagenkomponenten
D. Froning	6676 d.froning@fz-juelich.de	Informatik, Software Engineering, Modellierung
Dr. V.A.C. Haanappel	4656 v.haanappel@fz-juelich.de	Chemische Technologie, (Hochtemperatur-)Korrosion
Ro. Peters	4664 ro.peters@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Systemtechnik SOFC, Komponentenentwicklung, Anlagenauslegung, Anlagenbau und –Test
Dr. U. Reimer	3537 u.reimer@fz-juelich.de	Elektrochemie, Software-Entwicklung, Modellierung
Dr. M. Spiller	1573 m.spiller@fz-juelich.de	Physik, Software-Entwicklung, CFD-Modellierung
Dr. I.C. Vinke	6688 i.c.vinke@fz-juelich.de	Elektrochemie, 'solid state ionics', Hochtemperatur-Elektrochemie

3.2.4 Wichtige Veröffentlichungen, Dissertationen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Blum L., Steinberger-Wilckens R., Meulenberg W. A., Nabielek H.

Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark

International Journal of Applied Ceramic Technology, Vol. 2, No. 6, 2005, 482–492.

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) are generally considered to be a promising future electricity generation technology due to their high electrical efficiency. They also display a multi-fuel capability (hydrogen, carbon monoxide, methane etc.), may play a role in carbon sequestration strategies and render the highest electricity generation efficiency in power station design if coupled with a gas turbine. Nevertheless, their development still faces various problems with high temperature materials, design of cost-effective materials and manufacturing processes, and efficient plant design.

This paper summarizes world-wide efforts in the field of SOFC, presenting an overview of the main SOFC designs and the main developers active in this field. Based on data published in proceedings of international conferences during the last few years, a comparison is made of the results achieved in cell, stack and system development.

Blum, L.; Peters, Ro.; Deja, R.; Haart, de L.G.J.; Dengel, A.; Dörr, H.; Gross, B.

Reformer and Stack Development for Use with Coal Mine-Gas

7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum, 03.-07.07.2006, Lucerne, Switzerland : CD-ROM proceedings SOFC orals, Durability and Integrity. - 2006. - P1103

Apart from natural gas there is another important natural source of methane. The so-called coal mine-gas is a by-product of the geo-chemical process of the carbonization of sediments from marsh woods of the Earth's Carboniferous Period. Methane evaporates from the coal and has to be removed out of the mines where it represents one of the main safety risks. Also in abandoned mines methane is produced. In the Saarland in Germany there exist more than 100 km of pipeline for the drained coal mine gas. The content of methane varies between 30 and 90 % while there can be oxygen content up to 10% in the gas. This wide range of fuel content and the oxygen cause a lot of problems for the use in conventional machines. Therefore the utility STEAG SaarEnergie AG is interested in using SOFC with coal mine-gas as efficient as possible to produce electric power. For that purpose at Forschungszentrum Jülich the available SOFC technology was adapted to the use with coal mine-gas and a test bench was designed to operate a reformer together with a 2 kW stack. Within this contribution the design of test bench and reformer and test results are presented.

Gubner, A.

Non-Isothermal and dynamic SOFC Voltage-Current Behavior

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX) / ed.: S. C. Singhal, J. Mizusaki. - Pennington, NJ, 2005. - (Proceedings of the Electrochemical Society; 2005-07). - 1-56677-465-9. - S. 814 - 826

Mathematical modeling aiming at SOFC design and operating condition optimization is conducted at the Forschungszentrum Jülich. Computational Fluid Dynamics (CFD) software is used for three dimensional (3D) stack modeling and a rapidly executing self-written one dimensional (1D) code for calculating "along-the-channel" profiles of

e.g. the gas temperature of the fuel and the air, of the solid body, which is mainly composed of the bipolar (interconnector) plate, of the gas compositions (e.g. in molar fractions) and other interesting quantities. This co-simulation approach using both the 3D and the 1D tool was presented at the SOFC VIII already. This contribution discusses results regarding the non-isothermal Voltage-Current (V-I) behavior including dynamic load changes produced by using the 1D tool.

Gubner, A.; Saarinen, J.*; Ylijoki, J.*; Froning, D.; Kind, A.; Halinen, M.*; Noponen, M.*; Kiviaho, J.*

Dynamic Co-Simulation of a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) and the Balance of Plant (BoP) by Combining an SOFC Model with the BoP-Modelling Tool APROS®

Proc. 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Ed., U. Bossel), Lucerne 2006, CD-ROM

An increasing demand for co-simulation capabilities for modelling a planar Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) stack as a part of a fuel cell system is caused by the recent progress in developing planar SOFC stacks. These SOFC stacks need balancing with a support system composed of all process engineering components, e.g. heat exchangers, of the targeted power plant application, and modelling can assume an important role in the design process of that application's fuel cell system. However, any modelling effort will only be relevant if the SOFC behaviour can be simulated with a reasonable degree of detail so that the results can provide useful design information. In order to facilitate the SOFC power plant development efforts the VTT Technical Research Centre (VTT), the Forschungszentrum Jülich GmbH (FZJ) and Wärtsilä Corporation have conducted a joint project in 2005 for redesigning the interfaces of a one dimensional (1D) SOFC modelling software tool provided by the FZJ to match the interfaces of a systems modelling software tool called Advanced Process Simulation environment APROS® developed by VTT and Fortum Nuclear Services. The 1D SOFC model can now be used as a plug-in software component for APROS®. This contribution introduces the resulting co-simulation environment and discusses some simulations of an example application.

Gubner, A.; Nguyen-Xuan, T.; Bram, M.; Remmel, J.; Haart, L.G.J. de

Lightweight Cassette Type SOFC Stacks for Automotive Applications

Proc. 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Ed., U. Bossel), Lucerne 2006, CD-ROM

In cooperation with the Forschungszentrum Juelich GmbH and a national consortium of component suppliers, the BMW Group is developing Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) technology as Auxiliary Power Units (APU) in passenger cars. Considering key challenges of the automotive application like rapid start-up, large number of thermocycles, compact construction and low cost, a lightweight cassette design has emerged allowing the mounting of high power density anode supported SOFCs. The design is based on modeling results which were conducted to optimize gas flow distribution and reduce contact resistance. The flow distribution was investigated by using commercial Computational Fluid Dynamics (CFD) software and validated by experiments, whereas the contact resistance was analyzed by means of commercial Finite Element software. The results provide a design guideline to optimize the geometry of the interconnect. Cost-effective embossing and punching technologies were used to produce the metal components of the cassettes to be completed by laser beam welding. Up to now, stacks with 2, 5, 10 and 20 levels have been assembled using conventional glass ceramic seals. First results of stack operation are presented covering tests under stationary conditions for more than 3000 hours as well as thermocycles with heating rates up to 25 K/min.

Haanappel, V.A.C.; Shemet, V.; Vinke, I.C.; Quadackers, W.J.

A novel method to evaluate the suitability of glass sealant-alloy combinations under SOFC stack conditions

Journal of Power Sources, 141 (2005), 102 - 107

A novel test method has been developed to evaluate the suitability of combinations of sealing materials and alloys under simulated SOFC stack conditions. This method is based on test samples of two metallic sheets, joined together with a glass or glass-ceramic sealant. The outer side of the sample is exposed to ambient atmosphere, whereas the inner side can be exposed to different gas compositions. The whole set-up is placed in a furnace. Optionally, an external voltage can be applied across the sheets. The background of the experimental design was the development of a methodology to investigate interaction phenomena between steel alloys and glass ceramic sealants under controlled conditions. Although exposure and oxidation experiments under atmospheric conditions did not show any indication of detrimental effects, corrosion was observed in actual stack experiments. The experimental set-up was thus designed in order to study the influence of single parameters on the interaction of alloy and sealant. With this method the governing influences in simulated SOFC operation can be identified. Obviously, the presence of a dual hydrogen-air atmosphere induces enhanced corrosion in certain material combinations. The experiments presented here allow a systematic study of the materials in question and a rapid characterisation.

Haanappel, V.A.C.; Mertens, J.; Rutenbeck, D.; Herzhof, W.; Sebold, D.; Tietz, F.

Optimisation of Processing and Microstructural Parameters to Improve the Electrochemical Performance of LSM-Based Anode-Supported SOFCs

Journal of Power Sources 141 (2005) 216 – 226

To improve the electrochemical performance of LSM-based anode-supported single cells, a systematic approach was taken for optimising processing and materials parameters. Four parameters were investigated in more detail: 1) the LSM/YSZ mass ratio of the cathode functional layer, 2) the grain size of LSM powder for the cathode current collector layer, 3) the thickness of the cathode functional layer and the cathode current collector layer, and 4) the influence of calcination of YSZ powder used for the cathode functional layer.

Results from electrochemical measurements performed between 700 and 900 °C with H₂ (3 vol.% H₂O) as fuel gas and air as the oxidant showed that the performance was the highest using an LSM/YSZ mass ratio of 50/50. A further increase of the electrochemical performance was obtained by increasing the grain size of the outer cathode current collector layer: the highest performance was achieved with non-ground LSM powder. In addition, it was found that the thickness of the cathode functional layer and cathode current collector layer also affects the electrochemical performance, whereas no obvious detrimental effects occurred with the different qualities of YSZ powder for the cathode functional layer. The highest performance, i.e. 1.50 ± 0.05 A/cm² at 800 °C and 700 mV, was obtained with a cathode functional layer, characterised by an LSM/YSZ mass ratio of 50/50, a d_{90} of the LSM powder of 1.0 µm, non-calcined YSZ powder, and a thickness of about 30 µm, and a cathode current collector layer, characterised by d_{90} of the LSM powder of 26.0 µm (non-ground), and a thickness of 50 – 60 µm. Also interesting to note is that the use of non-ground LSM for the cathode current collector layer and non-calcined YSZ powder for the cathode functional layer obviously simplifies the production route of this type of fuel cell.

Haanappel, V.A.C.; Shemet, V.; Gross, S.M.; Koppitz, Th.; Menzler, N.H.; Zahid, M.; Quadackers, W.J.

Interactions of Various Glass-Ceramic Sealants with Ferritic Steels under Simulated SOFC Stack Conditions

Journal of Power Sources 150 (2005) 86 - 100

The suitability of various combinations of glass-ceramic sealants with high-chromium ferritic steels under conditions simulating SOFC stacks has been evaluated, i.e. three glass-ceramic sealants and seven types of ferritic steels. The test method used is based on test samples consisting of two metallic sheets, joined together with a glass-ceramic sealant. The outer side of the specimens was exposed to air for 400 hrs at 800 °C, whereas the inner side was exposed to hydrogen saturated with 3 vol% water vapour. In particular, attention is paid to the influence of small amounts of additives to both the glass-ceramic sealant and the steel on the electrical and chemical behaviour of the specimens. In the case of the glass-ceramic sealants, in particular the effect of small amounts of PbO, and, in the case of the ferritic-type steels, the effect of the presence of small amounts of Si and Al are studied in more detail.

Under experimental conditions simulating SOFC stacks, it was obvious that excessive internal Cr oxidation of the ferritic steels, sometimes accompanied by external Fe-oxide formation, only occurred in the case of glass-ceramics containing minor amounts of PbO. This internal oxidation finally resulted in a volume change of the ferritic steel, which was manifested in bulging of the steel. As a consequence, the glass-ceramic was pushed away from the steel surface and crack formation at the glass-ceramic – steel interface occurred. The rate of corrosion attack strongly depended on the detailed steel composition. Increasing Si content apparently increases the rate of the corrosion attack, and thus possibly decreasing the time for the occurrence of short-circuiting.

Haanappel, V.A.C.; Mertens, J.; Mai, A.

Performance Improvement of (La,Sr)MnO₃- and (La,Sr)(Co,Fe)O₃-Type Anode-Supported SOFCs

Proceedings of the 1st European Fuel Cell Technology & Applications Conference, 14-16 December, 2005, Rome, Italy,

Journal of Fuel Cell Science and Technology 3(3) (2006) 263 - 270

Targets in the development of anode-supported or planar solid oxide fuel cells (SOFCs) are low operation temperatures, high durability, high reliability, high power density, and low production costs. During the past ten years steps have already been taken at Forschungszentrum Jülich to lower the operating temperatures while maintaining the power output. This was achieved by optimising processing and microstructural parameters of the electrodes. This paper will present the latest results concerning performance improvement through variations of the processing route and the microstructure of La_{0.65}Sr_{0.3}MnO₃ (LSM) and La_{0.58}Sr_{0.40}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) type SOFCs.

In the case of the LSM-type single cells, the following aspects relating to the electrochemical performance were investigated in more detail: 1) production of the anode substrate by tape casting versus warm pressing, 2) deposition of the anode functional layer (AFL) and electrolyte by screen printing versus vacuum slip casting, 3) use of non-calcined and non-ground YSZ for applying the cathode functional layer (CFL), and 4) sintering temperature of the CFL and cathode current collector layer (CCCL).

In the case of LSCF-type cells, a systematic approach was initiated for optimising the Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-δ} (CGO) diffusion barrier layer: 1) deposition techniques of the CGO layer, and 2) sintering temperature of the screen-printed CGO layer.

Results have shown that certain modifications of the processing route led to a slightly lower electrochemical performance, whereas others did not affect the performance at all. Regarding LSCF-type SOFCs, a slight improvement of the performance was achieved by optimising the sintering temperature of the CGO layer.

Haanappel, V.A.C.; Mai, A.; Mertens, J.

Electrode Activation of Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells with LSM- or LSCF-Type Cathodes

Proceedings of the 15th International Conference on Solid State Ionics, 17-22 July, 2005, Baden-Baden, Germany, Solid State Ionics 177 (2006) 2033 - 2037

Electrode activation of SOFCs refers to one or more processes, which generally occurs during a first period of usually not longer than 100 hrs of applying a constant electrical load, and is associated with a decrease of the area specific resistance. To study this effect in relation to different starting-up and test conditions in more detail, the electrochemical performance between 650 and 900 °C of two types of anode-supported single cells, one with an $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LSM) and the other with an $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathode, was evaluated. Both types of cells, when heated to and reduced at 800 °C, showed a decrease of the area specific resistance during the first 70 hrs at 800 °C of exposure under constant electrical load. The initial area specific resistance of cells heated to and reduced at 900 °C was comparable with that of the cells reduced at 800 °C and exposed for 70 hrs at 800 °C under constant electrical load. In other words, electrode activation is much faster at 900 °C than at 800 °C.

Lokurlu A., Blum L., Riensche E.

Two SOFC development strategies for pure CO₂ production and for partly syngas/H₂ production with very effective cooling by internal reforming

Proceedings of the Int. Hydrogen Energy Congress, 13-15 July 2005, Istanbul, Turkey

This paper discusses technical and economical aspects of using Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) for CO₂ sequestration and for H₂ production, where the SOFC only partly produces power directly. Specifically a conceptual design study involves the combination of SOFC with an electrochemical afterburner (ECAB) to reach the high CO₂ concentration of about 90 mol-% in the exhaust gas that is required for efficient CO₂ sequestration.

The other SOFC development strategy is based on low fuel utilisation in the cells. When operating with nearly complete internal reforming and only partly electrochemical oxidation the cooling effect by internal reforming is essentially enlarged. This is very advantageous with respect to the demand of cooling air. In addition the Nernst potential is increased, because the SOFC now completely operates under high H₂ concentrations. Both effects will reduce the specific SOFC investment costs. In this case syngas leaves the SOFC system and can be processed in further steps to produce pure H₂ or to use the syngas for other processes.

A commercial simulation program (PRO/II) is used to quantify the influences of flow-sheet variations on plant efficiency and costs. In the first case particularly the process variants involve different types of ECABs (oxygen pump, mixed oxide conductor and second SOFC). By comparison with a conventional reference system without CO₂ capture CO₂ abatement costs are calculated and economic break-even points on a scale of increasing CO₂ tax values, expected for the future, are determined.

Vinke, I.C.; Röwekamp, B.; Tietz, F.; Zahid, M.; Quadackers, W.J.

Influence of Stack Materials on the Electrochemical Performance of Anode Supported SOFC Single Cells

Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX) / ed.: S. C. Singhal, J. Mizusaki. - Pennington, NJ, 2005. - (Proceedings of the Electrochemical Society; 2005-07). - 1-56677-465-9. - S. 603 - 610

In planar SOFC stacks with ferritic interconnects and anode substrate-supported SOFC cells degradation is still too high for stationary applications. Determination of the sources of this degradation is difficult due to the complexity of the stacks. Methods for separating detrimental influences under conditions closely resembling stack operation and environment must be developed. Using an inert cell housing with exchangeable inserts at the electrodes provides an opportunity to selectively place stack materials close to the cathode. Results from these measurements show a clear poisoning of the cathode by chromia from the ferritic steel. Degradation rates above 20 % in 1,000 hours are observed for Chrofer22APU-1st (first commercial batch) despite the formation of chromium manganese spinel oxide layer on the surface of the steel that reduces the release of chromium species from the steel. Coating the steel with contact layer material on average reduces the degradation rates close to 0 % for the first 600 hours. After prolonged operation for 1,800 hours a noticeable degradation can also be observed for cells exposed to coated steel. The mechanism of the chromia retention by the contact layer is not yet clear.

Vinke, I.C.; Erben, R.; Song, R.-H.*; Kiviaho, J.*

Installation and Operation of kW-Class Stacks from Jülich in External Laboratories

Proc. 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum (Ed., U. Bossel), Lucerne 2006, CD-ROM

The anode substrate cell based SOFC stack technology from the Forschungszentrum Jülich has reached a maturity that allows for first trials of operation in external laboratories. The trials were conducted with kW-class stacks at VTT in Espoo Finland and at KIER in Daejeon South Korea. In preparation of the actual experiments personal from both institutes received training on stack operation and handling in the laboratories of the Forschungszentrum. Information and pre-requisites on the operational details and test stands were made available to the partners well in advance of the actual experiments.

During the years 2004 and 2005 several tests were performed. At VTT a 1 kW-class and a 5 kW-class stack were installed and operated. At KIER two 0.5 kW-class stacks and two 5 kW-class stacks were installed and operated. Considering the difficulties of assembling and operating stacks in an unfamiliar environment the test results were quite satisfactory. All stacks reached their projected power or more. The lifetime of some of the stacks was however relatively short due to short circuits, leakage or problems with the test stands. One of the 5 kW-class stacks installed at VTT is successfully being operated in a system under varying conditions and fuel compositions. One of the 5 kW-class stacks at KIER was successfully operated at elevated pressure (3.5 bar) which resulted in a 20 % power increase compared to measurements at the same current density under ambient pressure.

Dissertationen

Matthias Finkenrath

Simulation und Analyse des dynamischen Verhaltens von Kraftwerken mit oxidkeramischer Brennstoffzelle (SOFC)

*Berichte des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 44,
ISBN 3-89336-414-5, RWTH Aachen, 2005*

Ziel der Arbeit ist eine möglichst verallgemeinerbare dynamische Systemsimulation für SOFC Kraftwerke zu entwickeln, um bereits im Vorfeld Wechselwirkungen zwischen Teilsystemen zu analysieren und Strategien für einen optimierten Betrieb zu entwerfen. Die in der Arbeit entwickelte Systemsimulation basiert auf einem gemeinsamen generischen Modellansatz für sämtliche Prozesseinheiten. Alle entwickelten Komponentenmodelle wurden mit am FZJ vorhandenen Messdaten validiert. Den Schwerpunkt der Arbeit bilden dynamische Systemrechnungen für sämtliche Betriebszustände wie Aufheizen, Anfahren, Nenn- und Teillast sowie Außerbetriebnahme.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
C. Wederhoven	1.2140 EP	Verfahren und Vorrichtung zur Ermittlung von Mikrostrukturparametern von dünnen porösen Schichten

3.3 Schwerpunktthema Brenngaserzeugungssysteme

3.3.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Die Verfügbarkeit von Wasserstoff bildet die Grundlage für den Einsatz von Brennstoffzellen in mobilen und stationären Anwendungen. Zurzeit existiert allerdings noch keine Infrastruktur für den zukünftigen Energieträger Wasserstoff. Deshalb besteht die Notwendigkeit Wasserstoff aus gut verfügbaren Energieträgern zu gewinnen. Für stationäre Anwendungen bieten sich Erdgas und Heizöl an, im mobilen Bereich sind Benzin, Kerosin und Diesel zu nennen. Im Freizeitbereich muss Wasserstoff aus LPG oder Propan in Camping-Gasflaschen für die Wasserstoffproduktion zur Verfügung gestellt werden. Die genannten Energieträger werden derzeit zumeist aus dem fossilen Primärenergieträger Rohöl hergestellt. Langfristig lässt sich ein Teil der heute benötigten flüssigen Energieträger aus Biomasse herstellen.

Im IEF-3 sind die Arbeiten auf dem Gebiet der Brenngaserzeugung auf die Reformierung von Mitteldestillaten wie Kerosin, Diesel und leichtem Heizöl fokussiert. Für Anwendungen zur Strom- bzw. Bordstromversorgung für portable bzw. mobile Anwendungen (APU: Auxiliary Power Unit) kann nur der Kraftstoff in einem Brennstoffzellen-APU-System eingesetzt werden, der auch zum Antrieb des Fahrzeugs verwendet wird. Für luftfahrttechnische Anwendungen sind Kerosin und Flugbenzin für Kleinflugzeuge die alleinigen Kraftstoffe, welche aber erhebliche Mengen an schwefelhaltigen Komponenten enthalten dürfen. Im Bereich der Kraftstoffaufbereitung wird deshalb die Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen und deren Verdampfung theoretisch und experimentell untersucht.

Für die Bordstromversorgung im Leistungsbereich 5 kW_{el.} liegt der Schwerpunkt der Aktivitäten auf der autothermen Reformierung von Kerosin, Diesel und dieselähnlichen Kraftstoffen. Beim Reformierungsprozess wird der Einsatzstoff entweder nur mit Wasser, nur mit Luft oder mit einem Wasser/Luft-Gemisch an einem festen Katalysator bei hohen Temperaturen in ein wasserstoffreiches Gas umgewandelt. Wichtige Bestandteile der F&E-Arbeiten sind die prozesstechnische Analyse, die Komponentenentwicklung und der Systemaufbau. Alle Arbeitsbereiche werden durch ein entsprechendes Modellierung unterstützt. Die Reformerentwicklung wird sowohl für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle SOFC als auch für die Niedertemperatur-Brennstoffzellen PEFC bei 80 °C und die Hochtemperatur-PEFC (160 °C - 200 °C) durchgeführt.



Da das bei der Reformierung entstehende Brenngas in der Regel einen zu hohen Kohlenmonoxidgehalt für den dauerhaften Betrieb einer PEM-Brennstoffzelle aufweist, muss es einer Gasnachbehandlung unterzogen werden.

Die Mitarbeiter der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme beschäftigen sich seit 1990 mit der Reformierung von Erdgas, Methanol, Diesel und Kerosin. Es liegen Erfahrungen auf den Gebieten der Verfahrenstechnik und der technischen Chemie, im speziellen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse in Form von 200 Personaljahren vor.

3.3.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.3.2.1 Entschwefelung

Am IEF-3 wird seit 2005 an der Entschwefelung von flüssigen Kraftstoffen gearbeitet. Der Fokus liegt dabei auf der Entschwefelung von Kerosin und Heizöl EL mit maximalen Gehalten an schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffen von 3.000 ppm und 2.000 ppm. Nach einer theoretischen Analyse und einer Auswahl der Verfahren, die für die dezentrale Entschwefelung in Brennstoffzellensystem grundsätzlich geeignet sind, wurden die einzelnen Verfahren im Labormaßstab untersucht.

Versuche zur Entschwefelung mit ionischen Flüssigkeiten haben deutlich gemacht, dass die Anwendung des Verfahrens in mobilen Systemen derzeit nicht sinnvoll ist. Die Phasentrennung von ionischer Flüssigkeit und Kraftstoff ist kaum lageunabhängig möglich, was der mobile Betrieb insbesondere im Flugzeug jedoch erfordert. Vielversprechend entwickelten sich am IEF-3 hingegen die Versuche zur thermischen Abtrennung sowie zur adsorptiven Entschwefelung. Bei der thermischen Abtrennung wird der Kraftstoff durch eine fraktionierte Destillation in eine vorentschwefelte leichte Fraktion und den Rückstand unterteilt. Bei Versuchen mit Kerosin Jet-A1 konnte der Schwefelgehalt in der leichten Fraktion um bis zu 60 % reduziert werden. Der mit Schwefel angereicherte Rückstand wird zur Verbrennung in der Antriebsturbine zurück in den Tank geleitet. Zur Feinreinigung der leichten Teilfraktion wurde ein Adsorptionsprozess entwickelt. Nach dem Screening von zehn unterschiedlichen Adsorbentien wurde ein neu entwickeltes Adsorbens ausgewählt. Neben der Adsorptionskapazität war die einfache Regenerierbarkeit dabei das wichtigste Auswahlkriterium. Bei der nachfolgenden Prozessoptimierung wurde das große Potential der adsorptiven Entschwefelung deutlich. Mit der Optimierung der Adsorptions- und Regenerationsbedingungen konnte die Kapazität des ausgewählten Adsorbens um den Faktor 2,5 gesteigert werden (siehe Abb. 38).

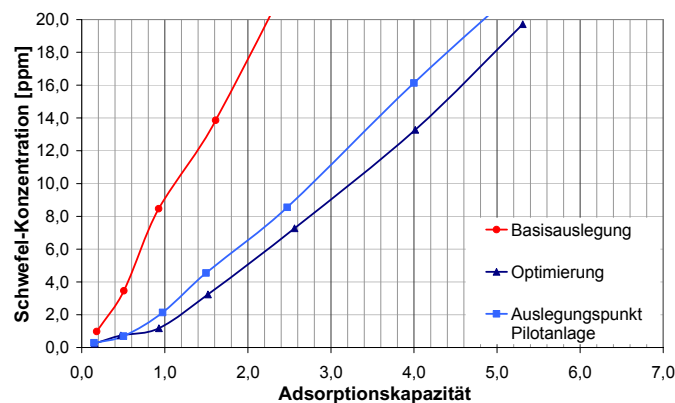


Abb. 38: Optimierung und Prozessauslegung der adsorptiven Entschwefelung von Kerosin Jet-A1 für das ausgewählte Adsorbens.

Mit dem kombinierten Prozess aus thermischer Abtrennung und Adsorption ist die Entschwefelung von Kerosin mit bis zu 1.650 ppm möglich. Eine Alternative zur thermischen Abtren-

nung ist die Membranabtrennung. Dazu wurden im Labormaßstab 5 unterschiedliche Pervaporations-Polymermembranen untersucht. Unter Laborbedingungen konnte mit diesem Verfahren der Schwefelgehalt im Permeat für Kerosin um über 50 % reduziert werden.

3.3.2.2 Reformierung

Im IEF-3 wurde in den vergangenen Jahren ein Reformer für Mitteldestillate entwickelt, der in Abb. 39 zu sehen ist. Dieser Reformer ist in der Lage, aus konventionellen Dieseldieselkraftstoffen eine Wasserstoffmenge zu produzieren, die für Brennstoffzellenleistungen zwischen 3 und 5 kW_{el} ausreicht. Bevorzugtes Verfahren ist dabei die sogenannte Autotherme Reformierung. Der Reformer verfügt über eine Kaltstartvorrichtung, eine interne Dampferzeugung und eine Vorrichtung zur Auskoppelung der bei der Reformierung anfallenden Prozesswärme.

Um die beschriebenen Anforderungen an die Strömungs- und Temperaturverhältnisse im Inneren der Mischkammer des Reformers besser verstehen und vorhersagen zu können, werden in Jülich Computational Fluid Dynamics-Modellierungen durchgeführt. Sie haben zum Ziel, in Abhängigkeit von gegebenen Reaktionsbedingungen wie z.B. den Temperaturen und Strömungsgeschwindigkeiten der Medien Luft, Wasserdampf und Dieseldieselkraftstoff und dem Sprühbild der Düse möglichst genaue Angaben zu liefern, welche Temperaturen sich in der Mischkammer einstellen werden und in welchen lokalen Zonen der Kraftstoff verdampft wird. Eine detaillierte Beschreibung der Modellierungen und der erzielten Versuchsergebnisse insbesondere für den Kohlenwasserstoffumsatz und das Degradationsverhalten erfolgt in den Kapiteln 1.3 und 4.2.



Abb. 39: Dieselreformer

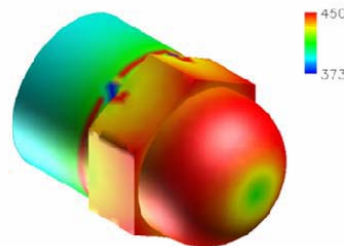


Abb. 40: Temperaturverteilung an einer Zerstäubungsdüse ermittelt durch CFD-Modellierung

Im oberen Bereich des Reformers befindet sich eine Einstoffdüse, mit deren Hilfe der flüssige Dieseldieselkraftstoff mit einem Wasserdampfstrom zusammen verdunstet wird. Dabei ist es auf der einen Seite wichtig, dass die Temperatur im Inneren der Düse 120 °C nicht überschreitet, um eine Pyrolyse und eine Verdampfung des Kraftstoffes zu vermeiden. Die Pyrolyse führt zur Verstopfung der Düse. Setzt die Verdampfung des Diesels bereits in der Düse ein, ist eine kontinuierliche Dosierung nicht mehr möglich. Auf der anderen Seite darf die Temperatur auf der äußeren Oberfläche der Düse ca. 150 °C nicht unterschreiten, da der Kraftstoff ansonsten dort kondensiert und sich anreichert. Dies führt zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf der Düse, wodurch die Funktion der Düse langfristig beein-

trächtigt wird. Abb. 41 zeigt verschiedene Aufnahmen von Düsenköpfen, die in den Jahren 2005 - 2006 entstanden sind. Zum Vergleich ist der Düsenkopf eines ATR 5 zu Beginn einer Untersuchungsreihe und nach ca. 50 h Betrieb mit einem kommerziellen Dieseldieselkraftstoff dargestellt. Umfangreiche CFD-Rechnungen haben zur Entwicklung von Reformern mit neuen Mischkammern (ATR Typ 7 und Typ 8) geführt. Die Reaktortypen unterscheiden sich im verwendeten Düsentyp und in der Bauform der Mischkammer. Der Umsatz bei den Reaktortypen ist zu Beginn der Messreihen nahezu vollständig. In beiden Mischkammern und auf den äußeren Düsenoberflächen konnten im Gegensatz zum Typ 5 keine kohlenstoffhaltigen Ablagerungen gefunden werden. Nach 500 h zeigt der Reformer vom Typ 7 einen starken Anstieg des Druckverlusts über der Düse. Im Inneren der Düse, das heißt im Dralleinsatz der Kraftstoffdüse des ATR 7, lassen sich kristallartige Strukturen finden, die zu dem hohen Druckverlust führen. Abb. 41 (c) zeigt eine REM-Aufnahme der Ablagerung. Die Breite des Bildausschnitts beträgt maßstäblich 4 µm. Mittels EDX-Verfahren lassen sich in der Struktur die chemischen Elemente K, Na, Ca, S und O nachweisen. Ein XRD-Spektrum konnte Kaliumsulfat (K_2SO_4) – eventuell auch Kaliumsulfid (K_2S) – und Calciumsulfid ($CaSO_3$) in geringeren Mengen nachweisen. Die Quelle der Ablagerungen ist der Aschegehalt im Kraftstoff, der mit einer maximalen Gewichtsangabe von 100 ppm im Dieseldieselkraftstoff spezifiziert ist. Der Reformer vom Typ ATR 8 ist im Hinblick auf potentielle Ablagerungen von anorganischen Aschen besser geeignet. Abb. 41 (d) zeigt die Düsen spitze eines ATR 8 nach einer Betriebsdauer von 1.000 h mit schwefelarmem Kerosin (Jet A1). Man erkennt zwar eine Veränderung der Oberfläche aber keine Ablagerungen, die die Düsenfunktion beeinflussen.

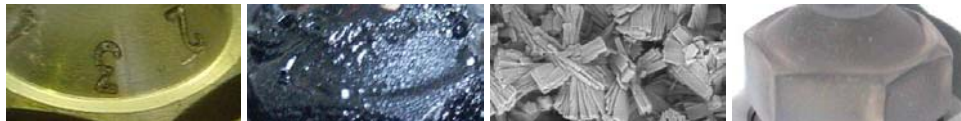


Abb. 41: Ablagerungen bei der Reformierung von Diesel und Kerosin. Von links nach rechts: (a) Neue Düse, (b) Kohlenstoffhaltige Ablagerung nach 50 h Betrieb mit einem Dieseldieselkraftstoff in einem Reformer vom Typ 5 zu Beginn 2005, (c) Ascheablagerung aus Dieseldieselkraftstoff im Inneren einer Düse eines Reformers vom Typ 7 Ende 2005, (d) Düsenkopf eines Reformers vom Typ 8 nach 1.000 h Betrieb mit schwefelarmem Kerosin Jet A-1 Ende 2006

3.3.2.3 Systementwicklung

Ein wichtiges Werkzeug für die Systementwicklung ist die Modellierung aller Basiskomponenten von Brennstoffzellensystemen mit Reformierung. Betrachtet werden die Brennstoffzellentypen SOFC, PEFC und HT-PEFC. Schwerpunkte sind die Modellierung aller Teilkomponenten, vor allem für Komponenten mit integriertem Wärmeaustausch und Phasenwechsel, die statische und die dynamische Systemsimulation. Untersucht werden der Anfahrvorgang und das Lastwechselverhalten. Die wichtigsten Erkenntnisse werden im Folgenden diskutiert:

- Die SOFC weist das einfachste System auf und benötigt die kürzeste Startzeit für den Reformer, aber die längste für die Brennstoffzelle.

- Während des Systemstarts muss Wasserdampf über zusätzliche Komponenten zur Verfügung gestellt werden. Ein Startbrenner ist gegenüber einer elektrischen Heizpatrone doppelt so schnell, benötigt aber 25 % mehr Energie.
- Aufgrund der Temperaturfluktuationen während eines Lastwechsels kann der Shiftreaktor nicht immer bei optimalen Betriebstemperaturen arbeiten, der CO-Gehalt am Ausgang steigt von 1 % auf 2,5 % maximal an. Vor allem das PEFC-System mit präferentieller CO-Oxidation (PROX) erfordert einen PROX-Reaktor mit fortgeschrittener Temperaturregelung.
- Das HT-PEFC stellt einen guten Kompromiss zwischen SOFC und PEFC dar. Vor allem die hohe CO-Toleranz der Zellen kommt der Systementwicklung entgegen.

Experimentell wurde die Koppelung zwischen autothermer Reformierung und katalytischer Verbrennung im Reaktor ATR 5C untersucht. Der ATR 5C besteht aus einem Reformer- und einem Katalytbrennerteil. Diese Experimente haben gezeigt, dass es unter bestimmten Reaktionsbedingungen möglich ist, unter direkter Einkoppelung der bei der katalytischen Verbrennung des Anodenabgases einer Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle frei werdenden Wärmemenge geeignete Temperaturen innerhalb des Reformierungsprozesses einzustellen und diesen im stationären Zustand unabhängig von zusätzlichen externen Wärmequellen zu machen. Diese Reaktionsbedingungen sind:

- Ein λ -Wert für die katalytische Verbrennung von 1,3.
- Ein molares Wasser/Kohlenstoff-Verhältnis bei der autothermen Reformierung von 1,9 bei einem molaren Sauerstoff/Kohlenstoff-Verhältnis von 0,47.
- Eine Verschaltung der Wärmeaustauscher im Reformer- und Katalytbrennerteil in der Art, dass das zu verdampfende Wasser/Luft-Gemisch zuerst durch den Wärmeaustauscher im Katalytbrennerteil und dann durch den des Reformerteils strömt.

Unter diesen Reaktionsbedingungen stellten sich eine Temperatur des Wasserdampf/Luft-Gemisches von 475 °C und eine Temperatur des Reformates von 401 °C ein. Ein Wert von 475 °C für das Wasserdampf/Luft-Gemisch ist genug, um den durch die Düse eintretenden kalten Kohlenwasserstoffstrom vollständig zu verdampfen. 400 °C für das Reformat sind ideal, um bei Eintritt in den dem Reformer nachgeschalteten WGS Reaktor eine ausreichend schnelle Kinetik bei günstiger Gleichgewichtslage der WGS Reaktion zu erhalten.

Die erfolgreiche experimentelle Koppelung von autothermer Reformierung und Wasser-Gas-Shift Reaktion wurde bereits im vorherigen IEF-3 Report dargestellt. Die experimentelle Verschaltung aller drei Hauptkomponenten zur Brenngaserzeugung in einem System auf Basis einer HT-PEFC, d.h. des autothermen Reformers, des katalytischen Brenners und des Wasser-Gas-Shift Reaktors, wird im Jahr 2007 in einem dafür aufgebauten Testmodul erprobt.

3.3.3 Mitarbeiter und Tätigkeiten

Name	Telefonnummer (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. Dr. R. Peters	4260 ra.peters@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Brenngaserzeugung und Systeme (BGS)
R. Menzer	6708 r.menzer@fz-juelich.de	Verfahrensauslegung und -analyse
Dr. J. Pasel	5140 j.pasel@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe Technische Chemie der Abteilung BGS
Dr. Z. Porš	5322 z.pors@fz-juelich.de	CFD-Modellierung, Diesel-Reformierung
R.C. Samsun	4616 r.c.samsun@fz-juelich.de	Dynamische Modellierung (MATLAB/ SIMULINK), Kerosinreformierung
J. Latz	2779 j.latz@fz-juelich.de	Entschwefelung, Kraftstoffe
A. Tschauder	5400 a.tschauder@fz-juelich.de	Reaktorentwicklung, Reformierung, Gasnachbehandlung

3.3.4 Wichtige Veröffentlichungen, Dissertationen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Meißner, J.; Pasel, J.; Peters, R.; Stolten, D.

Preferential oxidation of carbon monoxide in a hydrogen rich gas mixture in catalytically coated turbulence structures

3rd European Polymer Electrolyte Fuel Cell Forum 2005, Luzern, Schweiz, proceedings on CD, File No. B121

Polymer-Elektrolyt Brennstoffzellen (PEFC) werden bei Arbeitstemperaturen um 80 °C schon durch geringe Mengen an Kohlenmonoxid in ihrer Leistungsfähigkeit eingeschränkt. Deshalb wird für solche Brennstoffzellen in einer Feinreinigungsstufe Kohlenmonoxid (CO) präferentiell oxidiert. Die Eingangskonzentration muss dabei von ca. 1 Vol.-% CO auf Werte im Bereich zwischen 10 – 50 ppmv reduziert werden. Eine besondere Herausforderung stellt hierbei die Wärmeabfuhr der stark exothermen Reaktionen dar, um bei Temperaturen von ca. 150 °C die Selektivität für die bevorzugte CO-Oxidation hoch zu halten. Die Veröffentlichung stellt Messergebnisse vor, die an mit Katalysator beschichteten Turbulenzstrukturen durchgeführt wurden. Diese zeichnen sich durch sehr gute Wärme- und Stofftransporteigenschaften aus.

Pasel, J.; Samsun, R.C.; Schmitt, D.; Peters, R.; Stolten, D.

Test of water-gas-shift reactor on a 3 kW_e-scale - design points for high- and low-temperature shift reaction

J. Power Source, 152, S.189-195, 2005

Die Konzentration an Kohlenmonoxid (CO) im Produktgas der autothermen Reformierung kann mit Hilfe der Wasser-Gas-Shift (WGS) Reaktion deutlich gesenkt werden. Ein zweistufiger WGS-Reaktor mit einem Hochtemperaturteil, der bei einer Eintrittstemperatur von 400 °C und einer Raumgeschwindigkeit von 42.200 h⁻¹ arbeitet, sowie einem Niedertemperaturteil (300 °C, 26.000 h⁻¹) ist in der Lage, die CO-Konzentration von ca. 10 Vol.-% auf unter 1 Vol.-% zu verringern. Durch die Eindüsung von Wasser zwischen den beiden Stufen kann der Umsatz an CO verbessert werden. Außerdem kann dadurch die gewünschte Eintrittstemperatur in den Niedertemperaturteil des WGS-Reaktors eingestellt werden.

Pasel, J.; Duisberg, M.; Samsun, R. C.; Dahl, R.; Peters, R.

Deaktivierung von Katalysatoren für die autotherme Reformierung von Dieseldieselkraftstoff

XXXVIII. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, proceedings, 2006, 257 – 258

Der Einfluss der chemischen Eigenschaften von vier unterschiedlichen, flüssigen Kraftstoffen, die mittels autothermer Reformierung (ATR) umgesetzt wurden, auf die Aktivität eines mit Edelmetallen beschichteten monolithischen Katalysators wurde untersucht. Die Röntgen-Photo-Elektronen spektroskopische (XPS) Analyse der Bedeckung der Oberfläche eines Katalysators, der während der ATR von sog. Artik-Diesel zum Einsatz kam, zeigte, dass Silizium die katalytisch aktiven Zentren belegte und somit eine Desaktivierung verursachte. Die XPS-Analysen bewiesen außerdem, dass die Katalysatoroberflächen nach jedem Experiment stark mit Kohlenstoff bedeckt waren, was die katalytische Aktivität jedoch nur unwesentlich beeinflusste.

Porš, Z.; Peters, R.; Dahl, R.; Pasel, J.; Tschauder, A.; Stolten, D.

Optimized mixture formation for diesel fuel processing

Fuel Cell Seminar 2005, Palm Springs, CA, U.S.A.: proceedings, 2005, 113 – 116

Die Reformierung von Diesel ist mit vielen prozesstechnischen Schwierigkeiten verbunden. Ein großes Problem ist die Langzeitstabilität des Katalysators. Zur Zeit wird die Kohlenstoffbildung als eines der wichtigsten Hindernisse bei der Dieseldieselreformierung genannt. Neben der Entwicklung von geeigneten Katalysatoren spielt die Qualität der Gemischbildung der Edukte im Eintritt in die Reaktionszone ebenfalls eine wichtige Rolle. Detaillierte numerische Simulationen der Strömungsprofile in der Mischkammer des Reformers, unterstützt durch Strömungsexperimente, stellten die Basis für ein neues Design des autothermen Reformers dar. Mit dem neuen Reformersdesign wurde im Vergleich zum dessen Vorläufer eine um mehrere Größenordnungen bessere Langzeitstabilität erreicht. Der Reformer wurde mit kommerziellem Dieseldieselkraftstoff *ARAL Ultimate* für 1.000 h betrieben. Der Umsatz des Kraftstoffs betrug am Anfang des Experiments mehr als 99,999 %, nach 1.000 h immer noch über 99,7 %. Die Wasserstoffkonzentration blieb im Rahmen der Messgenauigkeit konstant.

Samsun, R.C.; Pasel, J.; Tschauder, A.; Klüttgen, U.; Schmitt, D.; Meißner, J.; Porš, Z.; Peters, R.

Reforming of kerosene for APU application in aircraft

7th European Solide Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Schweiz, proceeding on CD, 2006

Brennstoffzellensysteme können dazu beitragen, die Emissionen im Luftfahrtbereich deutlich zu reduzieren. Ein mögliches Einsatzgebiet von Brennstoffzellen ist die Anwendung als Hilfsstromaggregat in Flugzeugen. Die Veröffentlichung stellt die experimentellen Ergebnisse mit dem Reformer ATR 5B vor. Ergebnisse zur Charakterisierung des Reformers, zum Anfahren des Reformers aus dem kalten sowie aus dem heißen Zustand, zum Lastwechselverhalten und Ergebnisse von einem Versuch über 100 h mit entschwefeltem Kerosin Jet A-1 werden dargestellt.

Dissertationen

Porš, Z.

Eduktvorbereitung und Gemischbildung in Reaktionsapparaten zur autothermen Reformierung von dieselähnlichen Kraftstoffen

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, Band 49, ISBN 3-89336-432-2, RWTH Aachen, 2005

Diese Arbeit befasst sich mit der Optimierung der Gemischbildung in einem autothermen Reformer eines dieselbasierten Brenngaserzeugungssystems für eine Polymer-Membran-Brennstoffzelle zur Anwendung als Bordstromaggregat (APU, Auxiliary Power Unit) eines Fahrzeugs. Die vollständige Verdampfung des Dieseldieselkraftstoffs ist eine wichtige Voraussetzung für die Bildung eines homogenen Gemisches. Als eines der größten Hindernisse bei der Dieseldieselreformierung wird zurzeit weltweit die Kohlenstoffbildung in der Mischkammer und in der Reaktionszone des Reformers genannt. Hierfür sind vor allem aromatische Verbindungen und hochsiedende Komponenten des Dieseldieselkraftstoffs verantwortlich.

Der Ausgangspunkt dieser Arbeit ist die fünfte Generation des im Forschungszentrum Jülich entwickelten autothermen Reformers ATR-5A für den Kraftstoff Diesel. In der Mischkammer dieses Reaktors werden die Edukte Luft, Wasserdampf und Kraftstoff vermischt. Der flüssige Kraftstoff wird durch eine Zerstäubungsdüse in die Mischkammer eingespritzt, fein zerstäubt und mittels überhitzten Wasserdampfes verdampft.

Zur Analyse und Optimierung der Gemischbildung wurden strömungsdynamische Simulationen (CFD, Computational Fluid Dynamics) eingesetzt. In den CFD-Simulationen wurden die turbulente Strömung und die Vermischung der drei Gase Luft, Wasser- und Kraftstoffdampf modelliert, wie auch das Sprühbild des eingespritzten Kraftstoffs und dessen Verdampfungseigenschaften. Experimente mit optisch markierten Flüssigkeiten zur Visualisierung der komplexen turbulenten Strömung in Modellreaktoren aus Quarzglas zeigten eine gute Übereinstimmung mit dem CFD-Modell. Des Weiteren wurde die Form der Sprühbilder der verwendeten Einspritzdüsen in Glasreaktoren untersucht.

Mit Hilfe der CFD-Simulationen war es möglich, optimale Betriebsbedingungen des Reaktors ATR-5A zu identifizieren und einzustellen. Als zweiter Schritt wurde eine leistungsoptimierte Variante des Reaktors, ATR-5B, konstruiert. Demnächst wurden zwei neuartige Konzepte der Mischkammer, die den Betrieb mit einem herkömmlichen Dieseldieselkraftstoff ermöglichen, entworfen. Die darauf basierenden Reaktoren der siebten und achten Generation ATR-7 und ATR-8 wurden konstruiert und getestet.

Die Dissertation zeigt die CFD-Modellierung als ein wichtiges Hilfsmittel für die Optimierung der Gemischbildung in einem Reaktionsapparat.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

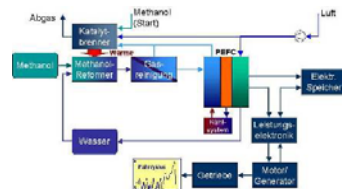
Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Prof. R. Peters	1.2168 PCT	Mischkammer für einen Reformer sowie Verfahren zum Betreiben derselben
Dr. Z. Porš	1.2169 PCT	Mischkammer für einen Reformer sowie Verfahren zum Betreiben derselben
Prof. R. Peters	1.2188	Verfahren zur Aufarbeitung von Kraftstoff
Prof. R. Peters	1.2188 EP	Verfahren zur Aufarbeitung von Kraftstoff
Prof. R. Peters	1.2221	Autothermer Reformer
Prof. R. Peters	1.2221 PCT	Autothermer Reformer
Dr. Z. Porš	1.2272	Verfahren zum Verdampfen eines flüssigen Kraftstoffs sowie eine Mischkammer zur Durchführung dieses Verfahrens
Dr. Z. Porš	1.2281	Vorrichtung zur Herstellung eines Kraftstoff-Oxidationsmittel-Gemischs

3.4 Querschnittsthema Verfahrens- und Systemanalyse

3.4.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Ein unverzichtbarer Beitrag bei der Entwicklung von Energieumwandlungssystemen mit Brennstoffzellen für die mobile wie auch die stationäre Anwendung ist die Entwicklung von Verfahrenskonzepten und die Analyse von Systemen. Dabei werden Antriebe des Verkehrs von morgen sowie solche für die stationäre Stromerzeugung analysiert und bewertet. In diese Analyse werden auch Systeme mit konventioneller Technik sowie die Kraftstoffbereitstellung (Kraftstoffpfade) mit einbezogen.

Die Ergebnisse der Entwicklung von Verfahrenskonzepten mit den Rechenprogrammen PRO II und SIMSCI für Brennstoffzellen-Systeme zum Einsatz in energietechnischen Anlagen des stationären und mobilen Bereichs schlagen sich in Verfahrensschaltbildern und Nettostrombilanzen nieder. Eine vergleichende Verfahrensbewertung konkurrierender Energieumwandlungssysteme schließt sich dem an. Dabei werden ausgewählte Systeme aufgrund der Relevanz der Einsatzbedingungen (z.B. hohe Dynamikanforderungen bei Pkw) in einer detaillierten Simulation bezüglich Energiebedarf und Emissionen einer Verfahrensbewertung unterzogen (Werkzeug: SIMBA) (Beispiel: APU zur Bordstromversorgung). Als Ergebnisse davon liegen Aussagen zu Energiebilanzen und Emissionen vor.



Die vorgenannten technischen Analysen werden durch anwendungsbezogene Umfeldbetrachtungen wie Prozesskettenanalyse (Werkzeug: KRAKE) und Kostenanalyse (Werkzeug: KOSTEX) erweitert. Bei gleichem beziehungsweise ähnlichem Bilanzierungsrahmen erfolgt jeweils die Bewertung der

gesamten Prozesskette. Als Ergebnisse liegen dann für mobile/stationäre Anwendung Aussagen zu spezifischem Energiebedarf (MJ/km, MJ/kWh), spezifischen Emissionen (g/km, g/kWh) und spezifischen Kosten (€ Cent/km, € Cent/kWh) vor.



Wesentliche Bausteine der Prozesskettenanalyse sind die Herstellungsprozesse zukünftiger Energieträger oder Kraftstoffe. Im Vordergrund der Diskussion stehen zurzeit synthetische Kraftstoffe wie *Synfuels* (Basis: fossile Primärenergieträger) oder *Sunfuels* (Basis: Biomasse oder Biogase), die jeweils aus Synthesegasen hergestellt werden. Die Verfahrenstechnik der Prozesse wird außerdem unter Zuhilfenahme von Literaturauswertungen dargestellt und bewertet. Ergänzend werden Bausteine der Prozessketten und gesamte konkurrierende Prozesse im Hinblick auf die Kriterien Emissionen, Primärenergiebedarf, Materialeinsatz und Kosten miteinander verglichen (*Benchmarking*). Aus den Ergebnissen dieser Analysen lassen sich Empfehlungen für Prozessentwicklung und notwendigen F&E-Einsatz ableiten.



3.4.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.4.2.1 Verfahrensanalyse

Der Schwerpunkt der Arbeiten zur Verfahrensanalyse lag in der Ermittlung von Verfahrenskonzepten für Brennstoffzellen-APUs für die Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC und die Niedertemperaturbrennstoffzellen HT-PEFC und PEFC. Bewertet wurden Einsatzgebiete in PkW, LkW und Flugzeugen. Für jeden Anwendungsfall aus Abb. 43 bieten Brennstoffzellen-APUs andere Vorteile. Dabei ist der erreichbare Wirkungsgrad sehr wichtig, daneben spielen andere Eigenschaften wie niedrige Emissionen und der geräuscharme Betrieb eine große Rolle. In der Luftfahrt ist von besonderem Interesse, dass die Emissionen am Flughafen stark vermindert werden und dass man das erzeugte Wasser der Brennstoffzelle für den Wasserhaushalt im Kabinenbereich einsetzen kann. Die reduzierten Wassermengen führen beim Start zur Reduktion des Treibstoffverbrauchs.

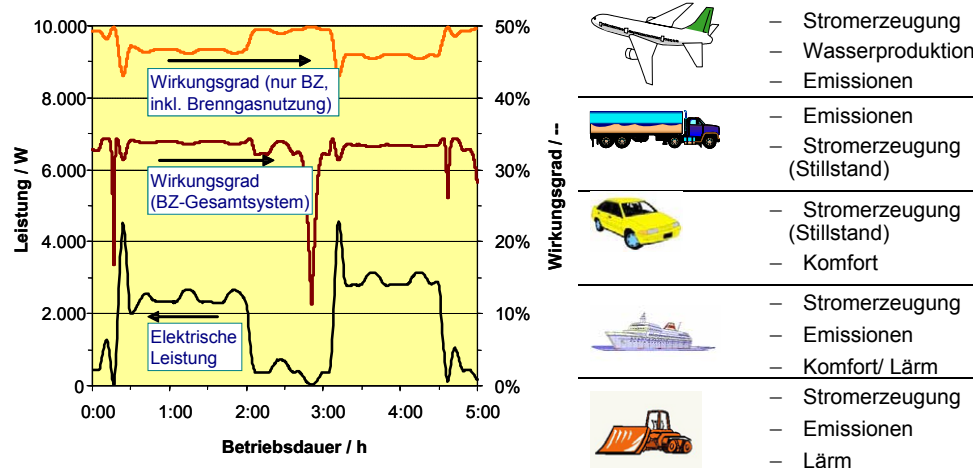


Abb. 42: Wirkungsgrad einer BZ-APU im dynamischen Betrieb im Vergleich zur geforderten elektrischen Leistung eines durchschnittlichen Trucks in den USA.

Abb. 43: Vorteile von APUs in unterschiedliche Fahrzeuganwendungen

Bei Fahrzeugen wie PkW und LkW bieten Brennstoffzellen-APUs vor allem im Standbetrieb Vorteile gegenüber dem Verbrennungsmotor in Verbindung mit einer Lichtmaschine. Im Fahrbetrieb ist bei modernen PkW-Dieselmotoren der zusätzliche Kraftstoffverbrauch für die Stromerzeugung im Motorenkennfeld zu analysieren, woraus sich keine Wirkungsgradvorteile ergeben. Bei typischen Lastprofilen amerikanischer Trucks können mit SOFC-APUs und einer Dieselreformierung Wirkungsgrade von 33 % und sehr niedrigen Emissionen einen großen Umweltvorteil ergeben. Üblich sind 11 % bei der Stromerzeugung durch das Antriebsaggregat und 20 - 30 % im Bestpunkt beim Einsatz kleiner APU-Verbrennungsmotoren (siehe Abb. 42).

3.4.2.2 Systemanalyse

Von den Arbeiten der Verfahrens- und Systemanalyse ist der Beitrag zur Studie „Strategische Bewertung der Perspektiven für synthetische Kraftstoffe auf Biomasse-Basis in NRW“ besonders hervorzuheben. Die hierbei durchgeführte Potentialanalyse der Herstellung synthetischer Kraftstoffe aus Biomasse (BTL, *Biomass-to-liquid*) ergibt, dass je eingesetzter Tonne Holz mit einer maximalen Ausbeute von etwa 200 kg Fischer-Tropsch-Produkt beziehungsweise etwa 150 kg Mitteldestillat gerechnet werden kann (siehe Abb. 44). Dabei wurde die Masse des Mitteldestillats als Summe aus den Werten für Diesel und Kerosin ermittelt. Die Ergebnisdaten zum Wirkungsgrad sind inklusive primärenergetisch bewertetem Strom errechnet.

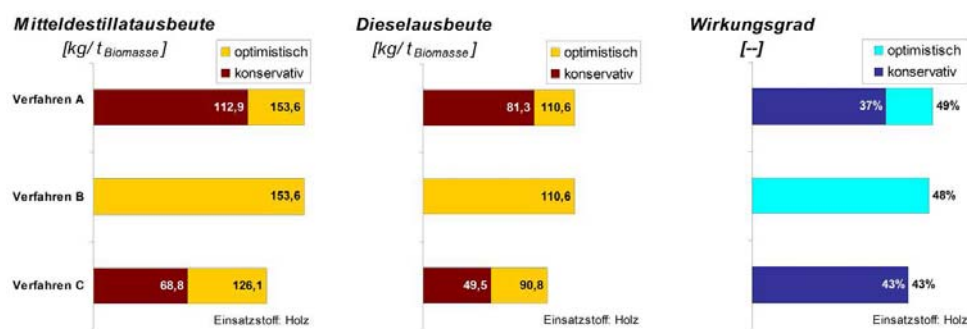


Abb. 44: Mitteldestillat- und Dieselausbeuten in kg je Tonne Biomasse und Wirkungsgrade, jeweils für Holz als Einsatzstoff

Eine auf diesen Ergebnissen aufbauende Abschätzung der Kraftstoffkosten ergibt unter hier gültigen Randbedingungen einen günstigsten Wert von etwa 0,85 EUR/l inklusive Mehrwertsteuer (16 %) für BTL-Diesel an der Tankstelle. Energieäquivalente Erlöse für alle Produkte des BTL-Prozesses und der Verzicht auf weitere Steuern sind dabei vorausgesetzt.

Unterschiedliche energetische Nutzungsformen von Biomasse führen in der Bilanz zu verschiedenen hohen Klimagasreduktionen bei unterschiedlichen Mehrkosten im Vergleich zum jeweils konventionellen Energiepfad. In der Studie konnte gezeigt werden, dass die gekoppelte Strom- und Wärmeproduktion nur bei hoher Wärmenutzung vorteilhaft ist. Unter den Biokraftstoffalternativen stellen sich BTL und SNG (Substitute Natural Gas: Methan aus der Biomassevergasung und Methanisierung) besser dar als Ethanol aus Weizen und Biodiesel (RME). Die Wärmeerzeugung aus Biomasse führt bei im Vergleich zu BTL und SNG geringeren Mehrkosten zu ähnlichen Treibhausgasminderungen. Der Einsatz von Biomasse zur Produktion von Kraftstoffen trägt schließlich - bei allerdings begrenztem Mengenpotential - auch zur Verringerung der Abhängigkeit von Energierohstoffimporten bei. Der Verkehrssektor hat hier aufgrund der fast vollständigen Abhängigkeit von Produkten der Erdölverarbeitung eine besondere Relevanz.

3.4.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefonnummer (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. D. Stolten	3076 d.stolten@fz-juelich.de	Leiter (i.PU) der Abteilung Verfahrens- und Systemanalyse (VSA)
Th. Grube	5398 th.grube@fz-juelich.de	Antriebssimulation, Verfahrens- und Systemanalyse

3.4.4 Wichtige Veröffentlichungen

Biedermann, P.; Grube, Th.; Höhle, B. (Hrsg.)

Methanol as an energy carrier

Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik, 2006, Band 55

Strategische Herausforderungen in der Kraftstoffbereitstellung und eine weiterhin notwendige Verringerung der Umweltwirkungen von Mobilität erfordern zukünftig deutlich effizientere und „saubere“ Antriebssysteme in Verbindung mit neuen, ausreichend und wirtschaftlich verfügbaren Kraftstoffen. Methanol wird großtechnisch seit langem produziert und kann aus einer Vielzahl fossiler und erneuerbarer Rohstoffe erzeugt werden. Methanol ist zudem gut speicherbar und kann umweltfreundlich als Kraftstoffbeimischung oder als reiner Kraftstoff umweltfreundlich und in Brennstoffzellen mit hohem Wirkungsgrad genutzt werden. „Methanol as an Energy Carrier“ bewertet Verfahren der Herstellung und Nutzung von Methanol und zeigt zukünftige Märkte, aber auch Umwelt- und Sicherheitsaspekte auf.

Grube, Th.; Menzer, R.; Peters, R.; Arnold, K.; Ramesohl, S.

Verfahrensanalyse der Herstellung flüssiger synthetischer Kraftstoffe auf Biomassebasis

VDI Berichte 1975, Düsseldorf, 2006, 379–403

Kraftstoffe, die geeignet sind, lokale und globale Umwelteinwirkungen zu vermindern und die Importabhängigkeit der Treibstoffversorgung zu reduzieren, werden in ihrer Bedeutung weiter zunehmen. Dazu können insbesondere Kraftstoffe aus Biomasse einen Beitrag leisten, wenn sie bei hoher Ausnutzung des Einsatzstoffes und möglichst niedrigen Mehrkosten nur geringe Infrastrukturanpassungen notwendig machen. Synthetische Kraftstoffe auf Biomassebasis sind in diesem Zusammenhang eine sehr interessante und innovative Option. Der vorliegende Beitrag konzentriert sich auf Verfahren der Herstellung solcher Kraftstoffe, bezieht aber auch energie-, klima- und industriepolitische Aspekte mit ein. Die vorgestellten Ergebnisse sind im Rahmen der Studie „Strategische Bewertung der Perspektiven synthetischer Kraftstoffe auf Biomassebasis in NRW“ im Auftrag des Landes NRW erarbeitet worden.

Grube, Th.; Menzer, R.; Samsun, R.C.; Pasel, J., Peters, R.

Optionen und Herausforderungen für den Einsatz von Auxiliary Power Units in mobilen Anwendungen

VDI Berichte 1975, Düsseldorf, 2006, 499 - 528

Antriebsunabhängige elektrische Leistung kann in unterschiedlichen mobilen Anwendungen emissionsarm und mit guten Wirkungsgraden durch den Einsatz von Auxiliary Power Units (APUs) auf Basis von Brennstoffzellen bereitgestellt werden. Die Nachfrage hiernach steigt in dem Maße, wie Komfort- und Sicherheitsfunktionen sowie Steuer- und Kontrollaufgaben zunehmend elektrisch realisiert werden müssen. In und für den Bereich um Häfen und Flughäfen gibt es darüber hinaus zunehmend die Forderung nach einer Verbesserung der lokalen Luftqualität, wozu der Einsatz von APUs in der Bordnetzversorgung von Schiffen bzw. Flugzeugen substanziell beitragen kann. APUs dieser Art versprechen außerdem geringe Emissionen bei einem besseren Wirkungsgrad wenn sie in US-amerikanischen LkW zur Bordstromversorgung eingesetzt werden. In diesem Artikel wurden für PkW- und LkW-APUs die beschriebenen Vorteile der APUs auf Brennstoffzellenbasis durch einen Vergleich mit der konventionellen Technik untersucht und verifiziert.

3.5 Querschnittsthema Analytik

3.5.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Brennstoffzellen sind in den letzten Jahren auf einen hohen Entwicklungsstand gebracht worden, der allerdings für die Kommerzialisierung noch nicht ausreicht. Neben der Weiterführung der bereits erfolgreichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist ein tieferes, grundlegendes Verständnis physikalisch chemischer Abläufe notwendig. Als zunehmend wichtig haben sich in den letzten Jahren analytische Methoden herausgestellt, die Strukturen und Effekte entweder in-situ oder sehr fein orts aufgelöst zu analysieren erlauben. So wird im IEF-3 der Entwicklung, dem Aufbau und der Anwendung spezieller Messmethoden zur Strukturanalyse von Komponenten der Membran-Elektroden-Einheiten sowie zur Charakterisierung von Stacks und Einzelzellen besondere Aufmerksamkeit geschenkt. Hierbei steht die Aufklärung von Alterungseffekten der Membran-Elektroden-Einheit an erster Stelle.

3.5.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

Wie im Kapitel 3.1.2.3 bereits erwähnt wurde, stellt die Rutheniumkorrosion eine der Hauptursachen für die Alterung von DMFC-MEA's dar. Das Problem ist dabei nicht nur der Rutheniumschwund in der Anode, sondern auch eine mögliche Wanderung und Deposition von Ruthenium in anderen MEA- und Stackkomponenten, d.h. der Membran, der Kathode, den *flow fields* und den Bipolarplatten. Die Analyse des Rutheniumgehalts einzelner Komponenten ist daher ein wichtiger Bestandteil der Alterungsuntersuchungen. Eine quantitative Auflösung des Ru war bislang problematisch. In Kooperation mit der Zentralabteilung Chemie (ZCH) wurde ein Auflösungsverfahren entwickelt, das eine quantitative Bestimmung des Rutheniumgehalts in den Elektroden ermöglicht. Mit Hilfe dieses Verfahrens wurden die Ruthenium- und Platingehalte von gealterten und ungealterten MEA-Elektroden bestimmt. Die Analyse einer MEA, die bei dynamischen Bedingungen im Scooter-Betrieb über 50 h gealtert waren, ergab eine deutliche Verminderung des Ru-Anteils am Metallgehalt in der Anode von 33 auf 27 Gew.% und eine Zunahme des entsprechenden Ru-Gehalts in der Kathode von 0 auf 5 Gew.%.

Ruthenium konnte mit Hilfe einer REM/EDX-Anlage des IEF-2 auch auf den bipolaren Graphitplatten des gealterten Scooter-Stacks nachgewiesen werden. Abb. 45 zeigt REM-Aufnahmen im Bereich des mäanderförmigen Kanalbodens der Anodenseite einer Bipolarplatte. Deutlich erkennbar sind weiße Ablagerungen, die sich nach der EDX-Analyse als Ruthenium herausstellen. Die EDX-Analyse ergibt keine Rutheniumabscheidung außerhalb des Kanalbodens (Bereich 1), dagegen eine signifikante Rutheniumablagerung am Kanalboden, insbesondere am Kanalrand (Bereich 2).

Bei der Alterung von MEA's können signifikante Strukturänderungen erfolgen. Die Untersuchung der Morphologie und Mikro- bzw. Nanostruktur der MEA-Schichten ist daher für die Aufklärung und Verhinderung von Alterungseffekten essentiell. Diese Untersuchung betrifft nicht nur die Oberfläche der Schichten, sondern vor allem den Querschnitt des Schichtverbundes. Um mikroskopische und oberflächenanalytische Methoden anwenden zu können, ist eine geeignete Probenvorbereitung von großer Bedeutung. Im Berichtszeitraum wurde mit der Entwicklung einer Probenvorbereitung hinsichtlich der Einbettung von MEA's mit Epoxid-

harz und anschließender Präparation von Querschnitten mit Hilfe von Mikroschliffen und Mikrotomschnitten begonnen.

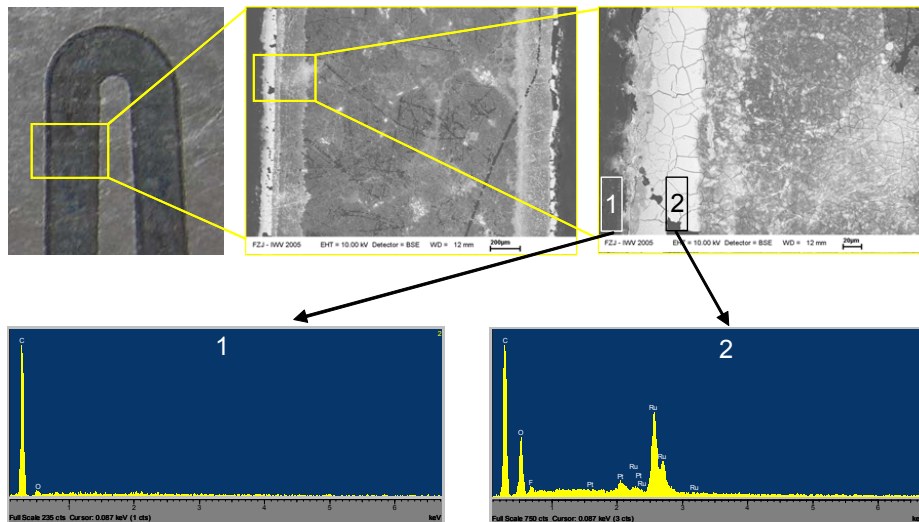


Abb. 45: REM/EDX-Analyse der Anodenseite einer bipolaren Graphitplatte nach Alterung im Scooter-Betrieb

Abb. 46 zeigt REM-Aufnahmen eines Mikrotomschnitts von 1.000 nm Dicke, der aus einer 2.500 h gealterten MEA nach deren Einbettung in Epoxidharz hergestellt wurde. Die in Abb. 46 gezeigten Bilder wurden im Rückstreumodus (BSE) aufgenommen.

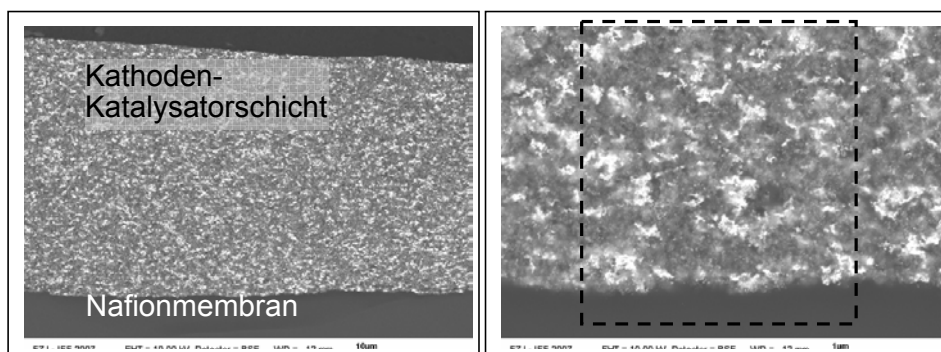


Abb. 46: REM-Aufnahmen eines MEA-Mikrotomschnitts, links: Vergrößerung ca. 1.000 x; rechts: Vergrößerung ca. 6.000 x, Rahmen: Bereich EDX-Analyse (Abb. 47)

Dargestellt ist der Querschnitt der etwa 35 μm dicken Kathodenkatalysatorschicht (oben) und der angrenzenden Nafionmembran (unten) in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen. Die hellen Bereiche korrelieren mit Elementen hoher Ordnungszahl, in diesem Fall Platin. Es

zeigt sich, dass die Verteilung des Platins in der Katalysatorschicht relativ inhomogen ist. Die EDX-Elementanalyse in Abb. 47 bestätigt dies. Dort, wo der Platingehalt höher ist (helle Bereiche im linken Bild), ist der Kohlenstoffanteil meist geringer (dunkle Bereiche im mittleren Bild). Die Nafionverteilung, die durch die Fluoranalyse (rechtes Bild) repräsentiert wird, scheint unabhängig von der Pt- und C-Verteilung zu sein.

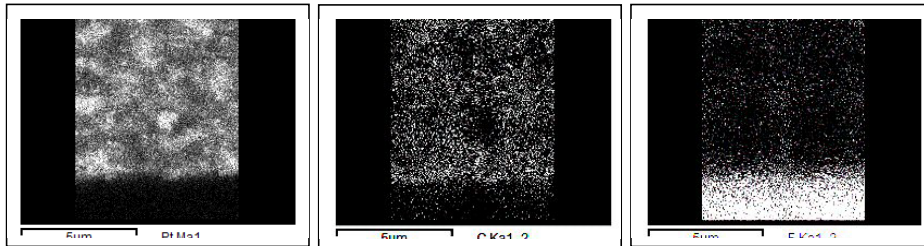


Abb. 47: EDX-Elementverteilung des markierten Bereichs in Abb. 46, links: Platin, Mitte: Kohlenstoff, rechts: Fluor

Im Berichtszeitraum wurde ein in Zusammenarbeit mit der Firma Tomoscience und der Zentralabteilung Technologie (ZAT) entwickelter Magnetotomograph in Betrieb genommen und getestet (siehe Abb. 48).

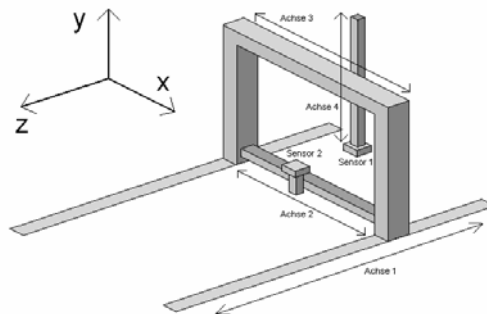


Abb. 48: Magnetotomograph basierend auf einem Verfahrtisch und zwei Magnetsensoren (Honeywell HMC 1063)

Die Magnetotomographie basiert auf der Messung des äußeren Magnetfeldes an Brennstoffzellen und der anschließenden Berechnung der inneren Stromdichteverteilung. Die Funktionsfähigkeit des Systems und der verwendeten mathematischen Modelle wurde anhand von verschiedenen Messungen bestätigt:

- Messungen an einer definierten 2D-Leiterschleife
- Messungen an wasserstoffbetriebenen Einzelzellen unter Variation der Luftzahl

- Messungen an Direkt-Methanol-Brennstoffzellen unter Variation der Betriebsbedingungen

Die Messungen an den Einzelzellen wurden durch Referenzmessungen mit Hilfe von einer Segmentierung der zu vermessenden Zellen begleitet. Auf einer aktiven Fläche von 240 cm^2 wurden 196 gleichgroße Segmente angeordnet, die über einen separaten Datenlogger ausgewertet wurden.

Ein ausgewähltes Beispiel zeigt Abb. 49. Dort ist ein Vergleich zwischen den Messverfahren bezüglich der Änderung der Stromdichteverteilung in DMFC bei Variation der Luftzahl gezeigt. Das erste Messverfahren ist die segmentierte Zelle, das zweite Messverfahren ist die Magnetotomographie. Der Trend bezüglich der Änderung der Stromdichteverteilung ausgehend von einer durchschnittlichen Stromdichte von 200 mA/cm^2 ist deutlich zu sehen, bei einer Änderung der Luftzahl von 2,5 auf 1,25 tragen die am Zellausgang gelegenen MEA-Flächen nur noch unbedeutend zum Gesamtstrom bei. Sowohl mit der Magnetotomographie als auch mit der segmentierten Zelle konnte die Linie für $\Delta I=0$ bestimmt werden, d.h. die Linie, oberhalb derer eine Stromdichtezunahme und unterhalb derer eine Stromdichteabnahme zu verzeichnen ist.

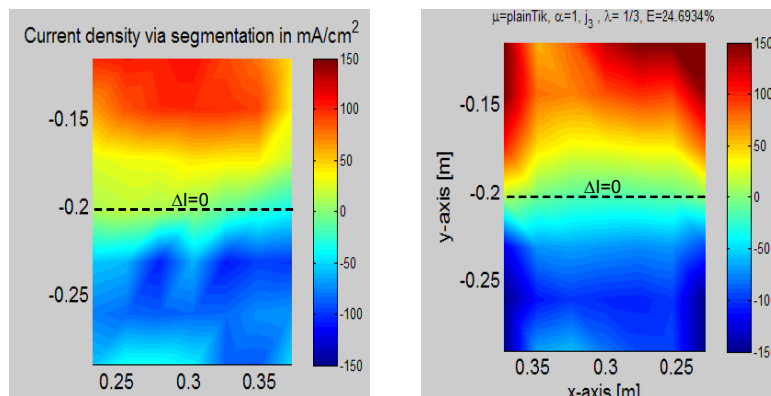


Abb. 49: Stromdichteverteilung entlang der Zellfläche einer DMFC bei Änderung der Luftzahl von 2,5 (links) auf 1,25 (rechts): Strom 48,8 A; Methanolkonzentration 0,5 M

3.5.3 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
D. Kalkreuth	2378 d.kalkreuth@fz-juelich.de	Allgemeines Qualitätsmanagement, Qualitätssicherung im Bereich „Standardisierte elektrochemische Untersuchungsverfahren“, Entwicklung von Proben-Präparationsverfahren für bildgebende Untersuchungsverfahren
Dr. M. Stähler	2775 m.staehler@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „MEA-Charakterisierung“, Standardisierte Charakterisierung von Membran-Elektroden-Einheiten der DMFC und Entwicklung neuer Charakterisierungsverfahren
Dr. Chr. Wannek	4013 c.wannek@fz-juelich.de	Leiter der Gruppe „MEA-Entwicklung“, Entwicklung von Membran-Elektroden-Einheiten für die DMFC und HT-PEFC
M. Wannert	5590 m.wannert@fz-juelich.de	Entwicklung mathematischer Verfahren für die Magnetotomographie, Rekonstruktion von Stromdichteverteilungen anhand 2- und 3-D Modellen und Einzelzellen
Dr. K. Wippermann	2572 k.wippermann@fz-juelich.de	Aufklärung von physikalisch/chemischen Alterungsmechanismen in Direktmethanol-Brennstoffzellen

3.5.4 Wichtige Veröffentlichungen

Ghosh, P. C.; Wüster, T.; Dohle, H.; Kimiaie, N.; Mergel, J.; Stolten, D.

Analysis of single PEFC fuel cell performances based on current density distribution measurement

Journal of Fuel Cell Science and Technology, 3 (2006), 351 - 357

In diesem Paper werden Messungen mit einer im Institut entwickelten segmentierten Zelle bestehend aus expandiertem Grafit vorgestellt und ausgewertet. Prinzipiell lässt sich der Versuchsaufbau sowohl bei Einzelzellen als auch bei Stacks anwenden, da die Messzelle dünn ist und aufgrund der verwendeten Komponenten eine leitfähige Dichtung darstellt und sich daher problemlos in vorhandene Aufbauten integrieren lässt.

Die Betriebsbedingungen wurden so variiert, dass orts aufgelöste Aussagen über den Einfluss der Luftzahl, der Befeuchtung der Reaktanden sowie der Temperatur getroffen werden konnte.

Im Rahmen der Messungen konnte gezeigt werden, dass die Stromdichte im Bereich des Gaseintritts stark von der Befeuchtung der Reaktanden abhängt. Auf der anderen Seite ist im Bereich der Gasaustritte ein starker Einfluss des absoluten Druckes und der Luftzahl, aber weniger der Befeuchtung zu verzeichnen. Schließlich konnte gezeigt werden, dass bei einer Steigerung der Zelltemperatur die Zelleistung insgesamt sinken kann, wenn die interne Befeuchtung durch Produktwasser nicht

ausreicht und die Reaktanden nicht ausreichend extern befeuchtet sind. Insbesondere bei Einzelzellen konnte mit der segmentierten Zelle nachgewiesen werden, dass ein gleichmäßiger Anpreßdruck auf der aktiven Fläche eine Voraussetzung für eine homogene Leistungsabgabe ist. Durch Zuordnung der Segmente zu der jeweiligen Position des Mäanders konnten die Effekte durch grafische Auftragung vom Einlass zum Auslass deutlich herausgearbeitet werden.

Ghosh, P. C.; Wüster, T.; Dohle, H.; Kimiaie, N.; Mergel, J.; Stolten, D.

In situ approach for current distribution measurement in fuel cells

Journal of Power Sources, 154 (2006), 184 - 191

In diesem Paper wird eine neue, einfache Methode zur Ermittlung der Stromdichteverteilung in Brennstoffzellen vorgestellt. Anhand einer Einzelzelle basierend auf einer Mäander-Strömungsstruktur wurde die Reaktionsrate entlang des Mäanderkanals gemessen. Die entwickelte Hardware ist einfach aufgebaut, kostengünstig und einfach in die Zelle zu integrieren. Eine dünne semi-segmentierte Platte bestehend aus expandiertem Grafit dient als passives Widerstandsnetzwerk. Der Aufbau basiert auf der speziellen Eigenschaft von expandiertem Grafit, dass der Widerstand senkrecht zur Ebene, d.h. in Stromrichtung, wesentlich höher als in Ebenenrichtung ist. Bei einer Einstellung von technisch relevanten Stromdichten werden so Spannungsdifferenzen von mehreren mV zwischen Ober- und Unterseite beobachtet, die proportional zum angelegten Strom sind. Darüber hinaus vergleichmäßig die bessere Leitfähigkeit in Ebenenrichtung das Potential in jedem Segment. Erste Messungen im Rahmen einer 244 cm² PEFC-Einzelzelle sind im Rahmen dieses Papers erfolgt und zeigen bei Variation der Betriebsbedingungen die Änderung der lokalen Stromdichten an.

Hauer, K.-H.*; Potthast, R.*; Wüster, T.; Stolten, D.

Magnetotomography – a new method for analysing fuel cell performance and quality

Journal of Power Sources, 143 (2005), 67 - 74

Magnetotomography is a new method for the measurement and analysis of the current density distribution of fuel cells. The method is based on the measurement of the magnetic flux surrounding the fuel cell stack caused by the current inside the stack. As it is non-invasive, magnetotomography overcomes the shortcomings of traditional methods for the determination of current density in fuel cells. After several years of research a complete prototype system is now available for research on single cells and stacks. This paper describes the basic system (fundamentals, hardware and software) as well as the state of development until December 2003. Initial findings on a full-size single cell will be presented together with an outlook on the planned next steps.

3.6 Querschnittsthema Qualitätsmanagement

3.6.1 Ziele und Tätigkeitsfelder

Um ein hohes Maß an Entwicklungs-, Herstellungs- und Charakterisierungsqualität zu gewährleisten, werden qualitätssichernde Maßnahmen als integrativer Bestandteil der Arbeitsabläufe verstanden und immer häufiger eingesetzt.

In einem Brennstoffzellen- Stack werden die einzelnen Brennstoffzellen hintereinander geschaltet. Durch diese serielle Anordnung kann die Zelle mit der schlechtesten Polarisationskennlinie das Verhalten des gesamten Stacks dominieren. Für die Entwicklung von Brennstoffzellenkomponenten hat daher die Sicherung einer gleich bleibenden Qualität, der MEAs d.h. gleiche physikalisch-chemische Eigenschaften für alle im Stack verwendeten Komponenten, eine große Bedeutung.

Für die Praxis bedeutet dies u.a. folgendes:

- Im Rahmen einer Wareneingangskontrolle müssen die für den Bau der Stack-MEAs zugekauften Materialien regelmäßig auf konstante Qualität überprüft werden.
- Die im IEF-3 hergestellten MEAs müssen regelmäßig auf Reproduzierbarkeit der Polarisationskennlinie getestet werden.

3.6.2 Wichtige Arbeitsergebnisse

3.6.2.1 Wareneingangskontrolle:

Im Rahmen der Qualitätssicherung wurden alle Werkstoffe einer Wareneingangsüberprüfung unterzogen. Mit Hilfe dieser Prüfung konnte dann die Eignung von Werkstoffen für den Einsatz im Stack überprüft werden. Aus den Ergebnissen der Alterungsuntersuchungen von MEAs (siehe Kapitel NTBZ MEA-Entwicklung) ist bekannt, dass Chloridionen einen Einfluss auf die Leistungsfähigkeit einer MEA haben. Hiermit ließ sich ein Qualitätskriterium für ein Material, das für den Bau von MEAs verwendet werden soll, definieren. Dieses Qualitätskriterium lautet:

„Liegen die Ionenkonzentrationen nach der Behandlung der Proben in einer Modellflüssigkeit, die die chemischen Belastungen in der Brennstoffzelle nachbildet, unter einem bestimmten Grenzwert, dann kann der jeweilige Werkstoff für den Bau von MEAs verwendet werden.“

Aus den Ergebnissen der Alterungsuntersuchungen kann dann in Kombination mit den Randbedingungen für das System, z.B. das umzuwälzende Flüssigkeitsvolumen im Anodenkreislauf des Stacks, das für die sich ausbildende Ionenkonzentration maßgeblich ist, ein Grenzwert definiert werden. Bevor solche Grenzwerte für die Selektion von Materialien verwendet werden können, müssen die unterschiedlichen Materialien zunächst vermessen und erfasst werden.

In Abb. 50 sind die Messergebnisse von sechs Graphitproben aus unterschiedlichen Chargen dargestellt. Bei der Probe „Graphit 4“ handelt es sich um eine Fehllieferung mit minderer Qualität, die durch die Wareneingangskontrolle identifiziert werden konnte.

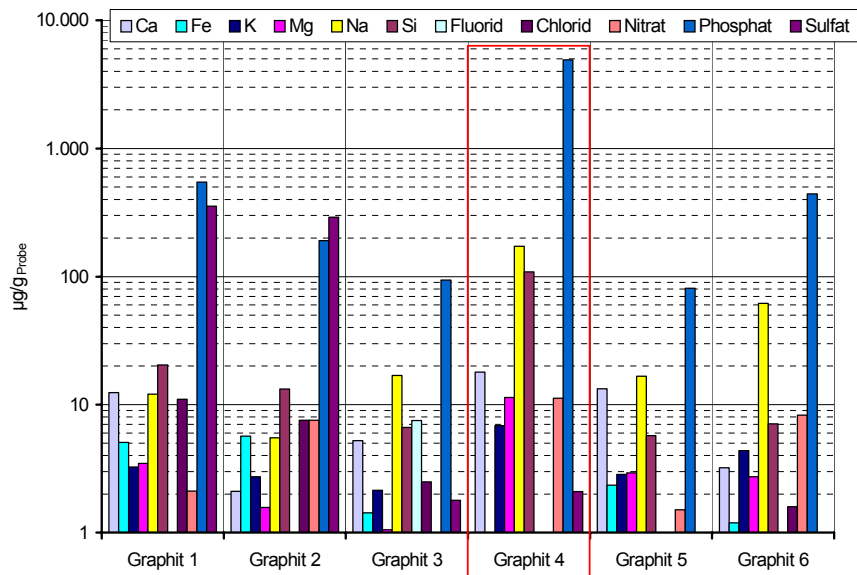


Abb. 50: Identifikation einer fehlerhaften Graphitlieferung

Für die Weiterentwicklung der Wareneingangskontrolle müssen in Zukunft weitere Einflussfaktoren auf die MEA, wie z.B. der Einfluss der Chloridionen auf die Zelleistung, identifiziert und entsprechende Qualitätskriterien definiert werden.

3.6.2.2 Reproduzierbarkeit der Polarisationskennlinien von MEAs:

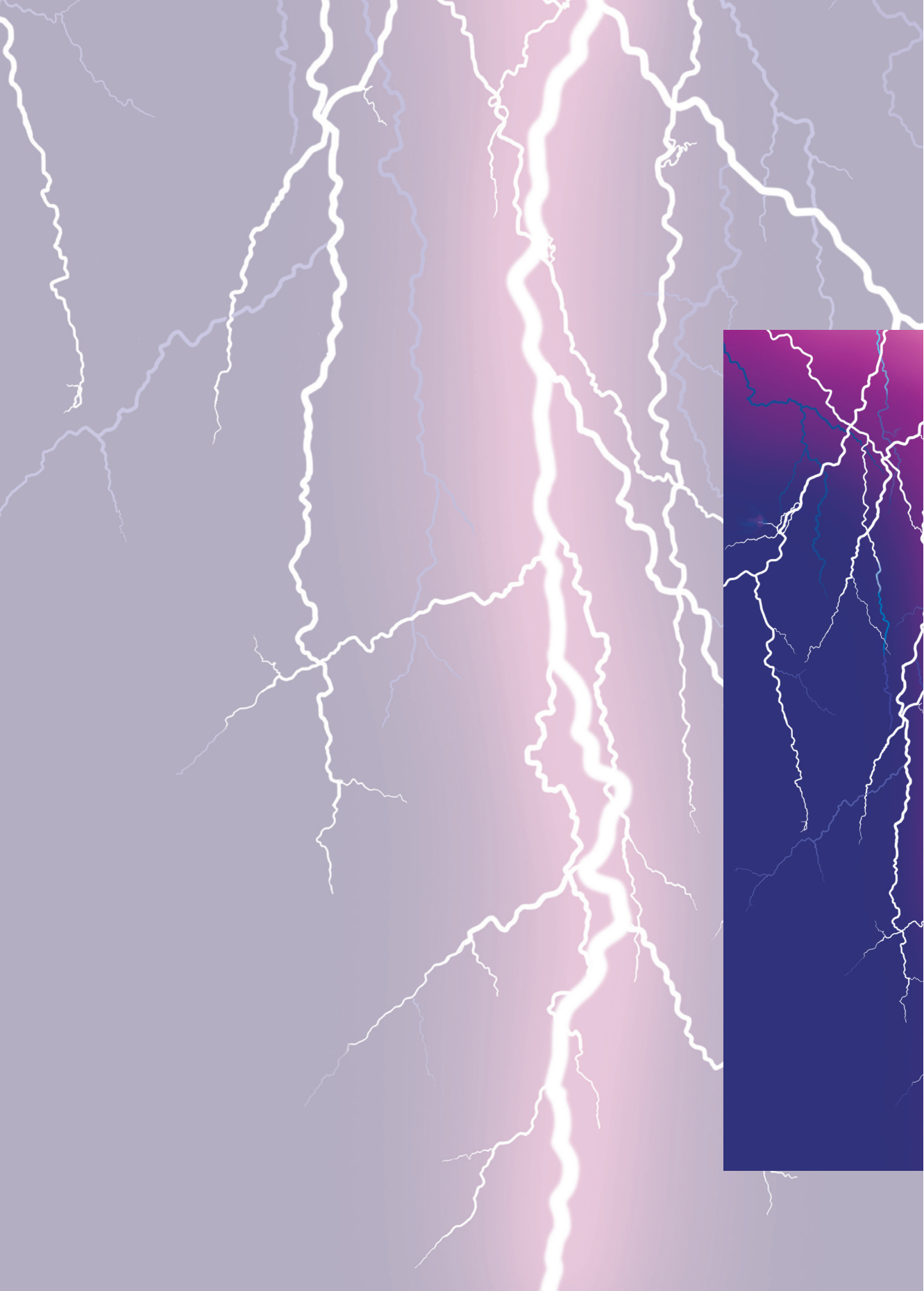
Die für den Bau der MEAs verwendeten Materialien, wie Polymere, Graphit, Katalysatoren usw., haben teilweise ein sehr komplexes Verhalten. Physikalische Effekte wie Hysterese und Bifurkation sind keine Seltenheit. Diese Effekte sind häufig verantwortlich für schlecht reproduzierbare Polarisationskennlinien, weil sie die Zellspannung abhängig von der Vorgeschichte des Messprozesses machen.

Aus diesem Grund wurden neue Einfahrprotokolle entwickelt, mit denen die MEAs in vollständig automatisierten Testständen in Betrieb genommen werden können. Es konnte gezeigt werden, dass sich die Polarisationskennlinien der MEAs, die mit diesen Protokollen eingefahren wurden, auf wenige Millivolt reproduzieren lassen.

Es hat sich gezeigt, dass die Qualitätssicherungsmaßnahmen für die Entwicklung von Brennstoffzellen weiter ausgebaut werden müssen. Es zeigt sich dabei aber auch, dass immer größere Datenmengen über die unterschiedlichsten Eigenschaften von MEAs und den Materialien aus den sie bestehen gesammelt, gesichtet, verwaltet und gespeichert werden müssen. Zurzeit werden hierfür Konzepte zur Kennzeichnung und Rückverfolgbarkeit aller relevanten Daten mittels Auto-ID Techniken geprüft. Ziel ist es, durch die Nutzung von Barcode und Chip-Speichersystemen, verbunden mit einer Datenbank, alle Prozessschritte der Brennstoffzellenherstellung zu erfassen.

3.6.3 Mitarbeiter und Tätigkeitfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
D. Kalkreuth	2378 d.kalkreuth@fz-juelich.de	Allgemeines Qualitätsmanagement, Qualitätssicherung im Bereich „Standardisierte elektrochemische Untersuchungsverfahren“, Entwicklung von Proben-Präparationsverfahren für bildgebende Untersuchungsverfahren



Projekte

Ausgewählte FuE-Projekte

- Marktstudie für DMFC-Anwendungen der kW-Klasse
- ZeuS – Die SOFC zur Bordstromversorgung im Auto
- Gemischbildung in autothermen Dieselreformern
- Verfahrensanalyse zukünftiger CO₂-freier Membrankraftwerke

4.1 Marktstudie für DMFC-Anwendungen der kW-Klasse

4.1.1 Motivation

Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) betreibt anwendungsbezogene Forschung und Entwicklung mit Schwerpunkt Brennstoffzellen. Im Bereich der Direktmethanol-Brennstoffzelle (DMFC) hat das Institut in der Vergangenheit bereits erste Prototypen bis zu einer elektrischen Leistung von 2 kW realisiert (siehe Abb. 51).



Abb. 51: 2 kW DMFC-Modul aus 2003 (links) und DMFC-Brennstoffzellensystem in einem Elektrofahrzeug (Scooter) aus 2005 (rechts)

Um marktfähige Produkte schaffen zu können, ist aber eine Zusammenarbeit mit Industriepartnern nötig. Dabei verfügte das IEF-3 in den Jahren 2003/2005 noch nicht über genügend Kenntnisse des Marktes für Systeme von 0,5 bis 5 kW. Daher waren Management Engineers (ME) beauftragt, eine Marktstudie im Bereich Niedertemperaturbrennstoffzellen mit besonderem Augenmerk auf die DMFC durchzuführen und damit die Ausrichtung der DMFC-Aktivitäten des IEF-3 zu überprüfen. Die Marktstudie sollte Analysen der Anwendungen und der Marktteilnehmer sowie eine Bewertung der Trends umfassen. Die dabei erzielten Ergebnisse sind dann in eine anschließend, ebenfalls durch Management Engineers durchgeführte Machbarkeitsstudie, eingeflossen.

4.1.2 Ergebnisse der Marktstudie DMFC-Systeme

Die Marktanalyse umfasste 4 Schritte:

- Analyse und Identifikation der möglichen Anwendungen/Marktsegmente und Wettbewerbstechnologien
- Analyse der Marktteilnehmer und Durchführung von Experteninterviews mit anschließender Profilerstellung der Marktteilnehmer
- Bewertung der Trends im Markt: Ausarbeitung der Wirkzusammenhänge für die Marktsegmente mit Trendbewertung. Identifikation von Chancen und Risiken und die Ableitung von anwendungsspezifischen Herausforderungen für das IEF-3
- Ableitung der strategischen Konsequenzen: Bewertung der strategischen Partner und Ableitung der Handlungsempfehlungen.

In der ersten Analyse wurden aus ursprünglich 26 möglichen Anwendungen aus den Bereichen portable Systeme, APU (Auxiliary Power Unit), stationäre Systeme und Kleinantrieb für leichte Traktion neun als für eine eingehende Untersuchung hinreichend geeignet bewertet (siehe Abb. 52). Kriterien waren dabei markt- und produktbezogene Attraktivität sowie wirtschaftliche und technische Erfolgswahrscheinlichkeit. Insgesamt wurden 14 Interviews für die neun unterschiedlichen Anwendungen durchgeführt, wobei sich die Fragen auf die Bereiche Unternehmen, Markt, Trends, Anwendung sowie Entwicklungskompetenzen bezogen. Für die Entwicklung zur Serienreife sollte der mögliche Kooperationspartner zusätzliche Konstruktions-, Fertigungs- /Fügeverfahrens-, Testmöglichkeits- und Systemtechnikfähigkeiten einbringen. Das Kompetenzprofil wurde ebenfalls abgefragt. Dabei erfüllten neun der 14 interviewten potenziellen Partnerunternehmen die technischen Kriterien; acht würden sich für eine Kooperation eignen. Wird das Kriterium der Wirtschaftlichkeit hinzugezogen, bleiben nur fünf mögliche Partner bzw. Anwendungen: Horizontal-Kommissionierer, Industriestaubsauger, Rasenmäher, Yachten und Sonderanwendungen wie z.B. Beobachtungsgeräte.

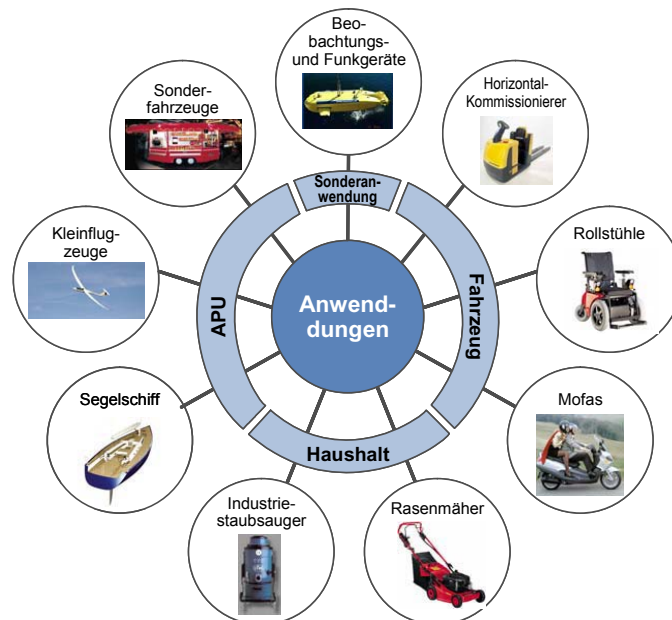


Abb. 52: Untersuchte Anwendungen für die DMFC-Brennstoffzelle

Im Rahmen der Bewertung der Trends für die Brennstoffzelle am Markt wurden von fünf vorgegebenen Suchfeldern (Wirtschaftlichkeit, gesetzliche Regelungen, Konstruktion, Leistungsparameter und gesellschaftliche Faktoren) Wirkfelder und hieraus Trends abgeleitet. So ist die Wirtschaftlichkeit durch die signifikant hohen Investitionskosten der Brennstoffzelle gegenüber konkurrierenden Technologien noch nicht erreicht. Dagegen fördern gesetzliche Regelungen (Abgasnormen) und gesellschaftliche Faktoren wie z. B. das steigende Umweltbewusstsein die Entwicklung und den Einsatz von Brennstoffzellen. Hinsichtlich der Leistungsparameter kann die DMFC-Brennstoffzelle in Punkto Leistung und Verbrauch überzeugen, jedoch müssen bei Zuverlässigkeit, Lebensdauer und Gebrauchsverhalten noch

Schwächen beseitigt werden. Weiterhin muss die Brennstoffzelle hinsichtlich der konstruktiven Merkmale wie Bauraum, Robustheit und Gewicht noch optimiert werden. Der wichtigste Trend aus den Wirkfeldern der DMFC sind sinkende Herstellkosten. D.h. die Brennstoffzelle muss kostengünstiger und zuverlässiger werden. Bei der Markterschließung können die strengeren Abgasnormen sowie das gestiegene Umweltbewusstsein helfen.

Aus den fünf potenziellen Anwendungen und Partnern wurde nach Bewertung der zugänglichen Marktgröße als weiteres Auswahlkriterium der Horizontal-Kommissionierer als geeignete Anwendung für den Einsatz von weiterentwickelten DMFC-Systemen identifiziert. In einem abschließenden Technologievergleich zwischen der DMFC- und PEFC-Technologie wurde der Einsatz anhand der Anforderungen für den Horizontal-Kommissionierer geprüft. So ist die PEFC, bewertet an den Anforderungen eines Horizontal-Kommissionierers, der DMFC nicht überlegen. Vorteile der PEFC gegenüber der DMFC liegen bei Herstellkosten, Leistungsdynamik und Startzeit. Vorteile der DMFC gegenüber der PEFC liegen in den Betriebskosten und der Handhabung/Versorgung.

So ergaben sich folgende Handlungsempfehlungen für die DMFC: Die Herstellkosten müssen gesenkt und die Lebensdauer muss erhöht werden. Die notwendige Leistungsdynamik und Startzeit lassen sich durch Hybridisierung mit einer Batterie sowie verbesserte Brennstoffzellenregelung erzielen. In einem abschließenden Kostenreduzierungsworkshop zu Systemkosten konnte gezeigt werden, dass das Kostenziel des DMFC-Systems durch Skalierungseffekte (10.000 Stck. p. a., automatisierte Prozesse, fertigungsgerechte Konstruktion) und eine Neuauslegung (Leistungsdichte verdoppeln, Katalysator recyceln, Zuschnitt optimieren uvm.) erreicht werden kann. Als nächster Schritt wurde dann in einer Machbarkeitsstudie die Neuauslegung des DMFC-Systems und die Kooperationsanbahnung mit der Identifikation potentieller Entwicklungspartner angegangen.

4.1.3 Ergebnisse der Machbarkeitsstudie DMFC-Systeme

Für die Machbarkeitsstudie wurden die Neuauslegung und die Kooperationsanbahnung als dringlichste Aufgaben ausgewählt.

Die Neuauslegung beinhaltet:

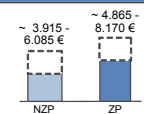
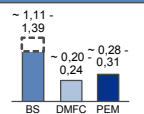
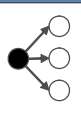
- Auslegung des DMFC-Systems bezogen auf die Anforderungen eines Horizontal-Kommissionierers
- Ideengenerierung zur Optimierung der DMFC-Technologie in Hinsicht Kosten und Funktionen
- Bewertung der Ideen hinsichtlich Umsetzungswahrscheinlichkeit, Potenzial und Realisierungszeit

Anschließend wurde aufbauend auf den Ergebnissen der Neuauslegung die Kooperationsanbahnung mit folgenden Arbeitspaketen durchgeführt:

- Ausarbeitung einer stufenweisen Kooperation mit JUNGHEINRICH (Musterbereitstellung bis gemeinsame Entwicklung)
- Schließen der Kompetenzlücke durch kompetente Partner mit Kenntnis bei Fertigungs- und Fügeverfahren für die Stackkomponenten
- Analyse des Beschaffungsmarktes und Identifizierung potentieller Lieferanten und Entwicklungspartner

Bei der Neauslegung wurden in einem ersten Schritt die technischen Prämissen für den Horizontal-Kommissionierer ECE 220 mit JUNGHEINRICH abgestimmt. Für das komplette DMFC-Brennstoffzellensystem steht ein Bauraum von 206 Liter zur Verfügung, das dem Bauraum der Batterien entspricht. Die Umgebungstemperatur der Brennstoffzelle kann zwischen 0 °C und +40 °C liegen. Die Systemspannung beträgt 24 V DC und der Spitzenstrom bis zu ~300 A, wobei der Nominalstrom bei einem Wert von ~100 A liegt. Der durchschnittliche Energiebedarf beträgt etwa 0,82 kWh, wobei vom DMFC-System auch eine 20 minütige Dauerfahrt realisiert werden muss.

Die Kernaussagen der Machbarkeitsstudie mit den dazugehörigen Herausforderungen für den DMFC-Antrieb im Horizontal-Kommissionierer sind in Tab. 3 zusammengefasst. So konnte gezeigt werden, dass Brennstoffzellen-Hybrid-Systeme auf Basis von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) für Horizontal-Kommissionierer für bestimmte Anwendungen das Potenzial eines vergleichbaren Kostenniveaus gegenüber konventionellen Batteriesystemen haben und somit zur Markteinführung von Brennstoffzellen-Applikationen genutzt werden können. Für einen wirtschaftlichen Einsatz ist insbesondere noch Forschung und Entwicklung in Hinsicht auf Dauerhaltbarkeit und Leistungsdichte des Stacks sowie die Gesamtentwicklung/Hybridisierung des DMFC-Energiesystems durchzuführen.

Technik	Anschaffungskosten	Betriebskosten	Versorgung	Verträglichkeit
				
System ist technisch in der Größe des 560 Ah-Batterietrags mit 1,8 kW zu realisieren	Überzeugung ist, mit dem DMFC-System die Zielkosten zu erreichen	Das DMFC-System ist im Vergleich zu Bleisäure-Batterien und zu PEM-Systemen im Betrieb am günstigsten	Für die Methanolversorgung wird eine Methanol-tankstelle mit Versorgung über einen Tankzug (~27 cent/l) vorgeschlagen	Bezüglich Toxizität ist Methanol weniger bedenklich als Benzin / Benzol
Herausforderungen				
Lebensdauer ist zu erhöhen	- Verdoppelung der Leistungsdichte - Umsetzung der kostenoptimierenden Maßnahmen (integrierte Elektronik, große Zellen) - Einkaufspreis-verhandlungen	- Effizienzerhöhung des Brennstoffzellen-systems - Tankinhalt von möglichst größer 20 l	Detaillierung des Tankstellenkonzepts	Sicherer Transport und Betankung sind notwendig
BS: Bleisäure-Batterie	NZP: Nötiger Zielpreis	ZP: Zielpreis	DMFC: Direct Methanol Fuel Cell	PEM: Proton Exchange Membran
Quelle: FZJ, ME				

Tab. 3: Kernaussagen und Herausforderungen für den DMFC-Antrieb im Horizontal-Kommissionierer

Im Rahmen der Kooperationsanbahnung konnten die wichtigen Kooperationspartner in der Wertschöpfungskette identifiziert und ein grober Zeitplan mit den jeweiligen Meilensteinen bis zum Serienlauf 2011/2012 definiert werden. Die Kernaufgaben der Partner Jungheinrich AG, Ritter Elektronik GmbH, Ebm-Papst Landshut GmbH und AKG Verwaltungsgesellschaft mbH, die sich zusammen mit dem Forschungszentrum Jülich zu einem Konsortium zusammengeschlossen haben, sind in Tab. 4 zusammengestellt.

RITTER ELEKTRONIK 		Projektleitung Entwicklung und Bau der Prototypen für Elektrik / Elektronik und teilweise System / Stack
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH 		Projektkoordination Grundlagenforschung und Aufbau Stack / MEA Weiterentwicklung und Aufbau Gesamtsystem inkl. Hybridisierung
JUNGHEINRICH 		Definition der Anforderungen Prüfung der Energiesysteme
AKG 		Entwicklung und Aufbau des Kondensators
EBM PAPST 		Entwicklung und Aufbau des Lüfters und des Gebläses

Tab. 4: Kernaufgaben der Kooperationspartner

Ziel der Kooperation ist die Entwicklung eines marktfähigen DMFC-Energiesystems für einen Horizontal-Kommissionierer. Hierzu soll das DMFC-Energiesystem kostenwettbewerbsfähig und funktional mindestens gleichwertig zur Batterie sein, und der sichere Umgang mit Methanol muss gewährleistet sein. Hierzu bringt jeder Kooperationsteilnehmer seine Kompetenzen partnerschaftlich in die Kooperation ein. Herausforderungen sind neben der Kostenreduktion insbesondere die Dauerhaltbarkeit über einen Zeitraum von mind. 5.000 Betriebsstunden und die Erhöhung der spez. Leistungsdichte des Brennstoffzellensystems auf etwa 30 W/l bei einem Gesamtwirkungsgrad $\geq 30\%$.

Im Rahmen eines beim Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) beantragten Projektes sollen nun gemeinsam DMFC-Systeme realisiert werden und in einer Pilotanwendung als Antrieb in elektrisch betriebenen Horizontal-Kommissionierern zum Einsatz kommen (siehe Kapitel 5.3).

4.2 ZeuS - Die SOFC zur Bordstromversorgung im Auto

4.2.1 Einleitung

Die Hochtemperatur-Brennstoffzelle (engl. *Solid Oxide Fuel Cell*; *SOFC*) ist für Anwendungen im Bereich der dezentralen Energieversorgung vorgesehen. Zusätzlich wird in den letzten Jahren eine Anwendung als Batterie-Ersatz (engl. *auxiliary power unit*; *APU*) in Fahrzeugen, Schiffen und Flugzeugen anvisiert. Diese mobile Anwendung stellt hohe Anforderungen an das Design der SOFC in Hinblick auf das Verhältniss von Leistung zu Gewicht bzw. zu Volumen. In dem Projekt ZeuS (*Zellen und Stacks*) wurden zwischen 2001 und 2003 die ersten grundlegenden Untersuchungen an Zellen und Zellenstapel hinsichtlich dieser Anforderungen durchgeführt. Das Projekt wurde durch ein industrielles Konsortium unter der Leitung von BMW mit Unterstützung aus dem Bundesministerium für Wirtschaft (BMWi) finanziert. Das deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) und das Forschungszentrum Jülich (FZJ) waren als Forschungspartner beteiligt. Aufgrund der guten Erfahrungen wurde eine zweite Phase ZeuS-II für den Zeitraum 2004 bis 2006 gestartet. Ziel dieser Phase war die Weiterentwicklung des Leichtgewicht-Stack-Konzepts für den Einsatz in einem APU-System. Das IEF-3 (vormals: IWW-3) hatte in dieser Phase die folgenden Aufgaben:

- Die Modellierung der Stacks und deren Untereinheiten (Kassetten) zur Optimierung der Gas- und Temperaturverteilungen sowie die elektrische Kontaktierung zwischen den Kassetten.
- Die Durchführung von Betriebstests an Einzelzellen und an Stacks mit bis zu 20 Kassetten.

4.2.2 Modellierung

Das sogenannte CS-Design für Leichtgewicht APU-SOFC-Stacks basiert auf dünnen Metallblechen, die mit herkömmlichen Umformungstechniken bearbeitet werden können. Zwei Blechteile bilden eine Kassette in der eine planare Anodensubstratzelle integriert wird. Die Kassetten mit den Zellen bilden die Wiederholeinheiten für die Stapelung im Stack (siehe Abb. 53).

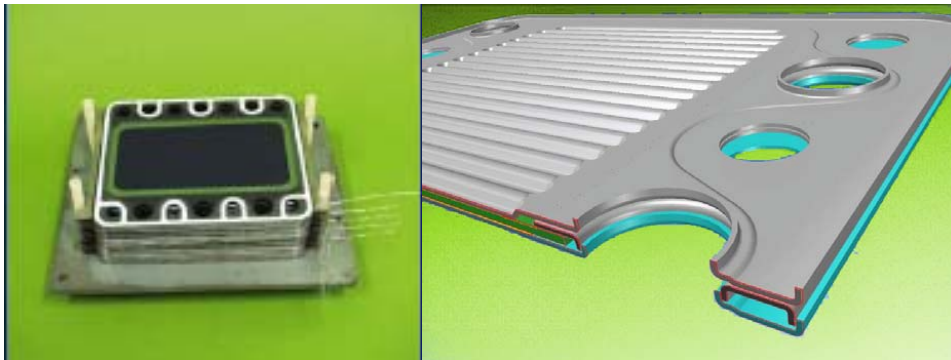


Abb. 53: Leichtgewicht SOFC Stack im CS-Design für APU-Systeme in mobile Anwendung

Die Einheiten werden mit einem Glaskeramiklot zusammengefügt. Dieses Lot sichert die Trennung der Gasräume und gewährleistet die elektrische Isolierung zwischen den Ebenen. Ein Wellenprofil im unteren Teil der Kassette sorgt für eine homogene Verteilung der Betriebsgase über die Zellebene. Die Wellen übernehmen gleichzeitig die Funktion des Interkonnektors, d.h. sie verbinden die Kathode einer Zelle elektrisch mit der Anode der nächsten Zelle.

Einer der ersten Aspekte die mittels Modellierung und Simulationsrechnungen in Angriff genommen wurden, war der Einfluss der Geometrie des Wellenprofils auf die Gasverteilung und insbesondere auf den Druckabfall in der Kassette. Die Simulationsrechnungen wurden mit dem CFD-Software-Paket Fluent ausgeführt. Das Wellenprofil bildet für die durchströmte Fläche eine komplexe Geometrie aus (siehe Abb. 54). Nach Integration der Geometrie in das Model wurden Parametervariationen durchgeführt. Die Ergebnisse der Simulationsrechnungen wurden zur Optimierung der Gestaltung des Wellenprofils verwendet.

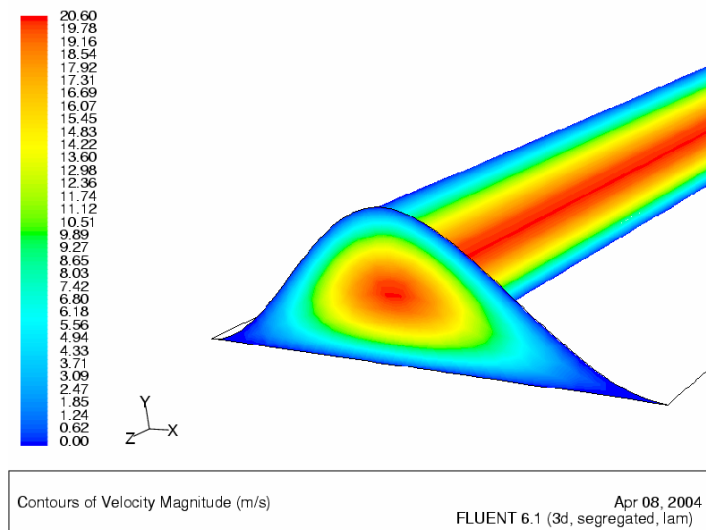


Abb. 54: Strömungsverteilung einer Welle in einem Kanal

Die Simulationsrechnungen der Strömungsverteilung in der Kassette wurden mittels Druckverteilungsmessungen verifiziert. An über 50 Stellen verteilt über das Wellenprofil sowie die Eingangs- und Ausgangsverteiler wurden Druckentnahmestellen angebracht. Die Messungen zeigten einen gravierenden Einfluss auf die Gleichverteilung in der Kassette, der durch eine Verlustströmung seitlich von der Zelle verursacht wurde. Das Schließen dieser Freiräume resultierte in eine verbesserte Homogenität der Gasströmung über die Zellebene.

Ein zweiter Aspekt, der von der Geometrie des Wellenprofils beeinflusst wird, ist der elektrische Übergangswiderstand zwischen benachbarten Zellen. Für den elektrischen Stromfluss und die Potentialverteilung in einer Welle wurde ein Model aufgestellt und Simulationsrechnungen durchgeführt (siehe Abb. 55). Die schmale Berührungsfläche zwischen Welle und Kathodenschicht der Zelle zusammen mit der relativ großen Periode der Wellen ergibt einen Übergangswiderstand, der im Vergleich mit dem Standard F-Design von Stacks für stationäre Anwendungen wesentlich höher liegt. Diese ohmschen Verluste können durch die

Periode der Wellen verringert werden; dies bewirkt eine Erhöhung des Druckverlustes. Einschränkungen bei der Herstellung der Blechteile verhinderten die Optimierung des Wellenprofils in den Kassetten mit dem CS-Design.

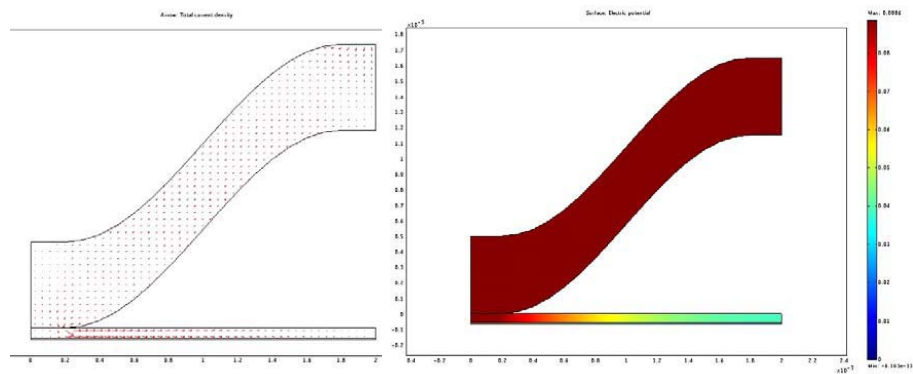


Abb. 55: Verteilung von Potential (links) und Strom (rechts) in Teilen der Kathode und des Interkonnektors

Ein dritter wesentlicher Aspekt der durch Modellbildung und Simulationsrechnungen untersucht wurde, war die Temperaturverteilung im Stack während des Betriebs (siehe Abb. 56). Die Simulationsergebnisse zeigen einen großen Einfluss des Luftvolumenstroms auf die Homogenität der Temperaturverteilung. Ein zu kleiner Luftvolumenstrom kann lokal Temperaturen deutlich über 800 °C im Stack ergeben. Die resultierenden hohen Temperaturgradienten können die mechanische Integrität des Stacks gefährden. Die experimentellen Bedingungen bei den Betriebstests wurden entsprechend angepasst.

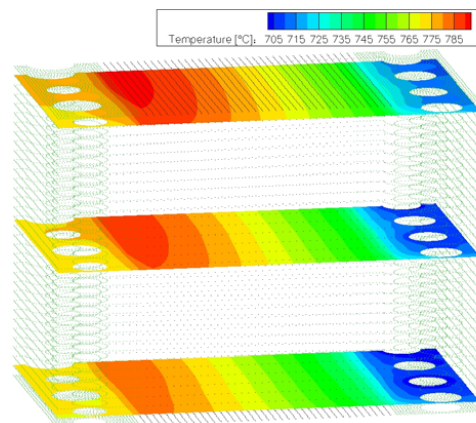


Abb. 56: Simulation der Temperaturverteilung in einem CS-Stack mit 30 Kassetten: nur die Kassetten 3, 15 und 29 werden gezeigt

4.2.3 Betriebstest von Zellen und Stacks

Die Betriebstests von Einzelzellen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Übertragbarkeit der Jülicher Zellherstellungstechnologie zu industriellen Partnern zu verifizieren. Die Messungen wurden in keramischen Gehäusen durchgeführt. Ein Golddraht trennte die Luft- und Brenngasräume. Pt-Netze und Ni-Netze wurden als Stromabgriff von der Kathode bzw. Anode verwendet. Die Messungen erfolgten alle mit befeuchtetem Wasserstoff als Brenngas. Die Ergebnisse dienen zur Optimierung der Zellherstellung. Kennzeichnend für die Anodensubstratzellen sind Leistungsdichten bis zu 1 W/cm^2 bei einer Arbeitsspannung von $0,7 \text{ V}$ und einer Betriebstemperatur von $800 \text{ }^\circ\text{C}$ (siehe Abb. 57).

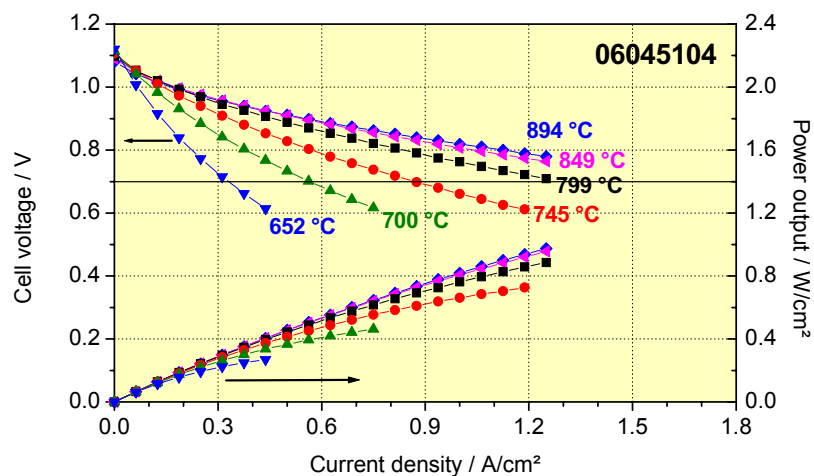


Abb. 57: Stromdichte-Spannungskennlinien (3 % H_2O in H_2 vs Luft) kennzeichnend für Anodensubstratzellen

Die Betriebstests von Stacks wurden zur Erhöhung der Leistung, der Verbesserung der Langzeitstabilität und der Beständigkeit gegen thermische Zyklen durchgeführt.

Mit einem Stack im CS-Design konnte bei $0,7 \text{ V}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und 10 % H_2O in H_2 eine Stromdichte von $0,63 \text{ A/cm}^2$ erzielt werden (siehe Abb. 56). Die sich daraus ergebende Leistungsdichte von $0,44 \text{ W/cm}^2$ ist kennzeichnend für das CS-Design. Die Leistungsdichte im Stack ist deutlich reduziert im Vergleich zu den Leistungsdichten der Einzelzelle (siehe Abb. 57). Die vorhin beschriebenen Simulationsrechnungen des Übergangswiderstands haben hierfür schon den Hauptgrund offen gelegt. Die Limitierungen bei der Herstellung der Blechteile stehen bisher einer Verbesserung im Wege.

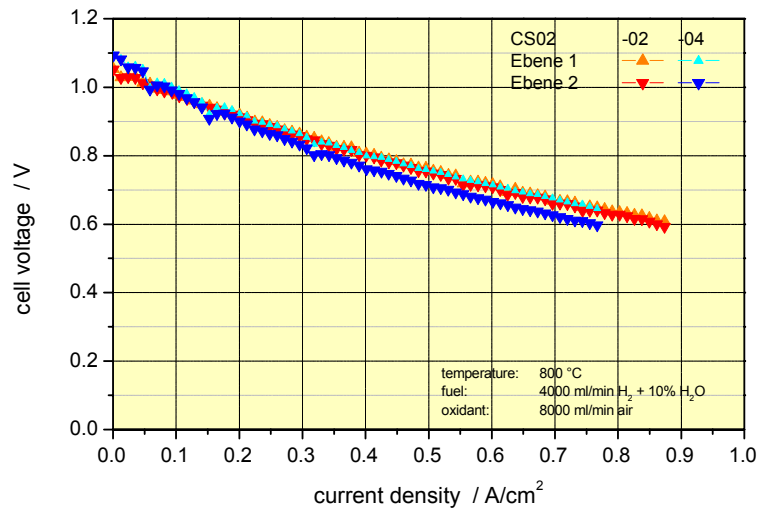


Abb. 58: Stromdichtespannungskennlinien (10% H₂O in H₂ vs Luft; 800 °C) kennzeichnend für CS-Design Stacks

Die Langzeitstabilität wurde an einem CS-Design Stack über 5.000 Stunden getestet (siehe Abb. 59). In einer ersten Periode von 2.000 Stunden wurde der Stack bei 800 °C unter Konstantstrombelastung (0,3 A/cm²) mit 10 % H₂O in H₂ bei einer Brenngasnutzung von 9 % betrieben.

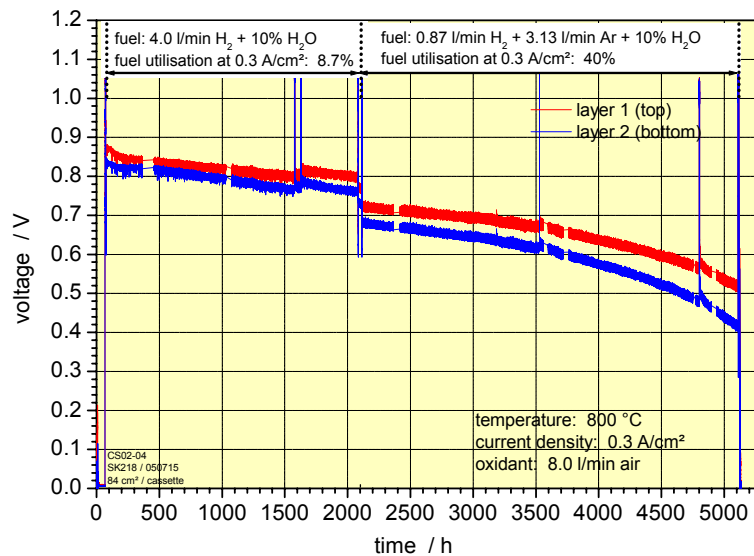


Abb. 59: Zeitverlauf der Zellspannungen während Dauerbetrieb eines CS-Design Stacks bei 800 °C mit 10% H₂O in H₂ bei variabler Brenngasnutzung

In einer zweiten Periode wurde die Brenngasnutzung auf 40 % erhöht, indem ein Teil des Wasserstoffs durch Argon ersetzt wurde. Über die ganze Betriebszeit von 5.000 Stunden

wird eine stetig mit der Zeit zunehmende Degradation beobachtet. Diese progressive Degradation ist aus anderen Versuchen, auch mit Standard F-Design Stacks, schon bekannt. In den F-Design Stacks ist die Zeitskala für das progressive Verhalten deutlich länger und die Degradationsrate deutlich niedriger. Die Gründe für die Degradation können noch nicht genau benannt werden und bleiben deswegen Teil der fortlaufenden Untersuchungen.

Die Beständigkeit der CS-Design Stacks gegen thermische Zyklen wurde mit einem 10-Ebenen Stack in einem neuen Prüfstand getestet. In diesem neuen Prüfstand befindet sich der Stack nicht in einem Ofen, sondern wird von zwei oberhalb und unterhalb des Stacks angebrachten Heizplatten aufgeheizt. Stack und Heizplatten befinden sich in einer thermischen Isolierung. Der Stack kann über die Luft, die separat von einem Vorheizler auf Temperatur gebracht wird, auch von innen aufgeheizt werden. Mit diesem Konzept wurde vorerst gezeigt, dass ein 10-Kassetten-Stack innerhalb von 40 Minuten von Raumtemperatur auf 600 °C gebracht werden kann. Der Einfluss dieser thermischen Zyklen auf den Stack wurde untersucht, indem nach jedem Aufheizen auf 600 °C der Stack betrieben wurde. Der Stack wurde für 15 Minuten potentiostatisch bei einer Spannung von 7 V betrieben, während die Heizplatten bis zu einer Zieltemperatur von 750 °C hochheizten. Innerhalb dieser Periode von 15 Minuten konnte diese Zieltemperatur im Stack nicht erreicht werden. Trotzdem wurde nach jedem Zyklus die Strombelastung des Stacks abgeschaltet und der Stack abgekühlt. Für die Abkühlung bis auf unter 300 °C benötigt der Stack ungefähr 4 Stunden. Insgesamt wurden an dem 10-Kassetten-Stack 115 thermische Zyklen durchgeführt. Die während der einzelnen Zyklen aufgenommenen Messwerte geben Auskunft über den Status des Stack (siehe Abb. 60).

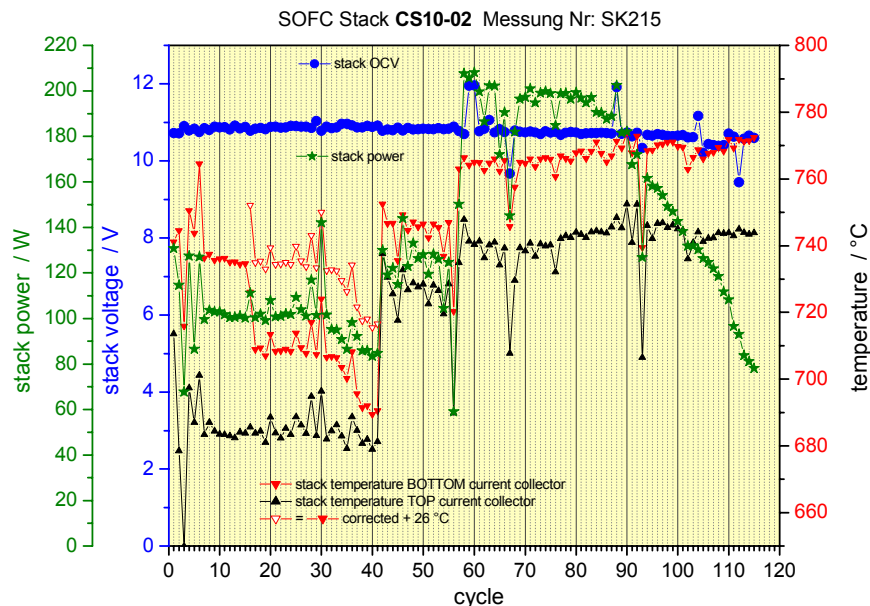


Abb. 60: Stacktemperaturen und Stackleistung nach 15 Minuten Strombelastung während jedem Zyklus am Stack CS10-02 und offene Stackspannung jeweils 2 Minuten nach Abschalten des Stroms

Die offene Zellspannung ist ein Indiz für die mechanische Integrität des Stack. Während und nach allen Zyklen wurden keine gravierenden Leckagen festgestellt. Ein Vergleich der Stackleistung mit den Stacktemperaturen zeigt, dass die Leistungswerte fast genau den Verläufen der Stacktemperaturen folgen. Obwohl in diesen ersten Tests die Aufheizrate im Vergleich zum Zielwert von 5 Minuten moderat gesetzt wurde, zeigen die Ergebnisse, dass es möglich ist, einen SOFC-Stack im CS-Design mit einer glaskeramischen Abdichtung mehrmals thermisch zu zyklieren.

4.3 Gemischbildung in autothermen Dieselreformern

4.3.1 Herausforderungen bei der Dieselreformierung

Eines der wichtigsten technischen Probleme bei der Dieselreformierung ist zurzeit die Lebensdauer des Systems, die durch die oft mangelhafte Langzeitstabilität des Katalysators sehr begrenzt ist. Ziel der letzten Entwicklungsarbeiten war es, das Design und die Konstruktion des Reformers strömungs- und wärmetechnisch derart zu verändern, zu verbessern und zu optimieren, um den Betrieb mit einem herkömmlichen europäischen Dieselmotorkraftstoff bei einem vollständigen Kraftstoffumsatz langfristig zu ermöglichen und damit auch die praktische Nutzung der Dieselreformierung für Brennstoffzellensysteme nachzuweisen.

Neben der Entwicklung von geeigneten Katalysatoren spielt auch die Gemischqualität der Edukte im Eintritt in die Reaktionszone eine wichtige Rolle. Ein homogenes Gemisch der Edukte ermöglicht die maximale Nutzung der Reformerkapazität und einen idealen Ablauf der chemischen Reaktionen. Noch wichtiger ist aber, dass eine schlechte Qualität des Eduktgemisches zur Bildung kohlenstoffhaltiger Ablagerungen und zu sogenannten ‚Hot Spots‘ in der Reaktionszone führen kann, was den Katalysator beschädigen würde.

Eine Mischkammer eines Reformers muss folgende Funktionen erfüllen: Kraftstoffzerstäubung und –verdampfung, Eduktvermischung und Homogenisierung der Strömung. Bei Mitteldestillaten wie Diesel oder Heizöl ist vor allem die vollständige Verdampfung die größte Herausforderung und gleichzeitig eine wichtige Voraussetzung für die Bildung eines homogenen Gemisches. Um die für die Verdampfung notwendige Wärme dem Kraftstoff zuzuführen, benötigt man hohe Temperaturen, was mit der Gefahr der unerwünschten Zündung zusammenhängt. Diesel zeigt bei der Verdampfung eine hohe Tendenz zur Pyrolyse, die zur Kohlenstoffbildung und zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen führt. Eine Optimierung des Verdampfungsprozesses ist aus diesen Gründen von großer Bedeutung.

4.3.2 Methodik zur Mischkammeroptimierung

Zur Untersuchung und Optimierung des Mischungsprozesses in der Mischkammer des autothermen Reformers wurden im Forschungszentrum Jülich rechnerische und experimentelle Arbeiten parallel durchgeführt.

Um die Qualität des Eduktgemisches am Eintritt in die katalytische Reaktionszone im Reformer zu bestimmen, wurde ein strömungsdynamisches Modell (CFD, *Computational Fluid Dynamics*) der Mischkammer erstellt. Das CFD-Modell sollte im ersten Schritt die Mischung von Wasserdampf und Luft wiedergeben. Weiter wurde die Einspritzung, Verdampfung und Vermischung des Kraftstoffs modelliert. Dabei wurde zuerst ein Alkan als Modellkraftstoff für Diesel betrachtet. Später wurden für die Dieselverdampfung komplexere Modelle entwickelt, in denen Diesel als Gemisch von bis zu fünf Kohlenwasserstoffen definiert wurde.

Als Verifizierung und Ergänzung der CFD-Simulationen wurden zwei Typen von Experimenten zur Strömungsvisualisierung in Modellreaktoren aus Glas durchgeführt:

- Experimente mit optisch markierten Flüssigkeiten zur Visualisierung und Untersuchung der komplexen turbulenten Strömung in Quarzglasmodellen der Reaktoren im Maßstab 1:1 (siehe Abb. 61). Diese Methode basiert auf der strömungsdynamischen Ähnlichkeit, die durch die Reynoldszahl definiert ist.

- Untersuchungen der Form der Sprühbilder der verwendeten Einspritzdüsen und der Wechselwirkung der intensiven turbulenten Gasströmungen auf die Tropfenbahnlinien (siehe Abb. 62).

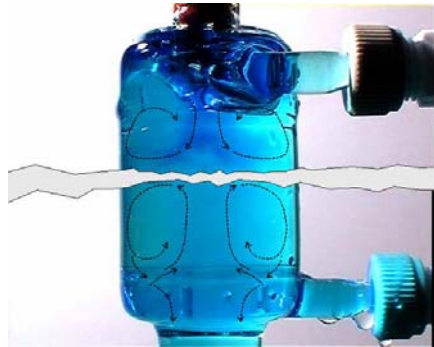


Abb. 61: Turbulentes Strömungsfeld im Glasmodell eines autothermen Reformers: visualisiert mit eingefärbtem Wasser für die Zuführung eines Dampfstroms (oben) und Luftstroms (unten)

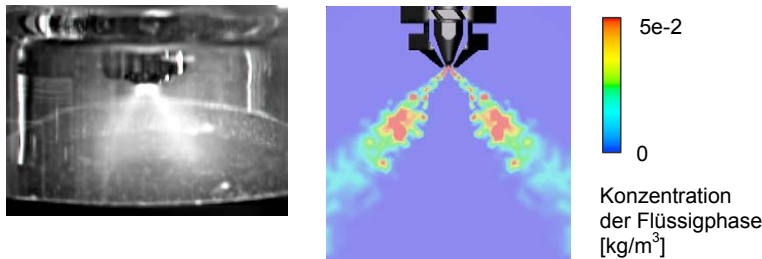


Abb. 62: Vergleich des Sprühbilds einer Zerstäubungsdüse in einer Mischkammer: Experiment (links), CFD-Simulation (rechts)

Diese Untersuchungen ermöglichten die Identifikation von Schwachstellen der jeweiligen Konstruktion. Das Verständnis des Verdampfungs- und Mischungsprozesses ermöglichte es, solche Änderungen in der Mischkammergeometrie auszuführen, die zur Optimierung der Mischung führen.

4.3.2.1 Optimierung des ursprünglichen Reaktors vom Typ ATR-5

Ausgangspunkt der Optimierung der Gemischbildung war der autotherme Reformer der fünften Generation (ATR-5A) für den Kraftstoff Diesel für ein Brennstoffzellensystem mit einer Leistung von 3 kW_{el}. In der Mischkammer dieses Reaktors werden die Edukte Luft, Wasserdampf und Kraftstoff vermischt. Luft wird zusammen mit dem flüssigen Kraftstoff über eine Zweistoffdüse in die Mischkammer des Reaktors eingedüst. Durch die dynamische Wirkung der expandierenden Luft wird der Kraftstoff fein zerstäubt. Überhitzter Wasserdampf

wird in die Mischkammer über ein gebogenes Dampfrohr gegenüber der Zweistoffdüse zugeführt.

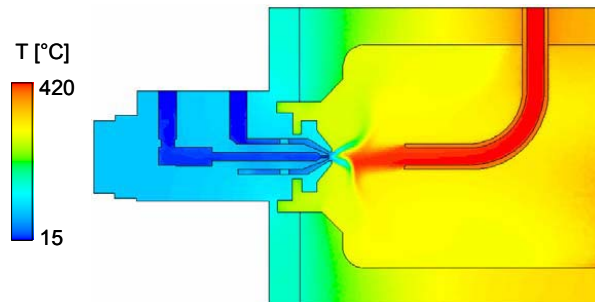


Abb. 63: Temperaturverlauf entlang der Mischkammer mit Zweistoffdüse

Mit Hilfe der CFD-Simulationen war es möglich, optimale Betriebsbedingungen des Reaktors ATR-5A zu identifizieren und einzustellen. Die Abnahme der Wasserstoffkonzentration im Produktgas während eines Langzeitbetriebs, die man als Indikator der Katalysatordesaktivierung bezeichnen kann, hat sich durch die auf den CFD-Simulationen basierenden Maßnahmen fast um eine Größenordnung reduziert. Abb. 63 zeigt das Temperaturprofil entlang der Mischkammer als Beispiel der numerisch ermittelten Strömungsprofile. Als weitere Folge wurde eine leistungsoptimierte Variante des Reaktors, ATR-5B, konstruiert. Hierbei wurde die Leistung von 3 bis auf 5 kW_{el} erhöht, wobei das Reaktorvolumen und -gewicht unverändert blieben.

4.3.2.2 Konzeptentwicklung der Reaktoren ATR-7 und ATR-8

Die Verbesserungen im Mischungsprozess im ATR-5 durch Optimierung der Betriebsparameter erwiesen sich jedoch für einen langfristigen Betrieb mit herkömmlichen Dieseldieselkraftstoffen als nicht ausreichend. Während des Betriebs konnte eine progressive Abnahme der katalytischen Aktivität um ca. 5 % nach 200 h festgestellt werden. Deshalb wurde ein neuartiges Konzept der Mischkammer für den Betrieb mit einem herkömmlichen Dieseldieselkraftstoff entworfen und strömungstechnisch optimiert.

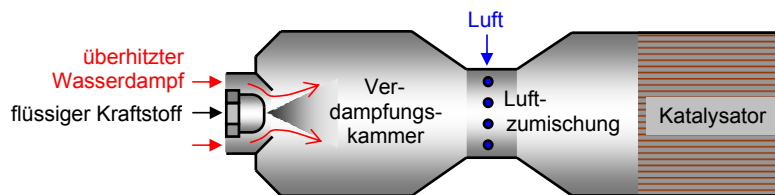


Abb. 64: Konzept der Kraftstoffverdampfung und der Gemischbildung im Reaktor ATR-7

Die Mischkammer wird in zwei Zonen unterteilt. In die erste Zone, als Verdampfungskammer bezeichnet, wird überhitzter Wasserdampf zugeführt und flüssiger Kraftstoff mittels einer Einstoffdüse eingespritzt und zerstäubt. Die Abwesenheit von Sauerstoff im Verdampfer sorgt dafür, dass es nicht zur Zündung kommen kann. Sehr wichtig ist ebenfalls, dass die

Wasserdampfatmosphäre im Verdampfer einen Inhibitor für die Kohlenstoffbildung darstellt. Zu dem Gemisch aus Wasser- und Dieseldampf wird dann in der zweiten Zone Luft zugemischt. Der auf diesem Konzept basierende autotherme Reformer wird als ATR-7 bezeichnet (siehe Abb. 64).

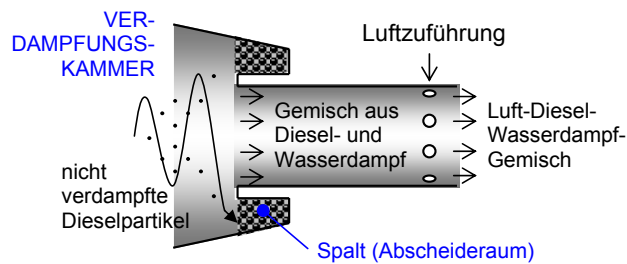


Abb. 65: Prinzip der Abtrennung nicht verdampfter Rückstände aus dem Gasstrom im Reformer ATR-8

In einer Modifikation dieses Mischkammerkonzeptes werden etwaige nicht verdampfte Destillationsrückstände aus dem Gemisch mittels dynamischer Kräfte in den Strömungsstrukturen abgetrennt (siehe Abb. 65). Diese Variante des Reformers trägt die Bezeichnung ATR-8.

4.3.2.3 Konstruktion und Betrieb der neuen Reaktoren

Die auf den neuen Konzepten basierenden Reaktoren der siebten und achten Generation ATR-7 und ATR-8 wurden konstruiert und getestet. Der dort verwendete Katalysator war mit dem des Reaktors ATR-5 identisch.



Abb. 66: Mischkammer-Baugruppe des Reaktors ATR-7

Die Reaktoren wurden mit *ARAL Ultimate* Dieseldieselkraftstoff für 500 bzw. 1.000 Stunden betrieben, während dessen in keinem der Reaktoren eine messbare Abnahme der katalytischen Aktivität festgestellt werden konnte (siehe Kapitel 1.3). Eine solche Langzeitstabilität bei der Reformierung eines herkömmlichen Dieseldieselkraftstoffes stellt ein weltweites Alleinstellungsmerkmal dar. Die erreichte Langzeitstabilität der autothermen Dieseldieselreformer ATR-7 und ATR-8 qualifiziert das neue Konzept für einen erfolgreichen Einsatz in Brennstoffzellensystemen.

Nachfolgende Analysen des Betriebs haben einen Umsatz des dem ATR-8 zugeführten Kraftstoffes von über 99,999 % am Anfang des Betriebs und von 99,7 % nach 1.000 Betriebsstunden nachgewiesen. Ein guter Stand der Technik beträgt dabei heute ca. 98 %. Im Vergleich dazu ist die Funktion der neuen Mischkammer ATR-8 um mehrere Größenordnungen besser.

4.3.2.4 Weiterentwicklung der Reformertechnik

Erfahrungen aus dem Betrieb der Dieselreformer ATR-7 und ATR-8 spiegeln sich in einer Weiterentwicklung dieses Konzeptes wieder. Unter Anderem hat sich gezeigt, dass eine aktive Kühlung der Einspritzdüse, vor allem beim Hochheizen des Reaktors, sehr vorteilhaft ist. Im Reaktor ATR-7 und der ersten Variante des ATR-8 wird die Düse nur durch den durchströmenden Kraftstoff gekühlt.



Abb. 67: Mischkammer-Oberteil des Reaktors ATR-6B mit gekühltem Düsenstock

Eine leicht modifizierte Mischkammerkonstruktion ATR-7 wurde in einem autothermen Reformer für kerosinbetriebene Hochtemperatur-Festoxid-Brennstoffzellensysteme (SOFC) mit der Bezeichnung ATR-6B verwendet. Die Einspritzdüse ist einfach austauschbar, was für die Wartung dieser kritischen Komponente sehr vorteilhaft ist. Dieser Kerosinreformer kann bezüglich der erwarteten Betriebseigenschaften bereits den ersten Schritt Richtung Markteintritt als eine Komponente eines SOFC-Brennstoffzellensystems darstellen, vor allem konnten erste richtungsweisende Änderungen in Konstruktion und Fertigung umgesetzt werden.

In der Variante ATR-9 wird der Prozess der Kraftstoffverdampfung gegenüber den bestehenden Reformerkonzepten durch einige konstruktive Details der Mischkammer verbessert. Zudem werden die Fertigungsverfahren unter dem Aspekt der Kostenreduktion optimiert oder zum Teil für einige Baugruppen umgestellt.

Des Weiteren wurde ein Konzept für einen 50 kW_{el} - Kerosinreformer auf Basis der CFD- Berechnungen entwickelt. Es sind hierzu neuartige eigenspezifische Konstruktionsmerkmale evaluiert worden.

4.4 Verfahrensanalyse zukünftiger CO₂-freier Membrankraftwerke

Für das FZJ-interne Projekt „CO₂-Separation“ wurden Verfahrensanalysen zukünftiger Membran-Kraftwerke auf Kohlebasis durchgeführt. Insbesondere wurden sogenannte Post- und Pre-combustion-Konzepte entwickelt. Im BMWi-Projekt OXYMEM, das zusammen mit SIEMENS durchgeführt wird, konnten neue Verfahrensansätze für Oxyfuel-Prozesse gefunden werden.

4.4.1 Abtrennung von CO₂ aus dem Rauchgas nach der Verbrennung (Post-combustion capture)

Abb. 68 zeigt die prinzipiellen Randbedingungen bei der Positionierung einer CO₂-Membran inklusive ihrer verfahrenstechnischen Umgebung am Ende eines Kohlekraftwerkes. Für poröse Membranen gilt ein Gesetz, wonach die lokalen Permeatstromdichten proportional zu den jeweiligen Partialdruckdifferenzen der permeierenden Komponente sind (Triebkraft, von der Feedseite zur Permeatseite der Membran). Hinsichtlich der erforderlichen Reinheit des CO₂-Produktstromes im Hinblick auf die Verflüssigung kann z. Zt. von folgender Arbeitshypothese ausgegangen werden (im IEF-3 und in verschiedenen Projekten der Industrie laufen z.Zt. Arbeiten zur genaueren Klärung der CO₂-Reinheitsfrage):

- Eine CO₂-Reinheit von 90 mol% ist für eine problemlose CO₂-Verflüssigung mittels Kompression ausreichend.
- Bei CO₂-Reinheiten unter 90 mol% wird eine Vorreinigung erforderlich (Teilabtrennung von N₂ und O₂). Bei CO₂-Reinheiten von mindestens etwa 80 mol% sollten geeignete Verfahren gefunden werden können und der erforderliche Aufwand noch relativ begrenzt sein (etwa 1 bis 2 %-Punkte Wirkungsgradverlust).
- Bei CO₂-Reinheiten unter 80 mol% dürfte der erforderliche Aufwand nicht mehr tolerierbar sein, da Tieftemperaturverfahren angewendet werden müssten.

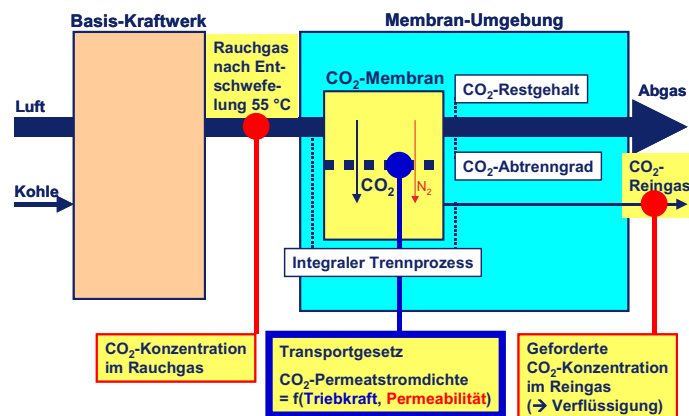


Abb. 68: Randbedingungen beim Einsatz einer CO₂-Membran

Problematisch sind die geringen Partialdrücke des CO₂ im Rauchgas (ca. 140 mbar) in anbeacht der Anforderung an das CO₂-Reingas, das auf der Permeatseite der Membran

anfällt und dann verflüssigt werden soll. Hinzu kommt, dass längs des Membranprozesses aufgrund der schwindenden CO_2 -Konzentration auf der Rauchgasseite sowohl die Triebkraft für die Permeation (CO_2 -Partialdruckdifferenz) abnimmt als auch die selektive CO_2/N_2 -Trennung zunehmend schwieriger wird, wie in Abb. 69 dargestellt.

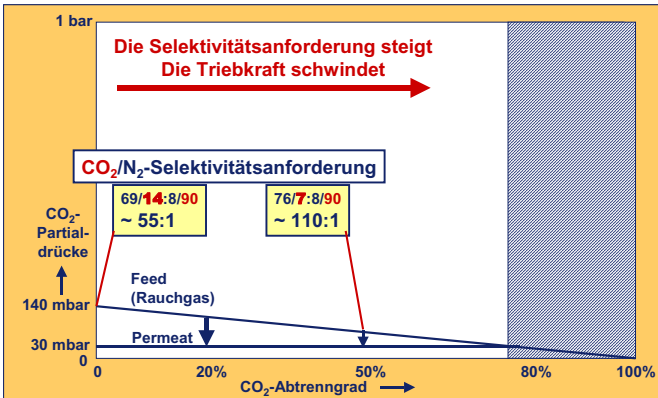


Abb. 69: Fortschreitender Trennprozess

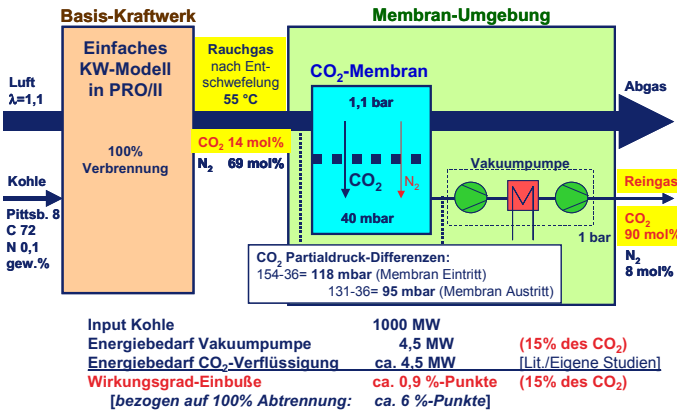


Abb. 70: CO_2 -Membran mit Permeatvakuum im Rauchgas eines Kohlekraftwerkes, CO_2 -Abtrenngrad 15%, CO_2/N_2 -Trennfaktor des Prozesses 55:1 (=69/14:8/90)

Abb. 70 zeigt die Ergebnisse einer Simulationsrechnung. Eine Teil-Abtrennung von ca. 15 % erlaubt einen Kompromiss zwischen den gegenläufigen Forderungen nach geringer Wirkungsgradeinbuße einerseits und Bereitstellung geeigneter Gasbedingungen für die Membran-Trennaufgabe andererseits. Eine verfahrenstechnische Membranumgebung mit permeatseitiger Vakuumpumpe (40 mbar) führt zu einem attraktiven Konzept mit einer Wir-

kungsgradeinbuße von ca. 1 %-Punkt einschließlich Verflüssigung. Formal linear hochgerechnet auf vollständige Abtrennung entspricht dies 6 %-Punkten, also nur etwa der Hälfte im Vergleich zu konventioneller Abtrennung mit einer Aminwäsche, für die ca. 10-15 %-Punkte Wirkungsgradverlust anzunehmen sind.

Abb. 71 zeigt, dass eine Druckerhöhung des Rauchgases im Vergleich zur permeatseitigen Druckabsenkung hohe Wirkungsgradeinbußen nach sich zieht, somit nur bei hohen Abtrenngraden (und dann erforderlicher hoher Membranselektivität) sinnvoll ist. Dafür werden dann aber auch hohe Triebkräfte für die CO₂-Permeation generiert (500 mbar in Abb. 71), so dass ein Membranmodul am Kraftwerk bezogen auf die Tonne abgetrennten Kohlendioxids sehr kompakt und preisgünstig würde. 4 Faktoren gehen wesentlich in die Berechnungen ein:

- Verhältnis der Molenströme gesamtes Rauchgas / gesamtes CO₂ = ca. 7:1
- Verhältnis der Molekulargewichte N₂/CO₂ = 28:44 = 0,64 = 1/1,57
- Etwa 2/3 der Verdichterarbeit werden in einer Entspannungsturbine zurückgewonnen.
- Bei der Vakuumpumpe ist keine Energie-Rückgewinnung möglich.

Bei kaskadierten Anordnungen mit gestuften Membranen (erforderlich bei unzureichender Membranselektivität) ist der Energieaufwand hoch, da für jede dieser Membranen nun die geeigneten Drücke einzustellen sind. Prinzipiell ist damit aber die hohe geforderte CO₂-Reinheit auch erreichbar, wenn die Membranentwicklung nicht die hochgesteckten Ziele hinsichtlich der CO₂/N₂-Selektivitäten von nahezu 100:1 erreicht.

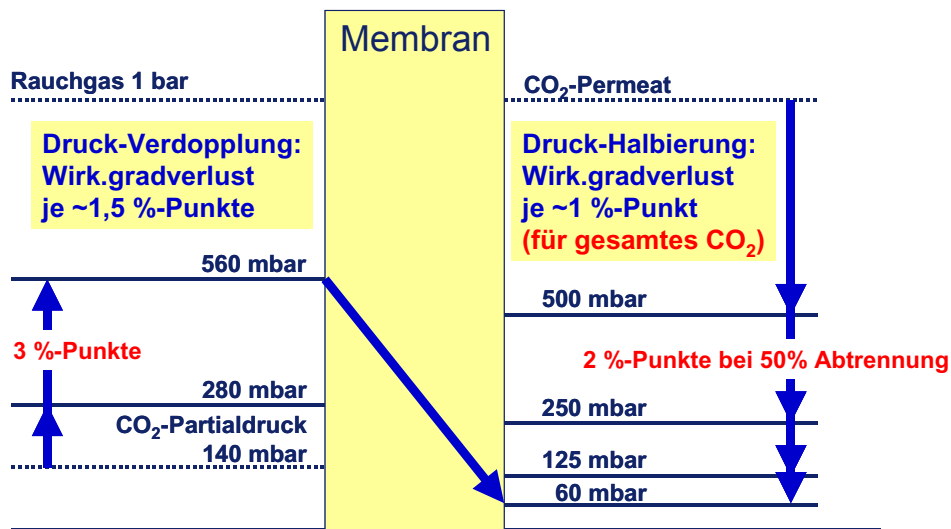


Abb. 71: Triebkraftsteigerung für die CO₂-Permeation durch Druckerhöhung des Rauchgases

4.4.2 Abtrennung von CO₂ nach der Kohlevergasung und vor der Verbrennung mit Luft (Pre-combustion capture)

Abb. 72 zeigt ein IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) mit CO₂-Abtrennung. Das bevorzugt mit Sauerstoff und unter Druck (ca. 20-30 bar) erzeugte Kohlegas weist am Austritt der Vergasung hohe Partialdrücke des CO und H₂ auf.

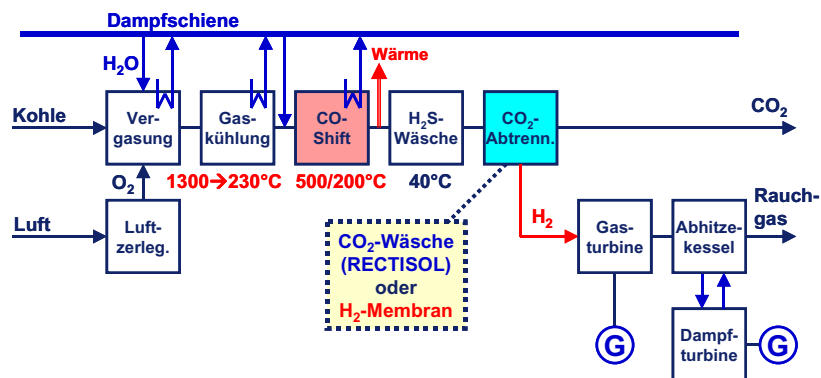


Abb. 72: IGCC-Kraftwerk mit CO₂-Abtrennung

Von SÜDCHEMIE wurde eine Shiftstufe zur CO-Konvertierung nach CO₂ mittels Dampfzufuhr zur Erzielung eines CO-Restgehaltes unter 1 mol% ausgelegt (siehe Abb. 73).

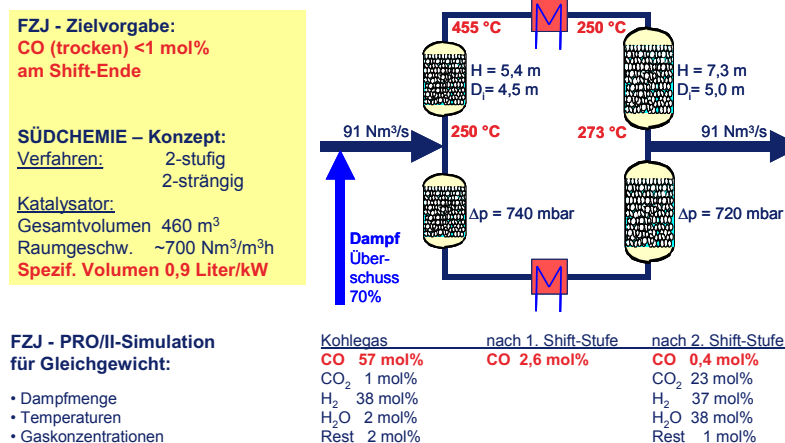


Abb. 73: CO-Shift im IGCC-Kraftwerk (500 MW)

Eine downstream positionierte poröse H_2/CO_2 -Membran mit mindestens 97 % H_2 -Abtrenngrad liefert das erforderliche CO_2 -Reingas auf der Retentatseite (siehe Abb. 74), führt aber infolge begrenzter Selektivität zu einem unerwünschten " CO_2 -Schlupf". In anbeacht der hier starken Konkurrenz heute verfügbarer physikalischer Wäschen (RECTISOL) mit nur ca. 7 – 10 %-Punkten Wirkungsgradeinbuße bei nahezu vollständiger CO_2 -Abtrennung erscheint die zusätzliche Entwicklung fortschrittlicher protonisch/elektronisch mischleitender Membranen, welche exzellente Selektivitäten versprechen, besonders wichtig.

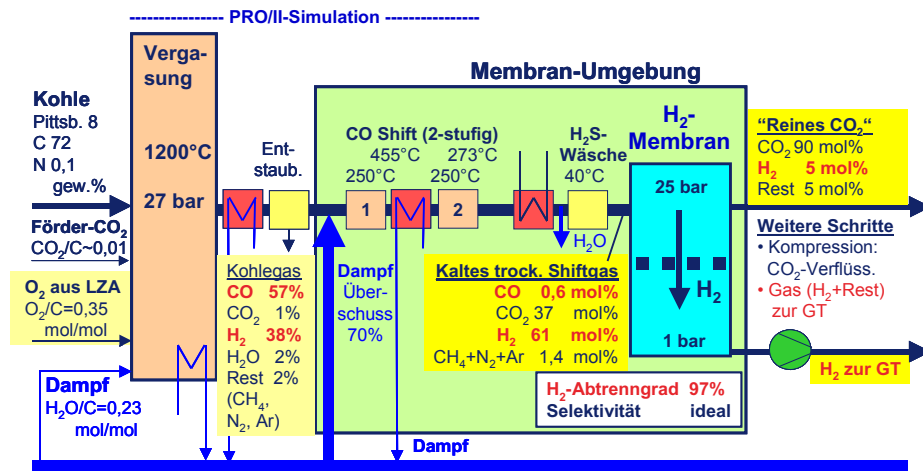


Abb. 74: IGCC-Kraftwerk mit H_2 -Membran

4.4.3 Verbrennung mit reinem Sauerstoff zu CO_2 und H_2O und Abtrennung durch Kondensation (Oxyfuel-Prozesse bzw. Oxycoal)

Im Jahre 2006 haben sich für die Verbrennung mit reinem Sauerstoff in Oxyfuel-Prozessen neue interessante Möglichkeiten für Hochtemperatur- O_2 -Membranen eröffnet. Ein Einstieg in die Kraftwerkstechnik kann zunächst über eine (mengenmäßig spezifisch geringere) Sauerstofferzeugung für die Kohlevergasung erfolgen (ca. 1/4-stöchiometrisch). Von AIR PRODUCTS wurde ein Konzept für eine Membranintegration in den IGCC-Prozess vorgeschlagen. Darauf aufbauend wurden in Zusammenarbeit mit SIEMENS (OXYMEM-Projekt) Konzeptvarianten für die Kohleverbrennung mit reinem Sauerstoff entworfen, die zu einer Alternative des OXYCOAL-AC-Prozesses führen. Charakteristisch ist hierbei, dass die Permeatseite der O_2 -Membran nicht mehr mit rückgeführtem Rauchgas gespült wird, somit von Verbrennungsprodukten frei ist, und in der Folge ein einfaches Gesamtkonzept möglich erscheint.

Die Verfahrensanalysen für ein Oxycoal-Kraftwerk in Anlehnung an den schon länger bekannten OXYCOAL-AC-Prozess zeigen, dass hier ein hoher Schwierigkeitsgrad vorliegt. Eine erste Auslegung des Hochtemperaturteils des rekuperativen Luftvorwärmers (Luft 20 bar, Rauchgas 1 bar) ergab untolerierbar hohe spezifische Gewichte und Kosten (hohe

Temperatur, hohe Druckdifferenzen und große Mengenströme). Somit wird hier eine durchgreifende Optimierung des Prozesses erforderlich.

4.4.4 Mitarbeiter und Tätigkeitsfelder

Name	Telefon-Nr. (02461-61-) e-mail Adresse	Tätigkeitsfeld
Prof. L. Blum	6709 l.blum@fz-juelich.de	Leiter der Abteilung Verfahrenstechnik Brennstoffzellen (VBZ)
Dr. E. Riensche	6689 e.riensche@fz-juelich.de	Anlagensimulation, Kraftwerkstechnik, Reformierung, CO ₂ Sequestrierung

4.4.5 Wichtige Veröffentlichungen und Patente

Wichtige Veröffentlichungen

Linssen J., Blum L., Riensche E., Walbeck M.

CO₂ Capture and Storage: Possible Bridging Function for a Future Hydrogen Economy?

Proceedings of the 3rd Int. German Hydrogen Energy Congress (e-world), Essen, February 15-16, 2006, S. 411 - 419

Für die Separierung von CO₂ in Kraftwerksprozessen mit fossilen Primärenergieträgern ist eine von drei möglichen Routen die Abtrennung des CO₂ vor der Verbrennung nach Kohlevergasung und „Water-Gas Shift Reaction“ (Trennaufgabe: H₂/CO₂). Anschließend erfolgt die Verbrennung von Wasserstoff mit Luft. Das bevorzugt mit Sauerstoff und unter Druck (ca. 20-30 bar) erzeugte Kohlegas weist hohe Partialdrücke des CO und H₂ auf. Von SÜDCHEMIE wurde eine Shiftstufe zur CO-Konvertierung nach CO₂ mittels Dampfzufuhr zur Erzielung eines CO-Restgehaltes unter 1 mol % ausgelegt. Eine downstream positionierte poröse H₂/CO₂-Membran mit mindestens 97 % H₂-Abtrenngrad liefert das erforderliche CO₂-Reingas auf der Retentatseite, führt aber infolge begrenzter Selektivität zu einem unerwünschten „CO₂-Schlupf“.

In anbetracht der hier starken Konkurrenz heute verfügbarer physikalischer Wäschen (RECTISOL) mit nur ca. 7 %-Punkten Wirkungsgradeinbuße bei nahezu vollständiger CO₂-Abtrennung erscheint die zusätzliche Entwicklung fortschrittlicher protonisch/elektronisch mischleitender Membranen, welche exzellente Selektivitäten versprechen, besonders wichtig.

Die in dieser Kraftwerksroute erfolgende Abtrennung von Wasserstoff führt zu Szenarien, die neben reiner Stromerzeugung auch einen möglichen Beitrag zum Aufbau einer H₂-Infrastruktur aufzeigen (Brückenfunktion dieser CO₂-Abtrennung).

Meulenbergh, W. A.; van der Donk, G. J. W.; Riensche, E.; Blum, L.

CO₂ Abscheidung mit keramischen Membranen und konkurrierenden Verfahren

Carbon Capture and Sequestration Tagung - CO₂-Abscheidung und Speicherung: Eine Zukunftsoption für die deutsche Klimaschutzstrategie, 10.-11.11.2005. - Jülich, 2005. - (STE Arbeitsbericht ; 4). - S. 37 - 67

In den nächsten Jahrzehnten steht in Europa die Erneuerung des fossil befeuerten Kraftwerksparks an. In Deutschland beläuft sich der Ersatzbedarf auf eine Größenordnung von 40.000 Megawatt (Europa 200.000 Megawatt), was einer Kapazität von 40 großen Kraftwerken entspricht oder anders ausgedrückt 40% der heutigen Kraftwerkskapazität.

Eine mögliche Gastrennung mit dem Ziel der Separierung des Klimagases CO₂ kann über drei mögliche Kraftwerksvarianten und verschiedene Abtrennverfahren erreicht werden. Eine potentiell geeignete Methode mit im Vergleich zu konventionellen Abtrennverfahren, wie zum Beispiel chemische Wäschen, deutlich geringeren Wirkungsgradverlusten ist die Gasseparation über keramische Membranen. Keramische Membranen besitzen eine hohe chemische und thermische Stabilität und können in allen Kraftwerksrouten eingesetzt werden. Der vorliegende Beitrag beschreibt verschiedene Membrankonzepte zur Gasseparation und exemplarisch die mögliche Membranintegration in ein Kraftwerkskonzept mit den dazugehörigen kalkulierten Wirkungsgradverlusten.

Wichtige Patente

Patentanmeldungen:

Federführender Erfinder	PT	Bezeichnung
Dr. E. Riensche	1.2220	Kraftwerk mit CO ₂ -Heißgasrückführung sowie Verfahren zum Betreiben desselben
Dr. E. Riensche	1.2220 PCT	Kraftwerk mit CO ₂ -Heißgasrückführung sowie Verfahren zum Betreiben desselben
J.M. Serra Alfaro	1.2263	Protonen leitendes Schichtsystem und Herstellungsverfahren desselben





5

Ausblick

Ausblick auf zukünftige FuE-Vorhaben

- Physikochemisches Brennstoffzellenlabor
- Systeme mit Hochtemperatur-Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
- Kommerzialisierung von DMFC-Systemen der kW-Klasse

5.1 Physikochemisches Brennstoffzellenlabor

Brennstoffzellen sind in den letzten Jahren auf einen hohen Entwicklungsstand gebracht worden, der allerdings für die Kommerzialisierung noch nicht ausreicht. Neben der Weiterführung der bereits erfolgreichen Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist ein tieferes, grundlegendes Verständnis physikalisch-chemischer Abläufe notwendig. Hierzu sind detaillierte Kenntnisse der Elektrodenprozesse bei Polymerbrennstoffzellen und die Analyse der Verdampfungsprozesse und Katalysatorschichten bei der Reformierung von essentieller Bedeutung. Das IEF-3 hat mit Ausbauinvestitionsmitteln der HGF in Höhe von 3,6 M€ begonnen, ein „Physikochemisches Brennstoffzellenlabor“, das entsprechende Analysegeräte beinhaltet, bis Anfang 2008 aufzubauen.

5.1.1 Hintergrund

Das IEF-3 betreibt eine integrierte Entwicklung von Brennstoffzellentechnik in den Bereichen DMFC, SOFC und Dieselreformierung. Dabei stehen die wesentlichen Werkzeuge wie Systemanalyse, Modellierung, Zell- und Stacktechnik ebenso zur Verfügung wie die Systemtechnik. Benchmarks zeigen, dass die Aktivitäten auf diesen Gebieten führend sind. Als zunehmend wichtig haben sich in den letzten Jahren analytische Methoden herausgestellt, die es erlauben, Strukturen und Effekte entweder in-situ oder sehr fein orts aufgelöst zu analysieren. Genau diese Stoßrichtung des IEF-3 soll das im Aufbau befindliche Labor zukunftsweisend weiter ausbauen. Das Labor ist so ausgelegt, dass es mindestens mittelfristig ein Alleinstellungsmerkmal für ein Brennstoffzelleninstitut auf europäischer Ebene und auch darüber hinaus darstellt. Die Geräte sind geeignet, um die Spitzenstellung in der Brennstoffzellenentwicklung weiter auszubauen. Die dahinter liegenden Forschungsthemen werden von der Industrie stark gestützt und bieten die Möglichkeit zu engen und nennenswerten Kooperationen mit der Industrie. Interessanterweise führt die Anwendungsnähe zurück zu vermehrter Grundlagenarbeit, da Themen wie Verringerung der Alterung, Steigerung der Leistungsdichte und des Wirkungsgrads abermals wichtig werden, jedoch bei fortgeschrittenem Entwicklungsstand nur noch durch grundlegende Arbeit weiter zu verbessern sind. Dieses begründet den steigenden Bedarf an wissenschaftlicher Grundlagenarbeit.

5.1.2 Beschreibung

Als wesentliches Thema hat sich aus den FuE-Arbeiten der vergangenen Jahre die Aufklärung der Struktur-Wirkungsbeziehungen von Funktionsschichten herauskristallisiert. Mit den vorhandenen Einrichtungen und Methoden zur physikochemischen Untersuchung ist der notwendige Sprung bei der Vertiefung des grundlegenden Verständnisses der Struktur-Wirkungsbeziehungen nicht zu erreichen. Um jedoch die Ergebnisse grundlegender Forschung zur Elektroden- und Katalysatorentwicklung im Hinblick auf Leistungsfähigkeit, Alterungsstabilität und Kosten weiterentwickeln zu können, bedarf es Methoden der Visualisierung bis hinunter in den Nanometermaßstab mit chemischer Analytik am selben Ort und elektrochemischer Mikroanalytik. Dazu gehören auch Methoden zur schonenden Probenpräparation von feuchten Polymeren, die derzeit aus der Biologie, Medizin und Oberflächentechnik übertragen und weiterentwickelt werden. Die Methodik samt gerätetechnischer Ausstattung des Labors soll auf folgende analytische Arbeitsfelder ausgerichtet sein:

A. Bildgebung

1. Mikroskopie
Analyse der Morphologie von Membran-Elektroden-Einheiten (MEAs) und der Verteilung von Komponenten
2. Ortsaufgelöste elektrochemische Charakterisierung
Ermittlung von Schwachstellen von MEAs, Zellen und Stacks unter Last zur Optimierung von Betriebsbedingungen
3. Fluidodynamische Untersuchungen
Verfolgung schneller Prozesse in Reformern mittels Hochgeschwindigkeitskamera mit Vergrößerungsoptik
4. Spektroskopie
Einsatz spektroskopischer Methoden zur Untersuchung von Reaktionsintermediaten

B. Dispersionsentwicklung

5. Strukturanalyse von Katalysatordispersionen
Erzeugung reproduzierbar verarbeitbarer Dispersionen für die Herstellung leistungsfähiger MEAs
6. Physikalische Eigenschaften von MEAs und Zellkomponenten
Kontrolle und Bestimmung mechanischer und thermodynamischer Tauglichkeitsvoraussetzungen für den Einsatz in Brennstoffzellen
7. Reaktionstechnische Analysen
Bestimmung optimaler Betriebspunkte bei geringer Katalysatoralterung

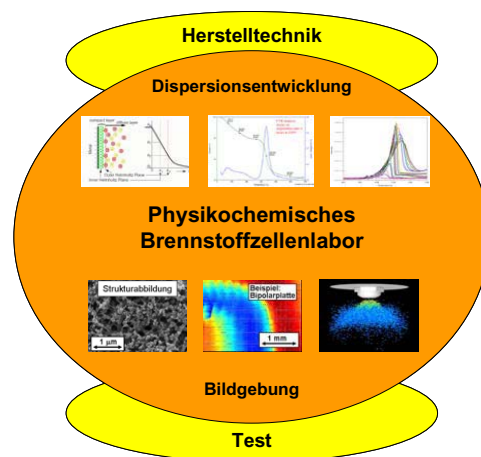


Abb. 75: Einbindung des Physikochemischen Brennstoffzellenlabors

Dieses Labor ist ein weiterer Ansatz auf dem Weg zur Umsetzung der Senatsempfehlung, ein Hochtemperatur-PEFC-Membran-Zentrum aufzubauen, wobei das FZJ keine Membransynthese übernehmen will, sondern die mit der Membran und den Elektroden im Zusammenhang stehenden Eigenschaften untersucht und optimiert. Des Weiteren ist das Labor für die

vertiefte elektrochemische Forschung zur Umsetzung der bisherigen Ergebnisse beispielsweise bei der Kommerzialisierung des DMFC-Scooter's von herausragender Wichtigkeit. Diese Investitionsmaßnahme wird insbesondere auch durch die Empfehlung der aktuellen Begutachtung durch den Energiebeirat, die Arbeiten des FZJ zum Verhalten vollständiger Brennstoffzellensysteme unter realen Einsatzbedingungen sowie deren Demonstration weiter auszubauen, gestützt.

5.2 Systeme mit Hochtemperatur-Polymerelektrolyt- Brennstoffzellen

5.2.1 Motivation und Zielsetzung

Die HT-PEFC-Entwicklung soll als neuer Schwerpunkt von der Zelle bis zum System im Institut aufgebaut werden. Die Bedeutung dieser Technologie ist in der strategischen Forschungsagenda (SRA) der EU gerade von der Industrie deutlich hervorgehoben worden. Gleichzeitig hat sich bei Akquisitionen des IEF-3 gezeigt, dass ein breites Interesse der Industrie im Bereich von Systemen einer Leistungsklasse von etwa 5 kW auf der Basis flüssiger Energieträger vorliegt. In Kombination mit dem Reformer des IEF-3 lassen sich hier anwendungsnahe Systeme aufbauen. Die Reformierungstechnik war eigentlich auf die herkömmliche Polymergelektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC) ausgerichtet, im Verlauf der Arbeiten zeigte sich jedoch, dass die präferentielle Oxidation äußerst schwer zu beherrschen ist und offensichtlich weltweit derzeit nicht beherrscht wird. Daher werden wir die Dieselreformierung mit der HT-PEFC kombinieren, die bei 160 °C Betriebstemperatur etwa 1 % CO im Brenngas ohne größere Leistungseinbußen verträgt. Dieses entspricht in etwa der Brenngasqualität nach der Shift-Stufe der Brenngasaufbereitung.

Die wesentlichen Fähigkeiten, diese Technologie aufzunehmen, sind in Jülich im Rahmen der bereits betriebenen Brennstoffzellentechnologien vorhanden.

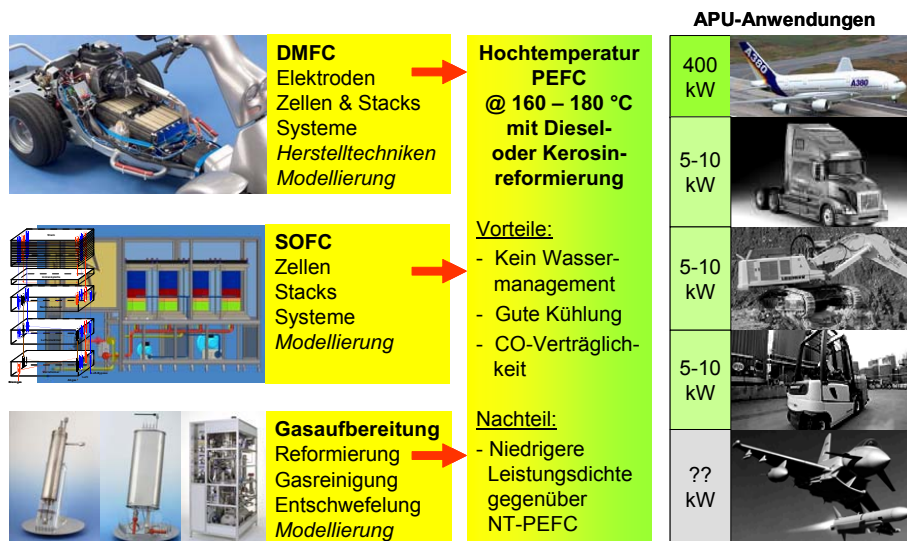


Abb. 76: Synergien aus drei Entwicklungslinien für die HT-PEFC

Die Grafik zeigt die wesentlichen Technologiequellen auf der linken Seite und die Anwendungen auf der rechten Seite. Damit sind die Elektroden-, Zell- und Stacktechnologie im Wesentlichen durch ein vor-Know-how im Institut aus der DMFC abgedeckt. Wesentliche Teile der Modellierung können aus den entsprechenden SOFC-Aktivitäten übertragen werden. Die Physik der Vorgänge ist direkt übertragbar, die stofflichen und temperaturabhängigen Konstanten müssen jedoch neu ermittelt werden. Die Gasprozesstechnik kann direkt

auf die HT-PEFC übertragen werden, sowohl hinsichtlich der Prozessführung, als auch hinsichtlich der Ausführung der Komponenten in ihrer Leistungsklasse.

Die HT-PEFC ist durch die höhere CO-Toleranz hervorragend zur Kombination mit Reformern geeignet. Außerdem eignet sie sich gut für kleinere Systeme, da das komplizierte Wassermanagement entfällt. Ein weiterer Vorteil ist die bessere Kühlung gegenüber der klassischen PEFC bei 80 °C. Nachteilig hingegen sind die geringere Leistungsdichte und die schwierigere Anfahrprozedur aus dem „kalten Zustand“.

Anwendungsfälle in der 5 kW-Leistungsklasse liegen hauptsächlich im Bereich der Bordstromversorgungen für unterschiedliche zivile Anwendungen - Flugzeuge, Lastwagen, Baumaschinen - und eventuell auch für unterschiedliche Anwendungen im „Dual-use“-Bereich. Des Weiteren ist diese Technik in der leichten Traktion für Gabelstaplerantriebe im Leistungsbereich von 10 bis 20 kW von Interesse. Längerfristig sind Hausheizanlagen im KWK-Betrieb mit Heizöl oder flüssigen Biokraftstoffen ein weiteres Anwendungsfeld.

Es ist geplant, diese Technologie analog zur DMFC von der Zelle bis zum Gesamtsystem im IEF-3, unter starker Mitwirkung noch zu akquirierender Industriepartner, aufzubauen. Derzeit arbeiten wir mit FuMA-Tech als Membranhersteller zusammen, zu dessen Membranen das IEF-3 derzeit Elektroden und MEAs entwickelt. Des Weiteren wird 2007 ein Gesamtsystem auf der Basis von HT-PEFC Stacks der Firma Sartorius mit einer elektrischen Leistung von 5 kW gezeigt werden. Dieses System wird derzeit im Detail ausgelegt, die Komponenten werden beschafft und das System wird Anfang 2007 einschließlich der Gasaufbereitung aus Diesel aufgebaut werden. Diese Aktivitäten werden von Airbus Deutschland aktiv mit Projekten unterstützt.

5.2.2 HT-PEFC-Stackentwicklung

Als Vorleistung zum Aufbau kompletter Hochtemperatur-PEFC-Systeme entwickelt das IEF-3 seit 2005 Brennstoffzellen für einen Betrieb bei einer Temperatur von 160 – 180 °C und Umgebungsdruck, die mit wahlweise Wasserstoff oder Reformat (mit Kohlenmonoxidanteilen bis zu 1 %) sowie Umgebungsluft als Reaktionsgasen - welche im Gegensatz zur einer herkömmlichen PEM-Brennstoffzelle nicht aufwändig mit Wasserdampf beladen werden müssen - betrieben werden.

Diese Entwicklungslinie baut auf neuartigen, Phosphorsäure in großen Mengen absorbierenden Membranen eines Kooperationspartners auf. Passend zu diesem Material werden am IEF-3 die anodischen und kathodischen Katalysatorschichten optimiert und mit der Membran zusammengeführt. Am Institut werden diese Zellen dann unter den für die spätere Anwendung relevanten Betriebsbedingungen charakterisiert.

Innerhalb von nur eineinhalb Jahren ist es gelungen, Membran-Elektroden-Einheiten (engl.: MEA) zu entwickeln und reproduzierbar herzustellen, die in Bezug auf ihre elektrochemische Performance und Langzeitstabilität nur noch wenig vom Niveau der Hochtemperatur-PEFC-MEAs des derzeit einzigen kommerziellen Anbieters entfernt sind. So wurden bei 160 °C Leistungsdichten von mehr als 300 mW/cm² im Wasserstoff- und nahezu 200 mW/cm² im Reformatbetrieb erzielt. Eine Langzeitstabilität von über 1.000 h in einer Einzelzelle ist belegt, die mittlere Degradationsrate hängt ab vom Belastungsprofil der Brennstoffzelle und liegt derzeit unter günstigen Umständen bei extrapoliert nur 3 % in 1.000 Stunden (siehe Abb. 77).

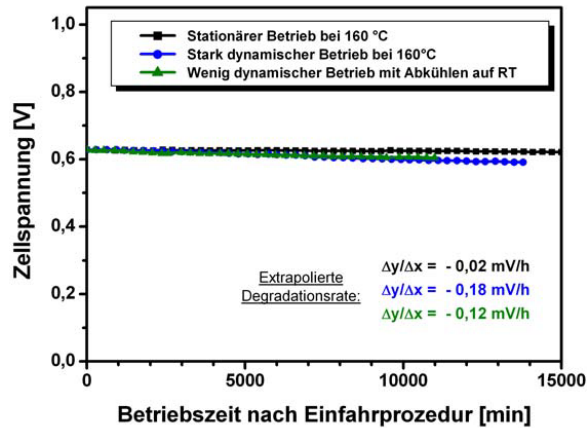


Abb. 77: Betriebsverhalten einer HT-PEFC (Einzelzelle)

Darüber hinaus wurde bereits ein erster HT-PEFC Stack der 100-W-Klasse entwickelt (siehe Abb. 78). Dieser besteht aus 10 Einzelzellen mit einer Zellfläche von jeweils 50 cm². Das Besondere an dem Stack ist das Kartuschensystem zur Trennung des Kühlmittelkreislaufs von den Stromableitern. Diese Bauweise ermöglicht einen Austausch einzelner Zellen, ohne dass Kühlmittel in die katalytisch aktiven Bereiche gelangt. Weiterhin ermöglicht die modulare Bauweise des Stacks prinzipiell auch den Einsatz einer Luftkühlung anstelle des Kühlmittelkreislaufs.

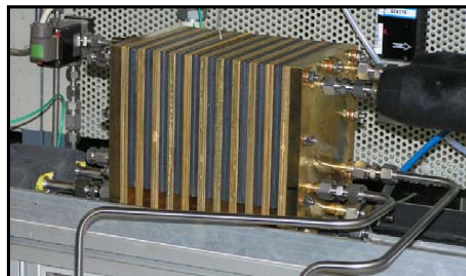


Abb. 78: HT-PEFC-Stack der 100-W-Klasse

Die wichtigsten Herausforderungen für die Zukunft liegen neben einer weiteren Steigerung der Leistungsdichte der MEA (insbesondere durch Absenkung der leistungsraubenden Kathodenüberspannung), der Optimierung der Bipolar-/Kühlzellen sowie der Fortentwicklung in der Stackauslegung insbesondere in der Verbesserung des Kaltstartverhaltens sowie der Dauerhaltbarkeit im dynamischen Betrieb. Besondere Unterstützung werden die hierfür notwendigen Forschungsarbeiten zukünftig mit dem Aufbau des Physikochemischen Brennstoffzellen-Analytiklabors erhalten.

5.2.3 HT-PEFC-Systementwicklung

Hochtemperatur-Polymerbrennstoffzellen zeichnen sich bereits bei einer Betriebstemperatur von 120 °C durch eine einfachere Verfahrenstechnik aus. Aber erst oberhalb von 160 °C kommt die bessere Toleranz gegenüber Kohlenmonoxid in der Reformierung technisch zum Tragen, da ein ansonsten kritischer Gasreinigungsschritt eingespart werden kann. Damit wird die Verfahrenstechnik auch bei Verwendung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern einfach.

Während beim Fahrzeugantrieb für Pkws über Wasserstoff nachgedacht wird, werden insbesondere Nutzfahrzeuge, Baumaschinen, Schiffe und Flugzeuge weiterhin auch längerfristig mit Diesel beziehungsweise Kerosin angetrieben werden. Wesentliche Energieeinsparungen lassen sich bei zunehmender Elektrifizierung durch effizientere Stromerzeugung an Bord realisieren. Hierbei bieten Brennstoffzellen die Möglichkeit Strom an Bord effizient zu erzeugen, insbesondere auch in Stillstandszeiten des Antriebsaggregates. Diese so genannten Bordstromversorgungen (englisch: Auxiliary Power Unit, APU) müssen aus Sicht der Endanwender praktikablerweise mit dem bereits an Bord befindlichen Kraftstoff betrieben werden, was die Reformierung dieser so genannten Mitteldestillate erfordert.

Mit den oben genannten Eigenschaften sind Hochtemperatur- Polymerbrennstoffzellen auch besonders für Hausenergieanlagen geeignet. Dies gilt sowohl für Erdgas- als auch für Heizölbetrieb. Da Heizöl wie die oben genannten Energieträger auch ein Mitteldestillat ist, ergibt sich eine starke Gemeinsamkeit bei der Entwicklung. Dies betrifft sowohl die Reformierung mit der nachfolgenden Gasreinigung, als auch die gesamte Anlagentechnik an sich, da die entstehenden Reformate sehr ähnliche Zusammensetzungen aufweisen. Der Schwerpunkt im Bereich der Hausheizung liegt in Deutschland zwar auf der Verwendung von Erdgas. Ein nicht unerheblicher Teil (ca. 25 %) nutzt aber immer noch Heizöl. Auch hier kann durch die Kraft-Wärmekopplung direkt am Ort des Bedarfs ein deutlicher Effekt auf Primärenergieverbrauch und spezifische CO₂ Emissionen erwartet werden. Die Einsparung an Primärenergie kann im Vergleich zum Strombezug aus Kraftwerksmix (Wirkungsgrad 35 %) in Verbindung mit einem Heizkessel (Wirkungsgrad 95 %) bis zu 25 % betragen bei einer gleichzeitigen Reduktion der spezifischen CO₂ Menge um bis zu 35 %. Neben diesen wirkungsgradspezifischen Aspekten ist sicherlich noch die Reduktion der sonstigen Schadstoffe, wie NO_x, von Bedeutung. Geräte, die mit Heizöl betrieben werden, sind außerdem echte dezentrale Anlagen, da sie nicht an ein Leitungsnetz gebunden sind und somit entsprechend der Tankkapazität autark betrieben werden können. Diese Aspekte und die Tatsache, dass die Heizölanlagen ein großes Marktpotential darstellen, veranlasst die Heizgerätehersteller, nach Technologien zu suchen, die diese Vorteile bieten können. Die HT-PEFC stellt hier aufgrund ihrer relativen Unempfindlichkeit gegen CO und des für die Wärmeauskopplung günstigen Temperaturniveaus der Abwärme eine interessante Technologie dar.

Unterschiedlichkeiten in der Verfahrenstechnik ergeben sich durch die höheren Schwefelgehalte von Kerosin und Heizöl im Vergleich zu Diesel. Des Weiteren erfordern Flugzeuge besonders leichte Systeme.

Die Entwicklung der HT-PEFC im zentralen Zell- und Stackbereich wird seit einigen Jahren vor allem auch in Deutschland vorangetrieben. Hierbei streben verschiedene kommerzielle

Anbieter derzeit unterschiedliche Integrationsstufen für ihre Produkte an (FuMA-Tech: Membran, PEMEAS: Membran-Elektroden-Einheit, Sartorius: Stack).

Da für jede dieser Entwicklungsebenen gegenwärtig nur ein externer Anbieter auftritt und dessen Verlässlichkeit in punkto Belieferung nicht über viele Jahre gesichert erscheint, hat sich das IEF-3 zum Ziel gesetzt, die komplette Entwicklung von der Einzelzelle zum Gesamtsystem „in-house“ zu betreiben, wobei die Membranentwicklung ausdrücklich ausgenommen ist. Im Zuge dessen werden am Institut seit 2005 leistungsstarke Membran-Elektroden-Einheiten entwickelt. Ende 2006 wurde bereits der erste eigene Stack aufgebaut (siehe Kapitel 5.2.2).

Die Verbesserung der Multilayer-MEA wird sich vor allem auf die Optimierung der mechanischen Eigenschaften der Membran, Immobilisierung des Elektrolyten sowie Verbesserung der Kinetik der Kathodenreaktion konzentrieren. Spezielle elektrochemische Methoden, die zum Teil auch in Zusammenarbeit mit Universitäten entwickelt werden (zum Beispiel Untersuchung der Reaktionskinetik mittels lokaler elektrochemischer Sonden), zielen insbesondere auf das Verständnis der hohen kathodischen Überspannung (Phosphatadsorption an Pt-Katalysator, Sauerstofflöslichkeit und -transport) ab; weitere wichtige Untersuchungen betreffen die zeitliche Entwicklung der Gaspermeation durch die Membran sowie den Einfluss von im Reformat enthaltenen Spurengasen auf die Funktion der HT-PEFC.

Im neu aufgebauten physikochemischen BZ-Analytik-Labor des IEF-3 werden neben Standardtechniken (DSC, TGA, BET, Porosimetrie) auch speziell auf die Fragestellung HT-PEFC zugeschnittene Analysetechniken zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel die Untersuchung der noch ungenügenden Dauerhaltbarkeit der Membran unter wechselnden Betriebsbedingungen, beispielsweise mittels Zug-Dehnungs-Prüfungen bei 160 °C und kontrollierter Feuchte. Eine Herausforderung für die hochauflösende Mikroskopie von MEA-Schnittflächen stellt derzeit noch die Probenvorbereitung dar, für die zunächst geeignete Präparationstechniken entwickelt und etabliert werden müssen. Eine enge Verzahnung von Analytik und Materialentwicklung garantiert eine besonders effiziente Erforschung der MEA-Komponenten.

Es sollen Brennstoffzellenstacks entwickelt werden, die bei Temperaturen zwischen 160 und 180 °C arbeiten und keine separate Befeuchtung benötigen. Derartige Zellen von HT-PEFCs basieren auf mit Phosphorsäure versetzten Kunststoffmembranen (Polybenzimidazol, PBI). Diese Membranen sind mechanisch besonders empfindlich und müssen im Flow-Field, aber auch im Bereich der Dichtungen möglichst gleichmäßig belastet werden. Gleichzeitig erfordern die verwendeten Komponenten einen sorgfältigen Wärmeabtrag, um die Produktwärme gleichmäßig abzuführen und lokale Überhitzung auszuschließen. Auf Basis der verwendeten Materialien für Bipolarplatten lassen sich im Groben folgende Entwicklungslinien unterscheiden:

- Stacks basierend auf metallischen Bipolarplatten
- Stacks basierend auf graphitischen Bipolarplatten

Prinzipiell lassen sich mit metallischen Bipolarplatten kompakte, raum- und gewichtssparende Bauweisen erzielen. Auf der anderen Seite haben in herkömmlichen PEFC-Stacks graphitische Bipolarplatten Vorteile hinsichtlich Langzeitstabilität und Bearbeitbarkeit gezeigt.

Darüber hinaus sind die existenten Komponenten und Stacks bisher nicht in ausreichendem Maß in Systemen erprobt worden. Nur in einem geschlossenem F&E-Kreislauf von den Komponenten bis zum System und zurück lassen sich jedoch anwendungsgerecht und schnell Systeme mit guter Marktperspektive entwickeln.

Es ist beabsichtigt, die Systementwicklung in Verbindung mit der am IEF-3 entwickelten autothermen Reformertechnologie für drei Anwendungslinien (APU: Kerosin und Diesel sowie Hausenergieanlage: Heizöl) durch die Verifikation von jährlich einem Systemaspekt voranzutreiben. Dabei werden die systemtechnischen Entwicklungsvorgaben und -ergebnisse anhand der Kriterien Leistungsdichte und -gewicht, Gerätewirkungsgrad, Alterung sowie Dynamik definiert und bewertet. Es soll in jedem Jahr die Verbesserung von mindestens zwei der genannten Spezifikationen erreicht werden. Ziel ist es eine kompakte Basisanlage zu schaffen, in der die Brenngaserzeugungsmodule für Kerosin, Diesel und Heizöl auswechselbar sind. Darüber hinaus soll nach fünf Jahren die erfolgversprechendste Stacktechnologie auf der Grundlage ihrer systemtechnischen Eignung identifiziert sein. Damit soll für industrierelevante Themen, wie Adaption der Herstelltechniken und Qualitätssicherungsmaßnahmen sowie Produktentwicklungen, -verifikationen und -feldtests, die technologische Basis geschaffen werden.

Parallel zur Leistungserhöhung im Brennstoffzellenmodul soll eine deutliche Gewichts- und Volumenreduktion in erster Linie durch Integrationsansätze bei den Systemkomponenten und durch den Verzicht auf Bauteile erreicht werden. Die thermische Integration von Stack und Reformer sowie die Vereinfachung der Sicherheitstechnik sind diesbezüglich erste wichtige Ansätze. Durch systematische Reduktion des Eigenverbrauchs und durch Steigerung der Leistungsfähigkeit der unverzichtbaren Systemkomponenten ist die Verbesserung des Gerätewirkungsgrades zu bewerkstelligen. Das Alterungsverhalten im Systembetrieb ist mit dem Verhalten der Einzelkomponenten unter Testbedingungen im Labor nicht vergleichbar. Zur Herabsetzung der Alterungsraten ist es unverzichtbar, Systeme zu verifizieren, zu bewerten und die Ergebnisse in die Weiterentwicklung der Komponenten wie der Systeme einfließen zu lassen. Zusätzlich soll besonderes Augenmerk auf das dynamische Verhalten des Systems gelegt werden. Schnelles Aufheizen und schnelle Lastwechsel erfordern Änderungen in der Hardware und eine Anpassung in der Anlagensteuerung.

5.3 Kommerzialisierung von DMFC-Systemen der kW-Klasse

5.3.1 Motivation

Die Entwicklung von Direktmethanol-Brennstoffzellen (DMFC) stellt im Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3) seit 9 Jahren einen Schwerpunkt der Forschungsaktivitäten dar. In dem Projektumfeld sind etwa 25 Mitarbeiter tätig, mehr als die Hälfte ist durch Grundmittel des Forschungszentrums finanziert. Das IEF-3 hat in den vergangenen Jahren die DMFC-Technologie vom Laborstatus bis zum Einsatz in kleinen mobilen Anwendungen (Scooter) weiterentwickelt. Eine gemeinsame Marktstudie (siehe Kapitel 4.1) mit der Unternehmensberatung Management Engineers (ME) ergab, dass der Einsatz eines DMFC-Energiesystems in der kW-Klasse die besten Chancen auf eine kommerzielle Realisierung in der Applikation eines Horizontal-Kommissionierers hat (siehe Abb. 79).



Abb. 79: Beispiel für erfolgreiche Systementwicklung: vom Demonstrator zum Konsortium

Ein Vorteil solcher Energiesysteme ist der Entfall der vergleichsweise aufwendigen und zeitintensiven Aufladung der Bleibatterien bzw. der Wegfall von benötigten Zweitbatterien im Mehrschichtbetrieb. Dazu sind DMFC-Energiesysteme notwendig, die baulich und energetisch den vorhandenen Pb-Akkumulator ersetzen können. Im Rahmen einer Machbarkeitsstudie, ebenfalls in Zusammenarbeit mit Management Engineers, konnte gezeigt werden, dass ein Brennstoffzellen-Hybrid-System auf Basis von DMFC für Horizontal-Kommissionierer für bestimmte Anwendungen das Potenzial eines vergleichbaren Kostenniveaus gegenüber konventionellen Batteriesystemen haben und somit zur Markteinführung von Brennstoffzellen-Applikationen genutzt werden können. Für einen

wirtschaftlichen Einsatz ist insbesondere noch Forschung und Entwicklung in Hinsicht auf Dauerhaltbarkeit und Leistungsdichte des Stacks sowie die Gesamtentwicklung / Hybridisierung des DMFC-Energiesystems durchzuführen.

Im Rahmen eines Projektes sollen nun DMFC-Systeme realisiert werden und in einer Pilotanwendung als Antrieb in elektrisch betriebenen Horizontal-Kommissionierern zum Einsatz kommen. Hierzu haben sich die Firmen Jungheinrich AG, Ritter Elektronik GmbH, Ebm-Papst Landshut GmbH und AKG Verwaltungsgesellschaft mbH zusammen mit dem Forschungszentrum Jülich zu einem Konsortium zusammengeschlossen, um ihre Kompetenzen in die gemeinsame Entwicklung einzubringen. Herausforderungen sind hier neben der Kostenreduktion insbesondere die Dauerhaltbarkeit über einen Zeitraum von mind. 5.000 Betriebsstunden und die Erhöhung der spez. Leistungsdichte des Brennstoffzellensystems auf etwa 30 W/l bei einem Gesamtwirkungsgrad $\geq 30\%$.

5.3.2 Geplante Arbeiten

Meilensteinbasiert wurde gemeinsam mit den Partnern ein Entwicklungsplan bis zur Serieneinführung des DMFC-Energiesystems bis 2011/2012 ausgearbeitet. In der ersten Forschungs- und Entwicklungsphase liegen die Schwerpunkte in den Arbeiten zur DMFC-Technologie und Hybridisierung wie:

- Langzeitstabilität
- Kostenreduktion, Leistungsdichte
- Wasserautarkie
- Prototypenentwicklung

Die Arbeiten im Forschungszentrum Jülich konzentrieren sich auf Weiterentwicklung der Komponenten der Membran-Elektroden-Einheit (MEA), Alterungsuntersuchungen, Stackentwicklung, Systementwicklung, Energiespeichersysteme und die Gesamtauslegung. Im Rahmen dieser Entwicklungsphase werden insgesamt 3 Energiesysteme aufgebaut, wobei am Ende der Projektphase zwei Funktionsmuster (DMFC V3) für Feldtests bereitgestellt werden sollen, die als Entscheidungshilfe für die weitere Entwicklung bis zur Serienreife und Markteinführung dienen.

In dieser zweiten Phase liegt der Schwerpunkt in der Marktvorbereitung und der Demonstration in Feldversuchen. Hierzu sind folgende Aktivitäten geplant:

- Weiterentwicklung von Brennstoffzellen- und Systemkomponenten
- Entwicklung von Produktionsprozessen
- Prototypenaufbau
- Feldtests
- Begleitende F&E zur Leistungsoptimierung, Langzeitstabilität
- Recycling von Stackkomponenten (Katalysatoren)

	Phase 1		Phase 1
Entwicklungsphasen	DMFC V2 	DMFC V3 	DMFC V4 
Entwicklungsziele	■ Dauerhaltbarkeit 1.000h bei 10 % ■ 50 mW/cm² ■ Wasserautarkie bei 30°C ■ Wirkungsgrad = 20 %	■ Dauerhaltbarkeit 3.000h bei 25 % ■ 75 mW/cm² ■ Wasserautarkie bei 40°C ■ Wirkungsgrad = 25 % ■ Kostenwettbewerbsfähigkeit	■ Dauerhaltbarkeit 5.000h bei 25 % ■ 100 mW/cm² ■ Wasserautarkie bei 45°C ■ Wirkungsgrad = 30 % ■ Kostenwettbewerbsfähigkeit
Entscheidung zu	■ Aufbau von 3-5 DMFC V3 ■ Funktionsmuster ■ Funktionstest ■ Kooperationsvertrag	■ Entwicklung Produktionsprozesse ■ Aufbau Prototypen DMFC V4 ■ Feldtest ■ Einkaufsverhandlungen ■ Serviceentwicklung	■ Produktionsaufbau ■ Servicekonzept ■ Vertriebsschulung

Tab. 5: Entwicklungsplan bis zur Serieneinführung des DMFC-Energiesystems

5.3.3 Kernaufgaben

Die Kernaufgaben bzw. Arbeitspakete für die Partner umfassen im Rahmen der Kooperation in der Entwicklungsphase 1 die folgenden Tätigkeiten:

Ritter Elektronik

Ritter Elektronik übernimmt im Rahmen des Projekts die Entwicklung und den Aufbau der Prototypen der Leistungselektronik (z.B. DC/DC-Steller) und der Steuerungen des DMFC Energiesystems. In der geplanten Rolle als zukünftiger Stack- und Systemintegrator baut Ritter Elektronik einen von drei DMFC V3 Prototypen auf.

Forschungszentrum Jülich

Das Forschungszentrum Jülich übernimmt im Rahmen des Projekts neben der Stack- und Systementwicklung insbesondere die Untersuchungen zur Langzeitstabilität der Stacks unter realen Betriebsbedingungen. Eine Langzeitstabilität von < 25 % Degradation bei 3.000 h ist für den letzten Stack des DMFC V3 Prototypen geplant. Eine weitere Herausforderung ist die Wasserautarkie des Systems bei einer geforderten Umgebungstemperatur von 40 °C. Ferner führt das Forschungszentrum Jülich die Gesamtentwicklung/Hybridisierung und den Aufbau von 2 DMFC V3 Prototypen und 3 Stacks aus. Die Arbeiten zur Hybridisierung beinhalten neben der Modellierung und Simulation von unterschiedlichen Energiespeichern die Aufnahme von Langzeitprofilen und Fahrzyklen des Horizontal-Kommissionierers unter

realen Einsatzbedingungen und die Untersuchung von unterschiedlichen Energiespeichern (Batterien, SuperCaps) und deren Verschaltung in einem Teststand.

Jungheinrich AG

Jungheinrich stellt im Rahmen der Zusammenarbeit die Horizontal-Kommissionierer ECE 220 (siehe Abb. 79) zum Aufbau der Prototypen und unterstützt die Auslegung des DMFC-Energiesystems durch Datenmaterial sowie Informationen über typische Einsatzfälle des Horizontal-Kommissionierers. Sollten im Projektverlauf Anpassungen am Horizontal-Kommissionierer notwendig werden, so unterstützt Jungheinrich bei der Realisierung dieser Anpassungen sowohl informativ als auch praktisch. Außerdem stellt Jungheinrich frühzeitig Informationen über zu berücksichtigende technische Anforderungen, Normen und Besonderheiten sowie über die DMFC-spezifischen Anforderungen und Erwartungen der Endkunden zur Verfügung. Abschließend werden die entsprechenden Fahrzeugtests mit dem DMFC-Energiesystem von Jungheinrich durchgeführt.

Ebm-Papst

Ebm-Papst übernimmt im Rahmen der Zusammenarbeit die Entwicklung und den Aufbau der Prototypen für die Lüfter und Gebläse des DMFC-Systems. Die Anordnung der Lüfter und Gebläse im Gesamtsystem und hiermit die möglichst günstige Positionierung des Kühlluftstroms im Batterietrog wird hierbei eine zentrale Aufgabe.

AKG

AKG übernimmt im Rahmen der Zusammenarbeit die Entwicklung und den Aufbau der Prototypen für den Kondensator/Wärmetauscher, die in dem stark begrenzten Bauraum die geforderte Wasserautarkie ermöglichen. Die Auslegung des Kondensators erfolgt in enger Abstimmung mit dem Forschungszentrum Jülich und Ebm-Papst, um eine möglichst günstige Positionierung des Kondensators im Gesamtsystem zu gewährleisten

Abb. 79 zeigt ein hybridisiertes Batterie/DMFC-System (DMFC V3.1) in einem Batterietrog, das auf der Hannovermesse 2007 der Öffentlichkeit erstmals vorgestellt werden soll.

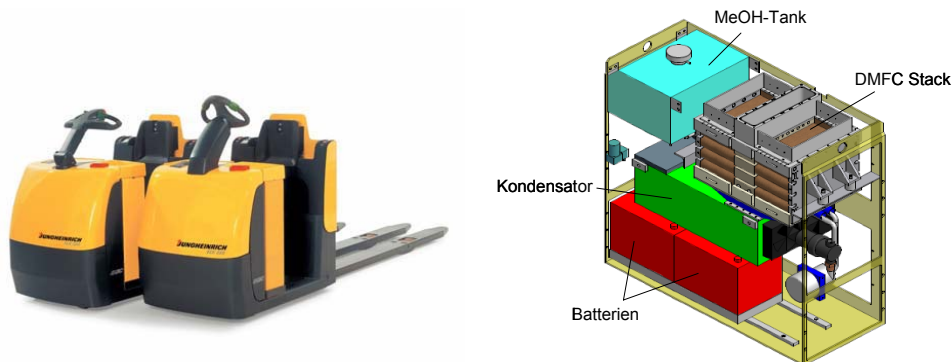


Abb. 80: Horizontal-Kommissionierer ECE 220 und Designstudie DMFC Energiesystem V3.1



Daten

Zahlen, Daten und Fakten

- Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)
- Abteilungskompetenz im Überblick
- Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen
- Gremienarbeiten
- Beiträge zu Messen und Ausstellungen
- Anfahrtsbeschreibung
- Abkürzungsverzeichnis

6.1 Das Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)

Das Institut für Energieverfahrenstechnik (IEF-3) ist auf die Erforschung und Entwicklung von Brennstoffzellen konzentriert. Dabei werden derzeit drei Säulen verfolgt, die Direktmethanolbrennstoffzelle DMFC, die keramische Hochtemperaturbrennstoffzelle SOFC und die Reformierung von flüssigen Energieträgern, die zur Wasserstoffversorgung von Brennstoffzellen genutzt werden sollen. Ein weiterer Zweig wird mit der Hochtemperatur Polymerbrennstoffzelle derzeit eröffnet.

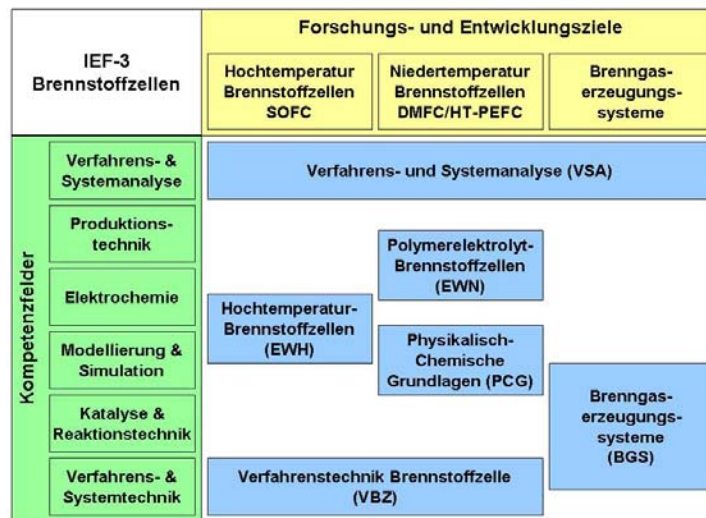


Abb. 81: Fachabteilungen vs. Kompetenzfelder sowie FuE-Ziele des IEF-3

Die starke Konzentration auf wenige Brennstoffzellen und eingeschränkte Leistungsbereiche ermöglicht es, diese jeweils von der elektrochemischen Zelle bis zur Verfahrenstechnik des Gesamtsystems mit Teams überkritischer Größe zu bearbeiten. Die Synergien zwischen den Fachdisziplinen freizusetzen und die Umsetzung von der Theorie bis zum Technikumsmaßstab durchzuführen ist Zielsetzung und Schwerpunkt des Institutes. Stationäre, portable und mobile Anwendungen bis hin zu kompletten Systemen mit Brennstoffzellen, aber auch deren Kostenaspekte werden in der Verfahrens- und Systemanalyse auf ihre Anwendbarkeit hin und auch im Vergleich zu Konkurrenzsystemen technisch, energetisch und wirtschaftlich bewertet. Diese Arbeiten werden von physikalisch-chemischen Grundlagenuntersuchungen in ausgewählten Themenfeldern begleitet.

Die Forschungsarbeiten des IEF-3 sollen bei gesellschaftlicher, ökologischer und ökonomischer Relevanz im internationalen Vergleich Spitzenergebnisse erbringen. Diese Qualität der Arbeit soll durch grundlegende Forschung in enger Koordination mit technischen Entwicklungsarbeiten in relevanten, wissenschaftlich-technischen Kompetenzfeldern erzielt werden. Hierbei kommt internationalen Kooperationen mit Partnern aus Forschung und Industrie besondere Bedeutung zu. Das Institut ist auf die Umsetzung der Forschungsergebnisse in innovative Produkte, Verfahren und Prozesse in Zusammenarbeit mit der Industrie ausgerichtet.

tet und will einen Beitrag leisten zur Überbrückung der Kluft zwischen Wissenschaft und Technik. Angebote zur Aus- und Weiterbildung stehen im Fokus der Zusammenarbeit mit Universitäten, Fachhochschulen, Lehrwerkstätten und Ausbildungszentren.



Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten (Institutsleiter IEF-3)
 Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen - IEF-3
 Forschungszentrum Jülich GmbH - 52425 Jülich
 Tel.: 02461-61-3076 ; e-mail: d.stolten@fz-juelich.de



Jülich stellt im Brennstoffzellenbereich die größte institutionelle Forschungsmannschaft in Europa mit circa 160 Mitarbeitern. Davon ist etwa die Hälfte im Bereich der SOFC tätig, wovon wiederum etwa 1/3 auf die Aktivitäten des IEF-3 entfallen. In der SOFC sind zwei weitere Institute, das IEF-1 zuständig für die Werkstoffherstellung und das IEF-2 zuständig für die Werkstoffprüfung und Stahlforschung, sowie die Zentralabteilung Technologie (ZAT) für den Stackbau, tätig.

Mit den weiteren circa 75 der 100 Mitarbeitern des IEF-3 wird die Niedertemperaturbrennstoffzelle gleichstark vorangetrieben wie die keramische Hochtemperaturbrennstoffzelle. Für diese beiden Felder gibt es jeweils Koordinatoren für übergreifende Themen, die auch als erste Ansprechpartner gerne bereitstehen, für die SOFC auch über die beteiligten Institute hinweg.

Projektleiter
 Niedertemperatur-Brennstoffzelle
 und
 stellvertretender Institutsleiter IEF-3



Dr.-Ing. Bernd Emonts
 Tel.: 02461-61-3525
 e-mail: b.emonts@fz-juelich.de

Projektleiter
 Hochtemperatur-Brennstoffzelle
 PBZ



Dr. Robert Steinberger-Wilckens
 Tel.: 02461-61-2052
 e-mail: r.steinberger@fz-juelich.de

6.2 Abteilungskompetenz im Überblick

Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle

Hochtemperatur-Brennstoffzelle

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Die Direktmethanolbrennstoffzelle wird von der Membran-Elektroden-Einheit bis zum Stack in der Abteilung direkt und in engster Kooperation mit der Verfahrenstechnik bis zum System hin bearbeitet. Neue Membran- und Katalysatormaterialien werden charakterisiert und innovative Membran-Elektroden-Einheiten werden daraus erarbeitet und hergestellt. Dabei ist die Struktur-Wirkungsbeziehung der Elektrodenschichten ein Arbeitsschwerpunkt. Stackmodellierung und Auslegung, sowie neue analytische Verfahren in der Stacktechnik zusammen mit automatisierten Herstellmethoden im Technikumsmaßstab sichern die Brückenfunktion zwischen Wissenschaft und Technik.

In Jülich wird die SOFC von allen Werkstoffen bis hin zum Gesamtsystem erforscht und entwickelt. Diese Abteilung bearbeitet die Elektrochemie und Stacktests sowie das Modelling von der Zelle bis zum Stack. Zellen und Stacks werden sowohl unter labormäßigen Bedingungen getestet, um bestimmte Erkenntnisse zu erlangen, als auch unter praxisrelevanten Betriebsbedingungen bis hin zum Dauerstand betrieben. Eigene Modelle für Simulationsrechnungen unter Berücksichtigung der Stoff-, Ladungs- und Wärmetransportprozesse für Zellen und Stacks liegen vor und werden weiterentwickelt. Mit den Ergebnissen werden neue Konzepte entwickelt.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen

- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von DMFCs, PEFCs und Stacks
- Apparatur zur magnetotomographischen Untersuchung der Stromdichteverteilung von Einzelzellen und Stacks
- Apparaturen zur Charakterisierung von Membranen für die PEFC und DMFC
- Beschichtungsmaschine zur kontinuierlichen Herstellung von Komponenten der MEA
- Roboteranlage zur automatisierten Herstellung von Zellkomponenten (stanzen und pressen) und Stacks (assemblieren)

Einrichtungen

- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen (SOFCs)
- Teststände zur elektrochemischen Untersuchung von Hochtemperatur-Brennstoffzellenstacks
- Apparaturen zur Diffusions- und Permeationsmessungen

Modelle

- Rechenmodelle zur Simulation von Betriebszuständen in SOFCs (Membran, Zelle und Stack) auf Basis der Transportprozesse für Wärme, Stoffe und Ladung

Ansprechpartner



Dipl.-Ing. Jürgen Mergel
Tel.: 02461-61-5996
e-mail: j.mergel@fz-juelich.de



Dr. L.G.J. (Bert) de Haart
Tel.: 02461-61-6699
e-mail: l.g.j.de.haart@fz-juelich.de

Brenngaserzeugung

Verfahrens- und Systemanalyse

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Wasserstoff für Brennstoffzellen hergestellt aus handelsüblichen Kraftstoffen ermöglicht den frühen Einsatz der Brennstoffzellentechnik. Das Institut ist spezialisiert auf die Reformierung von Mitteldestillaten – also Diesel, Kerosin und Heizöl. Dabei wird das gesamte System einschließlich Entschwefelung und CO-Reinigung bearbeitet. Der Fokus liegt auf Reaktoren, im Leistungsbereich von 3 – 50 kW, die in Hochtemperatur-PEFC oder SOFC Systeme integriert werden. Komplexe, realitätsnahe Modelle, auf deren Basis direkt die Reaktorauslegung und der Bau erfolgen, werden unterstützt von Glasmodellen an denen mittels Ähnlichkeitstheorie Strömungen visualisiert werden

Die Auswahl sinnvoller zukünftiger Energiesysteme und die Steuerung ihrer Entwicklung erfordern einen systemischen Ansatz, der hier für Brennstoffzellen betrieben wird. Basis der Untersuchungen sind Energiekettenbetrachtungen, Benchmarks zu anderen Anwendung- und Herstelltechnologien und wirtschaftliche Vergleiche. Durch die breite experimentelle Basis und das weiterreichende Modelling im Institut können in gesamte Systeme modellmäßig aufgebaut und mit konkurrierenden Techniken realitätsnah verglichen und Entwicklungspotenziale, wie auch Defizite aufgezeigt werden. Studien für die Industrie werden auch mit Informationsschutz durchgeführt.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen und Modelle

- Teststände zur Untersuchung von Reaktoren zur Reformierung, Wasser-Gas-Shift-Reaktion, preferenziellen Oxidation und Entschwefelung
- Teststände zum Screening und zur Untersuchung von Katalysatoren hinsichtlich Aktivität und Selektivität
- Analysegeräte zur Konzentrationsbestimmung (GC, GC/MS, NDIR) von Reaktionsgasen
- Apparaturen zur fraktionellen Destillation von Kraftstoffen
- CFD-Simulationsprogramme zur Visualisierung der Eduktvermischung und Auslegung von Reaktoren

Methoden

- Konzeptstudien für die Brenngaserzeugungs- und Energiesysteme mit Brennstoffzellen
- ganzheitliche Bewertungsmethoden (Lebenszyklusanalyse) für Energiesysteme

Ansprechpartner



Prof. Dr.-Ing. Ralf Peters
Tel.: 02461-61-4260
e-mail: ra.peters@fz-juelich.de



Prof. Dr.-Ing. Detlef Stolten (i.PU)
Tel. 0261-61-3076
e-mail: d.stolten@fz-juelich.de

Verfahrenstechnik Brennstoffzelle

Physikalisch-Chemische Grundlagen

Arbeitsgebiete, Leistungsangebote

Auslegung und Bau effizienter Brennstoffzellenanlagen erfordern detaillierte Kenntnisse von der Zelle bis zur gesamten Anlage. Diese intensiven Wechselwirkungen zwischen Zelle und Gesamtanlage stellen eine Herausforderung an die Entwicklung dar, die hier besonders genutzt wird. In intensiver Zusammenarbeit mit der Zell- und Stacktechnik sind drei DMFC-Testanlagen (2 kW) und zwei SOFC Testanlagen (1 kW, 20 kW) erstellt worden. Schwerpunkte sind die Entwicklung neuer Anlagenkonzepte, deren Test und Bewertung, die Entwicklung von Komponenten gemeinsam mit der Industrie sowie Test und Entwicklung von Steuer- und Regelkonzepten.

Bei fortschreitendem Stand der technischen Entwicklung gewinnen grundlegende Arbeiten für Systeme zukünftiger Generationen zunehmend an Bedeutung. Daher befasst sich die Abteilung mit grundlegenden theoretischen Aspekten, wobei ein Schwerpunkt gegenwärtig auf der molekulardynamischen und quantenchemischen Modellierung von Protonengenerierung und -transport in Polymerbrennstoffzellen liegt. Darüber hinaus tragen Kontinuumsimulationen von PEFCs und DMFCs zum elementaren Verständnis der Vorgänge auf Zellebene bei. Diese Verfahren erfordern den Einsatz von Höchstleistungsrechenanlagen, wie sie in Jülich vorhanden sind.

Anlagen, Verfahren, Methoden

Einrichtungen und Modelle

Teststände für

- Hochtemperatur-Wärmeaustauscher bis 850 °C und 200 m³ Luft/h
- Reformier und Nachverbrenner für SOFC-Stacks einer Leistung von 5 kW
- Luftkompressor bis 100 m³/h und abgasbeheizte Dampferzeuger für SOFC-Anlagen
- verfahrenstechnische Untersuchung von DMFC-Stacks und Systemkomponenten
- CFD-Modelle zur Ermittlung der Strömungsverteilung in Stacks
- Simulationsmodelle zur Auslegung von Brennstoffzellen-Anlagen

Theorie und Methoden

- Programme und Kontinuumsmodelle von PEFCs in 1-D bis 3-D
- 1-D analytische Modelle von PEFCs
- Programme und molekulardynamische Simulation zum H⁺-Transport in Polymer-elektrolyten
- Ab initio quantenmechanische & molekulardynamische Untersuchung elektrokatalytischer Reaktionen
- Simulationsrechnungen auf dem Jump-Höchstleistungsrechnersystem des NIC und dem IEF-3-Linux-Cluster

Ansprechpartner



Prof. Ludger Blum
Tel.: 02461-61-6709
e-mail: l.blum@fz-juelich.de



Prof. Dr. habil. Eckhard Spohr
Tel.: 02461-61-6687
e-mail: e.spohr@fz-juelich.de

6.3 Publikationen, Technologietransfer und Ressourcen

Die wissenschaftlich-technischen Arbeitsergebnisse des IEF-3 wurden sowohl in einschlägigen Journalen veröffentlicht als auch auf internationalen wie nationalen Konferenzen zum Arbeitsthema einer interessierten Fachwelt präsentiert. Wichtige Journale, die referierte Beiträge des IEF-3 veröffentlichten, waren das Journal of Power Sources (2005: 6; 2006: 5), Electrochemistry Communications (2005: 3; 2006: 2), Electrochimica Acta (2005: 2, 2006: 2) und das Journal of the Electrochemical Society (2005: 2, 2006: 1). Die wichtigsten Konferenzen mit IEF-3-Beteiligungen waren 2005 das Fuel Cell Seminar in Palm Springs, USA/CA mit 2 Beiträgen und das 3rd European Polymer Electrolyte Fuel Cell Forum in Luzern, Schweiz mit 7 Beiträgen und Solid Oxide Fuel Cells (SOFC IX) in Pennington, USA/NJ mit 3 Beiträgen. 2006 beteiligte sich das IEF-3 mit 10 Beiträgen an dem 7th European Solid Oxide Fuel Cell Forum in Luzern, Schweiz sowie mit 3 Beiträgen an dem 3rd International German H₂ Energy Congress 2006 in Essen. Auf zahlreichen weiteren Fachkonferenzen im In- und Ausland leistete das IEF-3 mit Einzelbeiträgen aus den wissenschaftlichen Fachabteilungen seinen spezifischen Beitrag. Darüber hinaus wurden im Berichtszeitraum 2005 und 2006 5 Doktorarbeiten im FuE-Schwerpunkt DMFC/PEFC und je eine im FuE-Schwerpunkt SOFC und Brenngaserzeugung fertiggestellt.

Institut für Energieforschung – Brennstoffzellen (IEF-3)			
		2005	2006
Publikationen	Referierte Journale ¹⁾	18	20
	Bücher und Journale	5	8
	Tagungsbände	26	33
	Dissertationen	2	4
Technologie-transfer	Laufende Drittmittelprojekte	41	51
	Patentanmeldungen	18	16
	Patenterteilungen	1	0
Ressourcen²⁾	Personal (POF ³⁾ /Drittmittel)	75 (67/8)	77 (64/13)
Erläuterungen	¹⁾ nach ISI-Zitierungindex ²⁾ Angaben in PJ/a ³⁾ POF: Programmorientierte Förderung		

Tab. 6: Kerndaten des IEF-3 für 2005 und 2006

Zur Gewährleistung eines erfolgreichen Technologietransfers beteiligte sich das IEF-3 an zahlreichen FuE-Projekten (2005: 41; 2006: 51), die von der Europäischen Kommission, den Bundesministerien für Wirtschaft (BMWi) sowie für Bildung und Forschung (BMBF) und den

entsprechenden Ministerien des Landes Nordrhein-Westfalen finanziell gefördert oder von der Wirtschaft finanziert wurden. Dabei übernahm das IEF-3 in einigen Projekten auch die Leitung und Koordination. Ein weiterer Baustein zum geordneten Technologietransfer sind die zahlreichen Patentanmeldungen (2005: 18; 2006: 16) und Patenterteilungen (2005: 1) im Berichtszeitraum.

Das IEF-3 verfügt über knapp 100 Mitarbeiter, die auf der einen Seite aus Mitteln der Programmorientierten Förderung (POF) der Helmholtz Gemeinschaft der Forschungseinrichtungen (HGF) und auf der anderen Seite aus Drittmitteln finanziert werden. Ein Teil der IEF-3-Mitarbeiter ist auf der Basis eines Teilzeitvertrages beschäftigt, so dass sich die effektive Personalkapazität in 2005 auf 75 PJ/a und in 2006 auf 77 PJ/a beläuft.

6.4 Gremienarbeiten

Die national wie international anerkannte Kompetenz des IEF-3 auf dem Gebiet der Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnik schlägt sich auch in der Repräsentanz und Mitarbeit einiger IEF-3-Wissenschaftler in nationalen und internationalen Gremien nieder. Als ein herausragender Beitrag des ganzen Instituts kann die von Professor Stolten in der Zeit von 2004 bis 2005 geleitete und koordinierte Arbeit zur Erstellung der Strategic Research Agenda für die Hydrogen and Fuel Cell Technologie Plattform (HFP) der Europäischen Kommission gewertet werden. Darüber hinaus saß Professor Stolten dem Quality Assurance Panel vor, das 2006 den Implementation Plan der HFP prüfte. Ein weiterer Beitrag mit internationaler Strahlkraft ist die Mitwirkung von Professor Stolten am Global Roundtable on Climate Change (GROCC) und als Gutachter des aktuellen IPCC Reports (Intergovernmental Panel on Climate Change). Darüber hinaus arbeiten Professor Stolten und Dr. Dohle in leitenden Positionen der für Brennstoffzellen zuständigen Gremien der International Energy Agency (IEA). Auf nationaler Ebene war Professor Stolten Mitglied der Koordinierungsgruppe des Strategierats Wasserstoff und Brennstoffzellen, vertrat dort den deutschen Forschungsbereich und wirkte bei der Erstellung des Nationalen Entwicklungsplans zum „Entwicklungsprogramm Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie“ mit. Die Gremienarbeiten der IEF-3-Mitarbeiter auf europäischer und nationaler Ebene sind im Folgenden aufgelistet und erläutert.

Kompetenznetzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW

bis 2005, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Leiter des Kompetenznetzwerkes

Arbeitsgemeinschaft Elektrochemischer Forschungseinrichtungen (AGEF e.V.)

seit 2000, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied des Vorstandes

Executive Committee der IEA im Annex „Advanced Fuel Cells“

seit 2000, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Deutscher Delegierter

Arbeitskreise des Kompetenznetzwerkes Brennstoffzelle und Wasserstoff NRW

seit 2002, Dr.-Ing. H. Dohle

Leiter des Arbeitskreises Stackdesign und –Assemblierung

seit 2006, Dr.-Ing. H. Dohle

Mitglied des Arbeitskreises Gesamtsystem

Advisory Council der Hydrogen and Fuel Cell Technology Plattform der EC

seit 2003, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied

Fachausschuß Energieverfahrenstechnik der GVC / VDI-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen

seit 2003, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Stellvertretender Vorsitzender des Fachausschusses „Energieverfahrenstechnik“

Aufsichtsrat der Masterflex AG

seit 2004, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Stellvertretender Aufsichtsratsvorsitzender

BERTA-Arbeitskreis „PEFC“ des BMWi

seit 2004, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied des Arbeitskreises

IEA ANNEX XVI: Collaborative Research on Polymer Electrolyte Fuel Cells

seit 2004, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied

IEA ANNEX XXI: Collaborative Research on Polymer Electrolyte Fuel Cells

seit 2004, Dr.-Ing. H. Dohle

Mitglied

Steering Panel “Strategic Research Agenda” der EC

2004 - 2005, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Vorsitzender des Panels

Joint Technology Initiative der EC

seit 2005, Dr.-Ing. B. Emonts

Mitglied der Arbeitsgruppe

Initiative Qualifizierung - Brennstoffzelle

seit 2005, Dr.-Ing. B. Emonts

Mitglied des Führungskreises

Fachausschuß BREZEL der VDI-Gesellschaft

seit 2005, Prof. L. Blum

Mitglied des Fachausschusses

Global Roundtable on Climate Change der Columbia University, New York

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied

Intergovernmental Panel on Climate Change

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Gutachter des aktuellen IPCC-Reports

Strategierat für Brennstoffzellen und Wasserstoff

seit 2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Mitglied und Vertreter der deutschen Forschungseinrichtungen in der Koordinierungsgruppe

Arbeitskreis “Hochtemperatur PEFC” des Strategierates

2006, Prof. Dr.-Ing. D. Stolten

Vorsitzender des Arbeitskreises

DKE – Normungsarbeitskreis “Portable Brennstoffzellensysteme”

seit 2006, Dipl.-Ing. J. Mergel

Mitglied des Arbeitskreises

6.5 Beiträge zu Messen und Ausstellungen

Das IEF-3 hat sich zum Ziel gesetzt, seine Innovationskraft durch neue Technologiedemonstratoren aus den FuE-Schwerpunkten des Instituts zu belegen. Dazu wird alljährlich eine wichtige Technologiemesse als Präsentationsforum ausgewählt und mit den verifizierten Highlights des Jahres besucht. 2005 konnte das IEF-3 auf der E-world of energy in Essen und auf der HFP Jahrestagung in Brüssel sein erstes Kleinfahrzeug mit kompaktiertem DMFC-Antrieb JuMOVE (siehe Abb. 82) dem interessierten Fachpublikum vorstellen. Daneben wurde ein Brenngaserzeugungsmodul mit Dieselreformer und Shift-Stufen gezeigt. Im Verlauf des Jahres wirkte das IEF-3 an sieben weiteren Messen und Ausstellungen im In- und Ausland mit. Die Einzelheiten können der folgenden Auflistung entnommen werden.



Abb. 82: DMFC Scooter auf der E-world of Energy

2005

E-world of Energy

15.-17.03.2005, Essen

DMFC-Scooter JuMOVE und Dieselreformer mit Shift-Stufen

HFP-Jahrestagung

16.-17.03.2005, Brüssel/Belgien

DMFC-Scooter JuMOVE

Jahrestreffen KNBW NRW

8.-9.04.2005, Düsseldorf

DMFC-Scooter JuMOVE

Hannover Messe

11.-15.04.2005, Hannover

DMFC-Scooter JuMOVE und Dieselreformer samt Shift-Stufen

3rd European PEFC Forum

4.-8.07.2005, Luzern/Schweiz

DMFC-Scooter JuMOVE und Dieselreformer samt Shift-Stufen

Int. Hydrogen Energy Congress & Exhibition

13.-15.07.2005, Istanbul/Türkei

Portables DMFC-System

f-cell 2005

26.-28.09.2005, Stuttgart

DMFC-Scooter und portables DMFC-System

Fuel Cell Seminar 2005

14.-18.11.2005, Palm Springs/CA, USA

Maschinengefertigte MembranElektrodenEinheit (MEA)

Ein Jahr später präsentierte das IEF-3 auf der Hannover Messe 2006 die Weiterentwicklung des Fahrzeugs JuMOVE 2 (siehe Abb. 83). Das überarbeitete Antriebssystem mit neuem Stack zeigte in der folgenden Testphase, dass die Lebensdauer gegenüber dem Vorgängersystem um das Zwanzigfache verbessert werden konnte. Auf dem größten Messestand in der Geschichte der Jülicher Brennstoffzellen-Ausstellungen präsentierten sich in Hannover 2006 alle Bereiche der Jülicher Brennstoffzellenforschung.



Abb. 83: DMFC-Scooter JuMOVE 2 auf der Hannover-Messe 2006: Messestand des FZJ (links) und Präsentation auf dem Gemeinschaftsstand Wasserstoff & Brennstoffzellen (rechts)



Abb. 84: DMFC-Scooter JuMOVE 2 auf dem Zukunftsforum Energie in Essen

Anlässlich des 50-jährigen Jubiläums des Forschungszentrums Jülich führte der Jülicher Energiebereich eine Jubiläumsveranstaltung in der Essener Zeche Zollverein durch, zu der zahlreiche Persönlichkeiten aus den Ministerien, der Industrie und der Forschung eingeladen waren. Dabei wurde neben Exponaten aus allen energierelevanten Forschungsbereichen des Zentrums auch der DMFC-Scooter JuMOVE 2 im Rahmen eines Fahrevents vorgestellt (siehe Abb. 84).

Mit der Beteiligung des IEF-3 an zehn weiteren Messen und Ausstellungen war das Jahr 2006 durch ein hohes Maß an Akquise- und Öffentlichkeitsarbeit gekennzeichnet. Die auf den jeweiligen Veranstaltungen vorgestellten Exponate sind im Folgenden aufgelistet.

2006

E-world of energy and water und 3rd Int. German Hydrogen Energy Congress 2006

14.-16.02.2006, Essen

Maschinengefertigte Gasdiffusionselektrode (GDE)

Hannover Messe

24.-28.04.2006, Hannover

DMFC-Scooter JuMOVE 2, Systemkomponenten zur Umwandlung von Diesel in Wasserstoff, SOFC-Anlagenmodell und Fertigung von SOFC- und DMFC-Komponenten

grenzenlos....die Region Aachen-Eifel

3.-5.05.2006, Düsseldorf

DMFC-Scooter JuMOVE 2

Ideenpark 2006 - Zukunft Technik erleben

20.-28.05.2006, Hannover

DMFC-Scooter JuMOVE, SOFC-Komponenten und Stackmodell

Zukunftsforum Energie

23.05.2006, Essen

DMFC-Scooter JuMOVE 2, SOFC-Komponenten und Stackmodell

Lucerne Fuel Cell Forum

3.-7.07.2006, Luzern/Schweiz

DMFC-Scooter JuMOVE 2, SOFC-Anlagenmodell und Fertigung von SOFC- und DMFC-Komponenten

60 Jahre NRW

26.-27.08.2006, Düsseldorf

DMFC-Scooter JuMOVE und JuMOVE 2

Tag der Neugier

10.09.2006, Jülich

Arbeitsergebnisse und Einrichtungen der Jülicher Brennstoffzellenforschung und Technologieentwicklung

FVS-Jahrestagung 2006

21.-22.09.2006, Berlin

Multimediales Lernprogramm „Brennstoffzellen“

3rd General Assembly and Exhibition

4.-6.10.2006, Brüssel/Belgien

DMFC-Scooter JuMOVE 2, Fertigung von SOFC- und DMFC-Komponenten

H₂Expo 2006

25.-26.10.2006, Hamburg

Systemkomponenten zur Umwandlung von Diesel in Wasserstoff

Aachener Energietage

26.-29.10.2006, Aachen

DMFC-Scooter JuMOVE 2

6.6 Anfahrsbeschreibung

6.6.1 Mit dem PKW

Aus Richtung Köln kommend über die Autobahn A 4 (Köln - Aachen) bis Abfahrt Düren, dort rechts abbiegen in Richtung Jülich (B 56), nach etwa 10 km rechts in die L 253 abbiegen, der Beschilderung zum Forschungszentrum folgen.

Aus Richtung Aachen kommend über die Autobahn A 44 (Aachen - Düsseldorf) bis Abfahrt Jülich-West, am ersten Kreisverkehr links in Richtung Jülich, am zweiten Kreisverkehr rechts abbiegen in Richtung Düren (B 56); nach ca. 5 km links in die L 253 einbiegen, der Beschilderung "Forschungszentrum" folgen.

Vom Flughafen Düsseldorf die Autobahn A 52 (Richtung Düsseldorf/Mönchengladbach), dann die A 57 (Richtung Köln) bis Neuss-West, weiter auf der A 46 (Richtung Jüchen/Grevenbroich), dann A 44 (Richtung Aachen). Weiter wie "aus Richtung Düsseldorf kommend".

Aus Richtung Düsseldorf über die Autobahn A 44 (Düsseldorf - Aachen) kommend gibt es zwei Möglichkeiten:

1. (kürzere Strecke mit Stadtverkehr) bis Abfahrt Jülich-Ost, rechts abbiegen, auf der B55n ca. 500 m rechts abbiegen in Richtung Jülich, nach 200 m vor den Sendeanlagen links abbiegen, weiter bis zum Kreisverkehr "Merscher Höhe", dort links abbiegen, vorbei am Solar-Campus der Fachhochschule, immer geradeaus entlang der Brunnenstraße, Kreuzung Römerstraße überqueren, weiter auf der Wiesenstraße, hinter dem Kreisverkehr und dem Wohnwagenhändler links abbiegen bis zum Forschungszentrum (beschildert).
2. (längere Strecke, aber zügigere Verkehrsführung) bis Abfahrt Jülich-West, am ersten Kreisverkehr links in Richtung Jülich, am zweiten Kreisverkehr rechts abbiegen in Richtung Düren (B 56); nach ca. 5 km links in die L 253 einbiegen, der Beschilderung "Forschungszentrum" folgen.

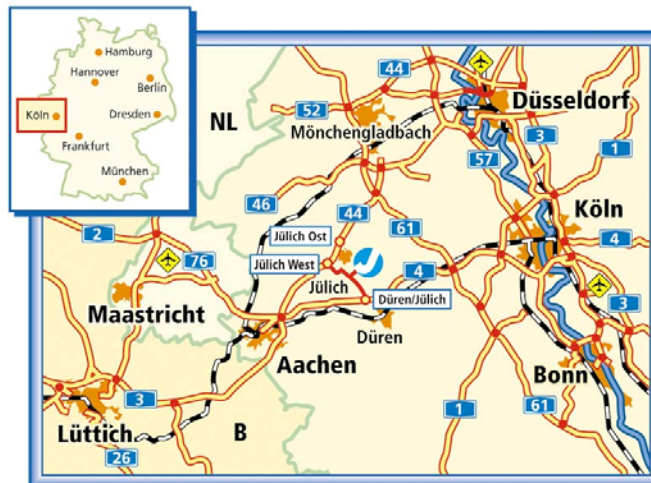


Abb. 85: Anfahrplan Euregio Rheinland

Navigation: In Ihr Navigationssystem geben Sie bitte als Ziel "Wilhelm-Johnen-Straße" ein. Von dort sind es nur wenige hundert Meter zum Haupteingang; bitte beachten Sie die Beschilderung. Das Forschungszentrum selbst ist nicht Bestandteil des öffentlichen Straßennetzes und wird von Navigationssystemen daher nicht erkannt.

6.6.2 Mit dem Flugzeug

Flughafen Köln/Bonn: Vom Bahnhof am Flughafen entweder zum Hauptbahnhof Köln mit der S13, von dort mit dem Regional-Express zum Bahnhof Düren oder zum Bahnhof Köln-Ehrenfeld mit dem Regional-Express und von dort mit der S12 zum Bahnhof Düren. Von Düren weiter: siehe "Mit der Bahn"

Flughafen Düsseldorf: Vom Bahnhof am Flughafen zum Hauptbahnhof Köln und weiter zum Bahnhof Düren. Manche Züge fahren direkt durch, bei anderen muss man am Hauptbahnhof Köln umsteigen. Von Düren weiter: siehe "Mit der Bahn"

6.6.3 Mit der Bahn

Bundesbahn von Aachen oder Köln kommend bis Bahnhof Düren, von dort mit der Dürener Kreisbahn ("Rurtalbahn") bis Station "Forschungszentrum". Von dort rechts gehen, dann sind es etwa 20 Minuten zu Fuß zum Haupteingang des Forschungszentrums.

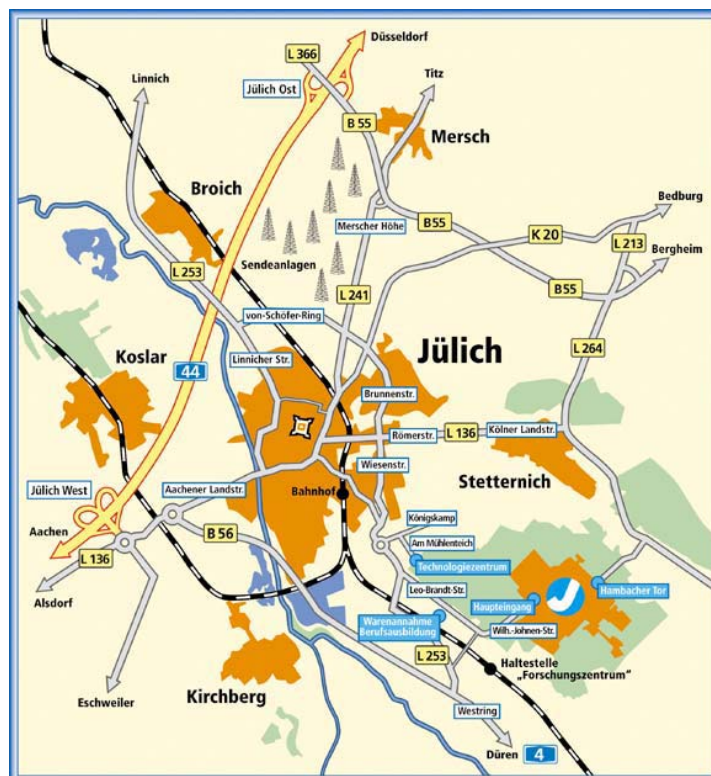


Abb. 86: Lageplan Forschungszentrum Jülich

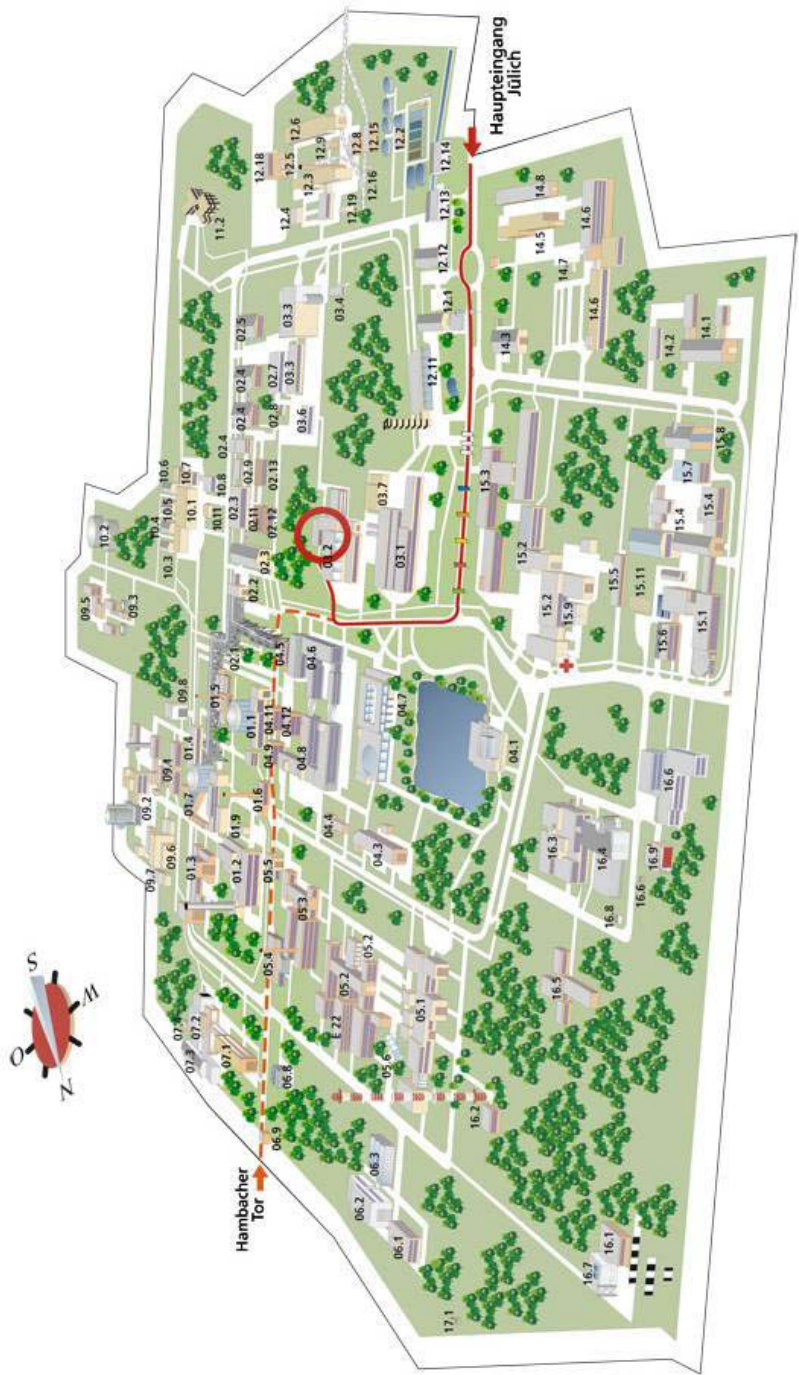


Abb. 87: Lageplan Institute für Energieforschung - Brennstoffzellen (IEF-3), Helmholtz-Ring H8, Geb. 03.2

6.7 Abkürzungsverzeichnis

AFL	Anodenfunktionsschicht (engl.: Anode Functional Layer)
AK HT-PEFC	Arbeitskreis Hochtemperatur Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
APROS	Fortschrittlicher Prozesssimulator (engl.: Advanced Process Simulator)
APU	Bordstromversorgunseinheit (engl.: Auxiliary Power Unit)
ASR	Flächenspezifischer Widerstand (engl.: Area Specific Resistance)
ATR	Autotherme Reformierung
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Stephan Brunauer sowie Emmett und Edward Teller
Bfe	Bundestechnologiezentrum für Elektro- und Informationstechnik e.V.
BGS	Brenngaserzeugung und Systeme
BIBB	Bundesinstitut für Berufsbildung
BiP	Bipolarplatte
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMW	Bayrische Motorenwerke
BMWi	Bundesministerium für Wirtschaft
BSE	Rückstreuielektronen (engl.: Back-Scattered Electron)
BTL	Biomasse zu Flüssigkraftstoffen (engl.: Biomass-to-Liquid)
BZ	Brennstoffzelle
BZ-BNW	Brennstoffzellen-Bildungsnetzwerk
BZ & H ₂	Brennstoffzellen und Wasserstoff
CE	Certification Europe
CFD	Computational Fluid Dynamics
CGO	Cer-Gadoliniumoxid: Ce _{0,8} Gd _{0,2} O _{2-δ}
CH	Kohlenstoff-Wasserstoff
CNC	Computerprogrammierte Steuerung (engl.: Computerized Numerical Control)
CS	gesinterte Zellen mit Zähl-Buchstabe C
DC	Gleichstrom (engl.: Direct Current)
DGB	Deutscher Gewerkschaftsbund
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (engl.: Direct Methanol Fuel Cell)
DMHFC	Direktmethanol-Wasserstoff-Zelle
DSC	Differenzthermoanalysator (engl.: Differential Scanning Calorimeter)
ECAB	Elektrochemischer Nachbrenner (engl.: Electrochemical Afterburner)
EDX	Energiedispersive Röntgenmikroanalyse
ECE	Modell-Bezeichnung für Horizontal-Kommissionier der Firma Jungheinrich
EL	Extra Leicht
EWH	Elektrochemie / Hochtemperatur
EWN	Elektrochemie / Niedertemperatur
FH	Fachhochschule
FhG-ISI	Fraunhofer Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung

FLUENT	Firmenname und Finite-Volumen-Programmsystem zur Lösung von strömungsmechanischen Problemen
FPB	Forschungsgruppe Praxisnahe Berufsbildung
FuE	Forschung und Entwicklung
FUMATech	Firmenname (Funktionelle Membranen und Anlagentechnologie)
FVS	Forschungsverbund Sonnenenergie
FZJ	Forschungszentrum Jülich
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrometer
GDE	Gasdiffusionselektroden
GenFC	Allgemeine Brennstoffzellen-Modellierungsumgebung (engl.: Generic Fuel Cell Modelling Environment)
GROCC	Global Roundtable on Climate Change
HFP	Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform
HGF	Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren
HPI	Heinz-Piest-Institut für Handwerkstechnik
HT-PEFC	Hochtemperatur Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle
HYBERT	Hydrogen und Brennstoffzellen Expertenrat
IBZ	Initiative Brennstoffzelle
ICP-OES	Emissionsspektrometrie (engl.: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
IEA	International Energy Agency
IEF-1	Institut für Energieforschung – Werkstoffsynthese und Herstellverfahren
IEF-2	Institut für Energieforschung – Werkstoffstruktur und Eigenschaften
IEF-3	Institut für Energieforschung - Brennstoffzellen
IGCC	Gas- und Dampfkraftwerksprozess (engl.: Integrated Gasification Combined Cycle)
IHK	Industrie- und Handelskammer
IQ-BZ	Initiative Qualifizierung Brennstoffzelle
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
IPHE	International Partnership for the Hydrogen Economy
i.PU	in Personalunion
IR	Infrarot
ISEA	Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe
ISI	Zitationsdatenbank von Thomson ISI (Institut of Scientific Information)
JET A1	Leichtöl
JuMOVE	Juelich Methanol Operated Vehicle
KNBW-NRW	Kompetenznetzwerk Brennstoffzelle und Wasserstoff Nordrhein-Westfalen
KIER	Korea Institute of Energy Research
KOSTEX	Kostenberechnungsprogramm
KRAKE	Bewertungsprogramm für Energieumwandlungsketten
KvK	Kamer van Koophandel Maastricht
LBSt	Ludwig-Bölkow-Systemtechnik
LPG	Flüssiggas (engl.: Liquified Petroleum Gas)
LSCF	Lanthan-Strontium-Cobalt-Eisenoxid: $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.40}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-5}$

LSM	Lanthan-Strontium-Manganoxid: $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$
LuVo	Luftvorwärmer
MATLAB	Programmiersprache für technische Berechnungen
MCFC	Molton Carbonate Fuel Cell
ME	Management Engineers
MEA	Membrane Electrolyte Assembly
MWA	Ministerium für Wirtschaft und Arbeit
NTBZ	Niedertemperatur-Brennstoffzelle
OH	Sauerstoff-Wasserstoff
ORMS	Ohmic Resistance from Long Term Measurements
OP	Flüssigphase
OXYMEM	Projekt zur Entwicklung keramischer Membranen für die Reinstgas- erzeugung und selektive katalytische Oxidation mit Membran- reaktoren
PBZ	Projekt Brennstoffzelle
PCG	Physikalisch-Chemische Grundlagen
PE	Polymerelektrolyt
PEFC	Polymer Electrolyte Fuel Cell
PEMEAS	Firmenname
PID	Regler mit proportionalem, integrierendem und differenzierendem Übertragungsverhalten
POF	Programmierorientierte Förderung
POX	Partielle Oxidation
PRO/II	Werkzeug zur stationären Modellierung
PROX	Präferentielle Oxidation
PTFE	Polytetrafluorethylen
RAG	Firmenname
RECTISOL	Verfahren der Linde AG zur Abtrennung von CO_2 und Schwefelver- bindungen aus Gasströmen
REM	Rasterelektronenmikroskop
RME	Raps-Methyl-Ester
ROZ	Richt-Oktan-Zahl
SIMBA	Programm zur Verfahrensbewertung
Simulink	Software zur Modellierung von Systemen
SNG	Substituiertes Erdgas (engl.: Substitute Natural Gas)
SOFC	Festoxid-Brennstoffzelle (engl.: Solid Oxide Fuel Cell)
SPS	Speicherprogrammierbare Steuerung
SRA	Strategic Research Agenda
STE	Systemforschung und Technologische Entwicklung
TGA	Thermogravimetrie-Analysator
THT	Tetrahydrothiophen
TOC	Gesamter Organischer Kohlenstoff (engl.: Total Organic Carbon)
VBZ	Verfahrenstechnik Brennstoffzelle
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VTT	Technisches Forschungszentrum von Finnland
WBzU	Weiterbildungszentrum Brennstoffzelle Ulm e.V.
WGS	Wassergas-Shift-Reaktion

WP	wässrige Phase
XRD	Röntgenbeugungsanalyse (engl.: X-Ray Defraction)
XPS	Photoelektronenspektroskopie (engl.: X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
YSZ	Yttrium-stabilisiertes Zirkonium
ZAT	Zentralabteilung Technologie
ZAT-MF	Zentralabteilung Technologie – Mechanische Fertigung
ZCH	Zentralabteilung für Chemische Analysen

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 Congresszentrum 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 10th 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 10th 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 μ 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 Bezugs-elektrode 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-Brennstoffzellenstapeln**
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



1 kW DMFC Brennstoffzellensystem für einen Horizontal-Kommissionierer. Durch Wegfall von Batteriewechsel und langen Ladezeiten ergeben sich technische und wirtschaftliche Vorteile gegenüber konventionellen Batteriesystemen.



20 kW SOFC-Demonstrationsanlage, bestehend aus vier 5 kW Stacks, die elektrisch parallel geschaltet werden. Die Anlage wird mit Erdgas betrieben und soll einen elektrischen Nettowirkungsgrad von über 40 % erreichen.



Brenngaserzeugungsteil eines HT-PE-Brennstoffzellensystems enthält einen autothermen Reformer zur Wasserstofferzeugung und einen Wasser-Gas-Shift Reaktor zur Verringerung der CO-Konzentration im 5 kW_e-Maßstab. Der katalytische Brenner wird durch einen Wasser-Verdampfer simuliert.

