

FESTOXIDBRENNSTOFFZELLEN ALS ZUKUNFTSTRÄCHTIGE, UMWELTFREUNDLICHE UND DEZENTRALE ENERGIETECHNOLOGIE FÜR DIE EMISSIONSREDUKTION UND EFFIZIENZSTEIGERUNG

Vanja SUBOTIĆ(*)¹, Christoph SCHLUCKNER¹, Hartmuth SCHROETTNER²,
Univ.-Prof. Dr. Christoph HOCHENAUER¹

¹ Institut für Wärmetechnik/Technische Universität Graz, Inffeldgasse 25b, 8010 Graz, Österreich, +433168737319, Faxnummer +433168737305, vanja.subotic@tugraz.at, www.iwt.tugraz.at

² Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik/Technische Universität Graz, Steyrergasse 17, 8010 Graz, Österreich, +43 316 873-8320, +43 316 811 596, office@felmi-zfe.at, www.felmi-zfe.at

Kurzfassung: Hochtemperatur-Brennstoffzellen, sogenannte Festoxidbrennstoffzellen (engl. „Solid Oxide Fuel Cells“, SOFCs), stellen eine sehr attraktive innovative Technologie für die umweltschonende Energieerzeugung durch direkte Umwandlung chemischer Energie des gasförmigen Brennstoffs in elektrische Energie ohne verlustbehaftete Umwandlungsschritte. Hohe Betriebstemperaturen (600°C-1000°C) und sehr gute katalytische Eigenschaften der porösen Anode ermöglichen eine hohe Brennstoffflexibilität und eine interne Reformierung von Kohlenwasserstoffen, die gleichzeitig SOFCs zu den effizientesten aller Brennstoffzellen zuordnen. Zusätzlich zur Stromproduktion ist ebenso die Nutzung der Abwärme für Heizzwecke und Warmwasserbereitung in Ein- und Mehrfamilienhäusern sowie für industrielle Prozesse möglich. Die hocheffiziente Abwärmeausnutzung verbessert dabei den Gesamtwirkungsgrad eines SOFC-Systems deutlich und ermöglicht die Anwendung sowohl in kleinen als auch in großen Erzeugungssystemen.

Keywords: Festoxidbrennstoffzelle, Emissionsreduktion, Effizienzsteigerung, Kohlenstoffablagerungen und Regeneration

1 Einleitung

Der Großteil der elektrischen und thermischen Energien, die einen unvermeidbaren Teil unseres Lebens darstellen, werden aus fossilen Energieträgern gewonnen. Die Ausbeutung dieser Energiequellen verursacht aber den sogenannten anthropogenen Treibhauseffekt und sie trägt daher zum Klimawandel bei. Seit Beginn der industriellen Revolution stieg die Konzentration von primären Treibhausgasen wie CO₂ um 30%, CH₄ um 143% und N₂O um 14% [1]. Die Deckung des stetig steigenden Energiebedarfs könnte auf eine umweltfreundlichere Weise durch die Verwendung von erneuerbaren Energien sichergestellt

werden. Die Integration von volatilen erneuerbaren Energiequellen in das Energiesystem erfordert aber entsprechende Energiespeichersysteme. Der Weg von der Primärenergiequelle bis zur Endenergie ist auch für diesen Fall durch eine Reihe von verschiedenen Verlusten im Zuge der Energieumwandlung behaftet, die zu einer starken Reduktion der Gesamteffizienz führen. Die Energieversorgung, mit dem Ziel den Primärenergieverbrauch sowie die Umweltbelastung zu reduzieren, erfordert jedoch neue und innovative Wege zur umweltfreundlichen und hocheffizienten Energieerzeugung.

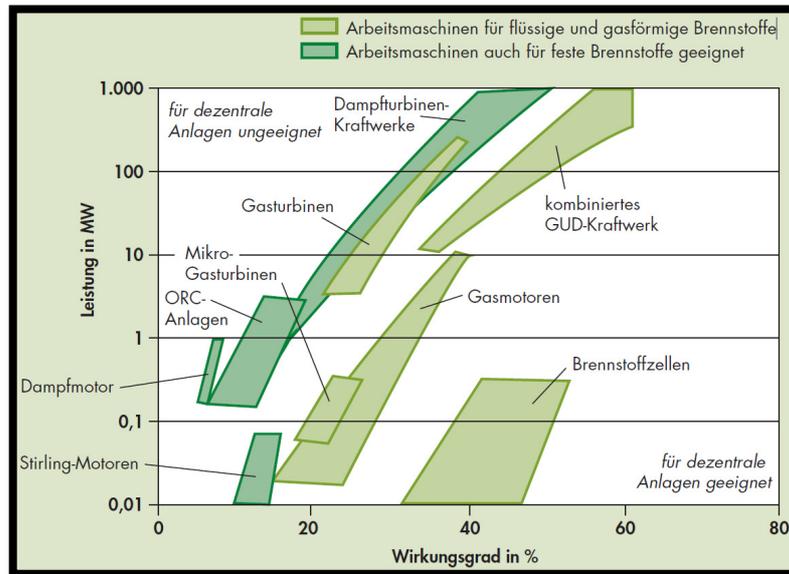


Abbildung 1: Effizienzvergleich für verschiedene Stromerzeugungssysteme [6].

Konventionelle Kraft-Wärme-Prozesse erfordern hingegen jedoch mehrere verlustbehaftete Schritte wodurch der Gesamtwirkungsgrad zur Gewinnung von elektrischer Energie beschränkt wird. Herkömmliche Technologien wie Gasturbinen weisen einen geringen elektrischen Wirkungsgrad aufgrund des mehrstufigen Umwandlungsprozesses insbesondere im Teillastbetrieb auf, wohingegen Brennstoffzellen vom Teillastbetrieb bis zum Hochlastbetrieb durchgehend eine hohe elektrische Effizienz vorweisen können. [2] In Kombination mit Abwärmeausnutzung steigt die Gesamteffizienz sogar auf ca. 60%. Zurzeit wird die schon reife Gasturbinentechnologie noch gegenüber Brennstoffzellen aufgrund der geringeren Installations- und Wartungskosten bevorzugt. In naher Zukunft, insbesondere wenn eine genauere Betrachtung der Emissionen bei der Anlagenauslegung in Betracht gezogen wird, werden jedoch die Brennstoffzellen die Gasturbinen ersetzen, insbesondere wenn zusätzlich eine hohe Teillasteffizienz gefordert wird.

Schon vor fast 150 Jahren schrieb Jules Verne in seinem Werk „Die geheimnisvolle Insel“ über die Brennstoffzelle das Folgende: „Das Wasser ist die Kohle der Zukunft. Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist. Die so zerlegten Elemente des Wassers, Wasserstoff und Sauerstoff, werden auf unabsehbare Zeit hinaus die Energieversorgung der Erde sichern.“ Dies zeigt, dass schon damals über umweltbewusste Technologien zur Energiegewinnung nachgedacht wurde.

1.1 Festoxidbrennstoffzellen als vielversprechende innovative Energieerzeugungstechnologie

Festoxidbrennstoffzellen repräsentieren eine vielversprechende Technologie zur dezentralen Deckung der Grundlast in Form von Mikro-KWKs, oder für die mobile Anwendung als Hilfsantriebssystem (englisch: Auxiliary Power Unit oder APU) in der Fahrzeugindustrie. Der Wirkungsgrad ist für Brennstoffzellensysteme unabhängig von der Anlagengröße, da diese Systeme nicht Carnot-beschränkt sind. Zusätzlich bieten SOFCs ebenfalls große Flexibilität im Bereich des zu verwendenden Brennstoffs. Werden sie mit fossilen Brennstoffen betrieben weisen sie eine höhere Effizienz als konventionelle Systeme (zum Beispiel Verbrennungskraftmaschinen oder Kraft-Wärme-Kopplungs-Anlagen) auf, wodurch die Emissionen von Treibhausgasen reduziert werden bzw. keine Stickoxide ausgestoßen werden. Bei direktem Betrieb mit Wasserstoff, welcher umweltfreundlich aus erneuerbaren Energien gewonnen werden kann, entstehen keinerlei Belastungen für die Umwelt. [2-5] Nach den Daten der VGB Powertech [6] betragen die gesamten CO₂-Emissionen für das Jahr 2010 im EU-Raum 3.659 Mrd. t, bzw. 7,29 t pro Einwohner. Im Vergleich der Gesamtemmission mit dem Jahr 2005 bedeutet das eine Reduktion von 8%. Demgegenüber stiegen die energiebezogenen CO₂-Emissionen beispielsweise in Indien um 28%, in China um 19% und weltweit insgesamt um sogar 11%. Der Einsatz von SOFC Zellen könnte einen rasanten Schritt auf dem Weg zur signifikanten Emissionsreduktion oder sogar emissionsfreien Energieerzeugung leisten.

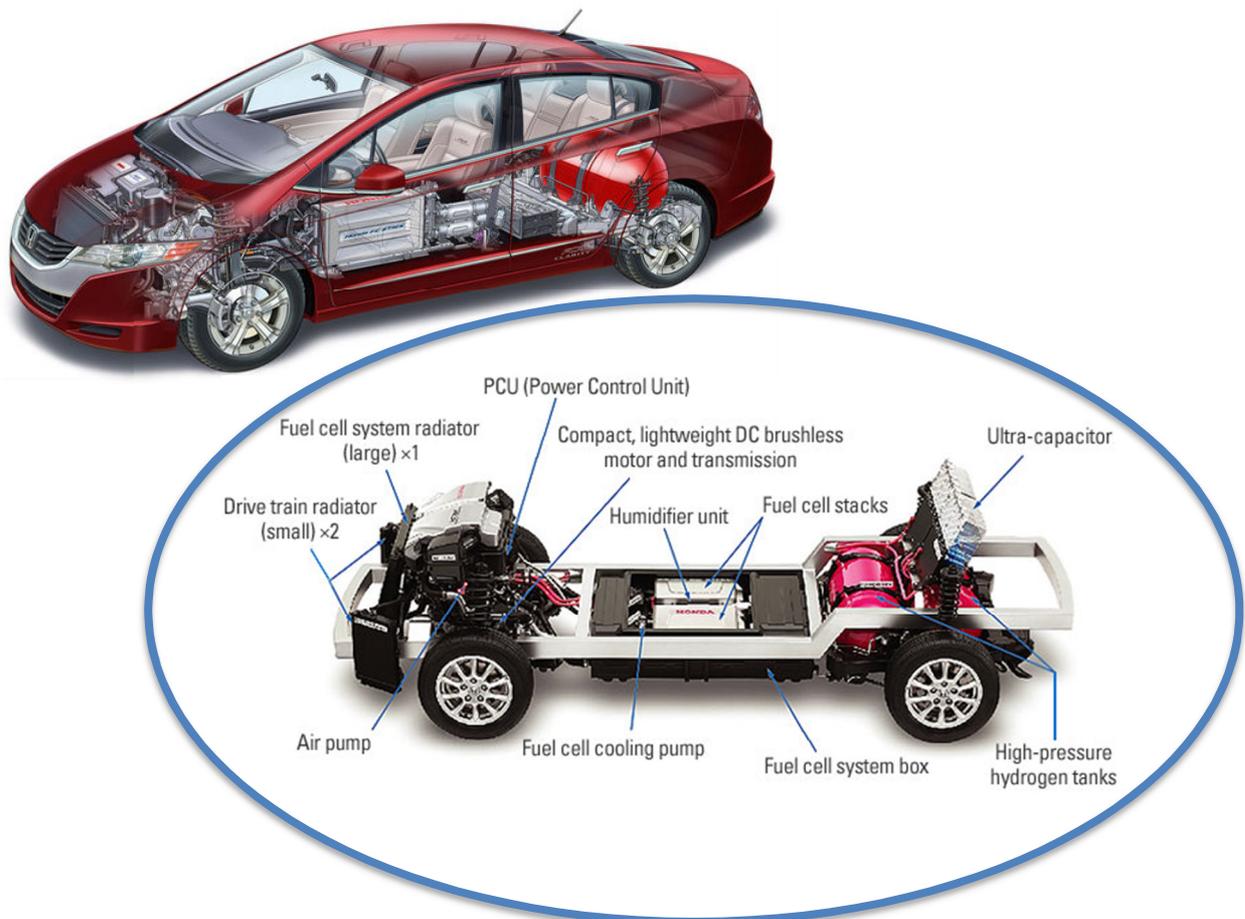


Abbildung 2: Honda – Brennstoffzellenbetriebenes Fahrzeug [7].

Brennstoffzellentechnologie ermöglicht ebenfalls eine On-Board-Stromerzeugung in Fahrzeugen, insbesondere zur Bereitstellung elektrischer Energie bei Stillstand des Fahrzeugs. Beispiele für Einsatzmöglichkeiten bieten Wohnwagen, LKW oder auch als Startsystem für eigenstartfähige Segelflugzeuge. Ein SOFC-basiertes Hilfsantriebssystem verbessert die Effizienz der Stromerzeugung während der Fahrt und stellt eine Reserve im Notfall dar. Wie schon erwähnt, die hohe Brennstoffflexibilität begünstigt den Betrieb mit konventionellen Brennstoffen wie Dieselreformat oder anderen kohlenstoffhaltigen Gasen, da eine ideale Gasreinheit nicht erforderlich ist. Der ideale APU Einheit beträgt 500 kWel bis zu mehreren 10 kWel für Straßenfahrzeuge und sogar mehrere hundert kWel für Flugzeuge und Schiffe. In Abbildung 2 wurde ein Brennstoffzellensystem in ein Passagierfahrzeug integriert. Zusätzlich zur Reduktion der lokalen CO₂-Emissionen und des Kraftstoffverbrauchs ist ein vibrationsfreier Betrieb ohne Lärmbelastigung der Umgebung ein weiterer Vorteil des SOFC-Systems. [6]

Neben der mobilen Anwendung, spielen SOFCs eine besonders wichtige Rolle im stationären Bereich. Wie bekannt, kann Elektrizität über lange Strecken mit wenig Verlustleistung transportiert werden, was jedoch nicht für den Wärmetransport gilt. Kraftwerke sollten in diesem Sinne in der Nähe der Endverbraucher positioniert werden, wodurch durch die Dezentralisierung eine Verbesserung der Gesamteffizienz erreicht werden kann. Konventionelle Kraftwerke erreichen wie vorhin erwähnt für kleine Leistungen nur eine verminderte Effizienz. Diese Beschränkung gilt nicht für die Brennstoffzellensysteme, was deren Einsatz für solche Fälle als noch attraktiver gestaltet. Dabei vertreten große SOFC Kraftwerke eine saubere Energiebereitstellung. Für eine Dimensionierung im Multi-Megawatt-Maßstab können konventionelle Technologien in Brennstoffzellen-Kraftwerke integriert werden, um noch höhere elektrische Wirkungsgrade zu erreichen.

1.1.1 Funktionsprinzip einer Festoxidbrennstoffzelle

Eine SOFC-Zelle besteht aus zwei Elektroden – Anode und Kathode – und einem oxidkeramischen gasdichten Festelektrolyt. Der keramische Elektrolyt, meistens gefertigt als Yttrium-stabilisiertes Zirkonoxid (YSZ), wird erst bei Temperaturen über 500°C zum Sauerstoffionenleiter. Der Elektrolyt trennt die gasdurchlässigen stromleitenden Elektroden, Anode und Kathode, auf welchen die Oxidations- und Reduktionsreaktionen ablaufen. Auf der Luft- oder Kathodenseite werden Sauerstoffmoleküle mittels Elektronen zu O²⁻ Ionen reduziert, die weiter durch den für diese Ionen durchlässigen Elektrolyt zur Brennstoffelektrode oder Anode transportiert werden. Die Oxidation des Brennstoffs läuft auf der Anodenseite ab. Als Werkstoff für die Kathode werden poröse Materialien mit Perowskitstruktur wie zB. Lanthan-Strontium-Manganat (La_{1-x}Sr_xMnO₃, LSM) oder Lanthan-Strontium-Kobalt-Ferrit (La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO₃, LSCF) verwendet. Die Anode ist meist aus Cermet gefertigt, welches sich aus Nickel und Yttrium-stabilisiertem Zirkonoxid zusammensetzt, wobei das Nickel als Katalysator für die Anodenreaktion fungiert. Festoxidbrennstoffzellen werden als Hochtemperaturbrennstoffzellen bei Temperaturen zwischen 600°C und 1000°C betrieben. [8,9]

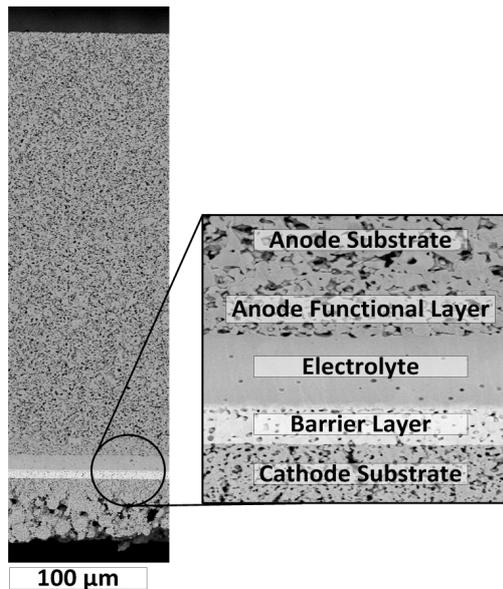


Abbildung 3: REM-Aufnahme einer Festoxidbrennstoffzelle [5].

Aufgrund der thermodynamischen Grenzen erreicht eine Brennstoffzelle eine maximale Leerlaufspannung von ungefähr 1,23 V; bei der charakteristischen Betriebsspannung von 0,7 V können Ströme von bis ca. 80 A erzielt werden. So zeichnen sich Festoxidbrennstoffzellen durch sehr hohe Leistungsdichten aus. Um für technische Anwendungen ausreichend hohe Spannungen zu erzielen, werden mehrere Einzelzellen in Stapeln oder sogenannten Stacks zusammengeschaltet.

Die Mikrostruktur einer Festoxidbrennstoffzelle aufgenommen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) ist in Abbildung 3 zu sehen. Einzelne Schichten, welche die Gesamtfunktion und Stabilität sichern, sind zu unterscheiden.

2 Aktuelle Forschung am Institut für Wärmetechnik

Am Institut für Wärmetechnik widmen sich viele Mitarbeiter in verschiedenen Projekten der Erforschung von Festoxidbrennstoffzellen. Die Brennstoffzellen werden experimentell und numerisch untersucht. Die experimentellen Untersuchungen umfassen das Testen von unterschiedlichen Festoxidbrennstoffzellentypen – anodengestützte, elektrolytgestützte und metallgestützte Zellen. Dabei werden sowohl Einzelzellen als auch Zellstapeln betrieben. In numerischen Simulationen werden die strömungstechnischen sowie chemischen und elektrochemischen Vorgänge innerhalb einer Zelle beschrieben, mit dem Ziel sie dadurch besser verstehen zu können.

Dabei ist es wichtig auch die Größe und die Form der experimentell untersuchten und numerisch simulierten Zellen zu nennen. Am IWT werden großflächige planare Einzelzellen mit einer chemisch aktiven Fläche von 81 cm² untersucht, welche im Vergleich mit Zellen welche eine kleinere chemisch aktive Fläche besitzen, auf Grund der höheren erreichbaren Leistungsdichte industriell verwertbar sind und dadurch von Bedeutung für die kommerzielle Nutzung in APUs sind.

2.1 Experimentelle Untersuchung von Festoxidbrennstoffzellen

Um genaue Aussagen über die Zelleigenschaften und ablaufenden Prozessen machen zu können, werden Einzelzellen in speziell dafür ausgelegten Versuchsständen untersucht (siehe Abbildung 4). Am Institut für Wärmetechnik werden sowohl Einzelzellen verschiedener Typen – elektrolytgestützte, anodengestützte oder metallgestützte Zellen – als auch Stacks analysiert. Zum Zweck der detaillierten Charakterisierung werden verschiedene Methoden, wie Messung von Polarisationskurven, elektrochemische Impedanzspektroskopie, Temperatur-, Druck- und Feuchtemessung, Gas- sowie Post-Mortem REM- und EDX-Analysen eingesetzt.

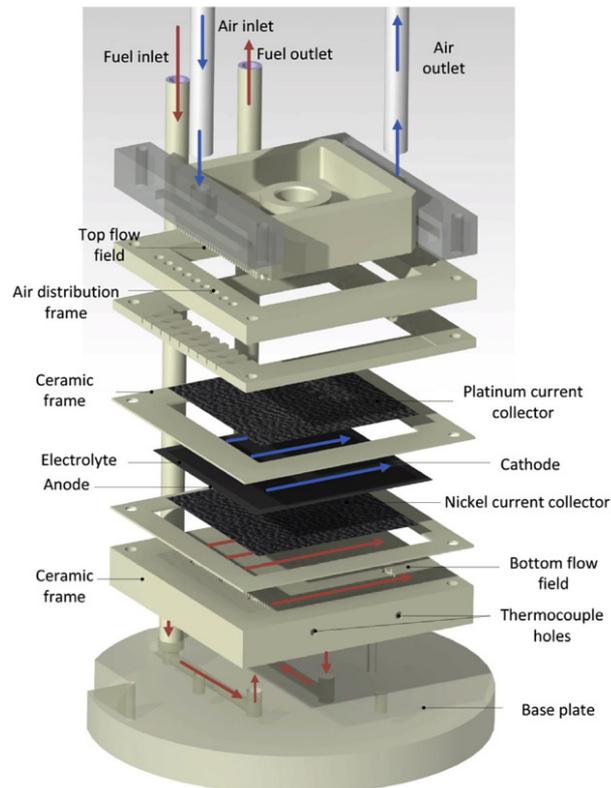


Abbildung 4: Keramisches Zellgehäuse für die Untersuchung von Einzelzellen [11].

Durch die entsprechende Zellcharakterisierung können sowohl die elektrochemischen Eigenschaften aber auch die durch den Betrieb auftretende Schädigungsprozesse wie z.B. Kohlenstoffablagerungen exakt nachvollzogen werden. [10]

2.2 Kohlenstoffablagerungen

Um einen einfachen Zugang von SOFCs als Hilfsantriebssystem in die Automobilindustrie zu ermöglichen, ist die Möglichkeit des Betriebs mit konventionellen Brennstoffen äußerst wichtig. Bei Verwendung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen, wie Biogas oder Dieselreformat, kann es aber an der brenngasseitigen Elektrode (Anode) der Zelle unter bestimmten Bedingungen zur Bildung von Kohlenstoffablagerungen kommen, welche eine Verschlechterung der Zelleistung zur Folge haben und je nach Ausmaß der Ablagerungen zu einer Verkürzung der Lebensdauer bis hin zur vollständigen irreversiblen Zerstörung der Zelle führen können. Diese zellschädigende Wirkung ist stark vom verwendeten Anodentyp bzw. dem Katalysatortyp abhängig. Aufgrund der sehr guten katalytischen Eigenschaften sowie der guten elektrischen Leitfähigkeit von Nickel, zählt die Ni-YSZ basierte Anodenstruktur zu den meist verwendeten brennstoffseitigen Elektroden. Diese zeigt jedoch eine starke Tendenz zur Kohlenstoffablagerung bei Verwendung von kohlenstoffhaltigen Brennstoffen [11]. Der abgelagerte Kohlenstoff belegt die aktive Katalysatorfläche und blockiert dadurch die Gaswege der porösen Anodenstruktur. Aufgrund der Verstopfung der aktiven Fläche kommt es zur Spannungsdegradation, wie es in Abbildung 5 dargestellt ist. Im Hochlastbereich spielt dieses Phänomen eine besonders wichtige Rolle wodurch es zur signifikanten Degradation der Zelleistung kommt.

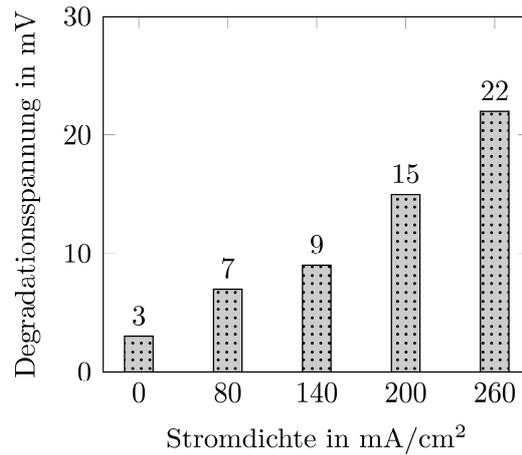


Abbildung 5: Spannungsdegradation verursacht durch die Kohlenstoffablagerungen [12].

Die Kohlenstoffablagerungen auf der Anodenoberfläche können ebenfalls mittels Post-Mortem Analyse detektiert werden. Um eine genaue Verteilung der Kohlenstoffpartikel über die ganze Anodenfläche zu erhalten, kann EDX - Mapping angewendet werden. Abbildung 6 zeigt, wie die Bedeckung der Oberfläche mit der Methankonzentration im Brennstoff zusammenhängt. Nach dem Betrieb mit einem Gasmischung, das 2,5 vol% von Methan enthält, bildete sich Kohlenstoff nur in einer dünnen Schicht, die einen Teil der Anodenoberfläche bedeckte (Abbildung auf der linken Seite). Das EDX - Mapping zeigt, dass Nickel, Yttrium und Zirkonium-Partikel gleichmäßig mit Kohlenstoff abgedeckt sind. Erhöht man den Volumenanteil von Methan auf bis zu 20 vol%, kommt es zu deutlichen Änderungen in der Anodenmikrostruktur. Die Abbildung rechts zeigt massive Kohlenstoffablagerungen, die nicht nur die Anodenoberfläche bedecken und dabei die katalytisch aktive Nickeloberfläche reduzieren, sondern auch Gasporen blockieren.

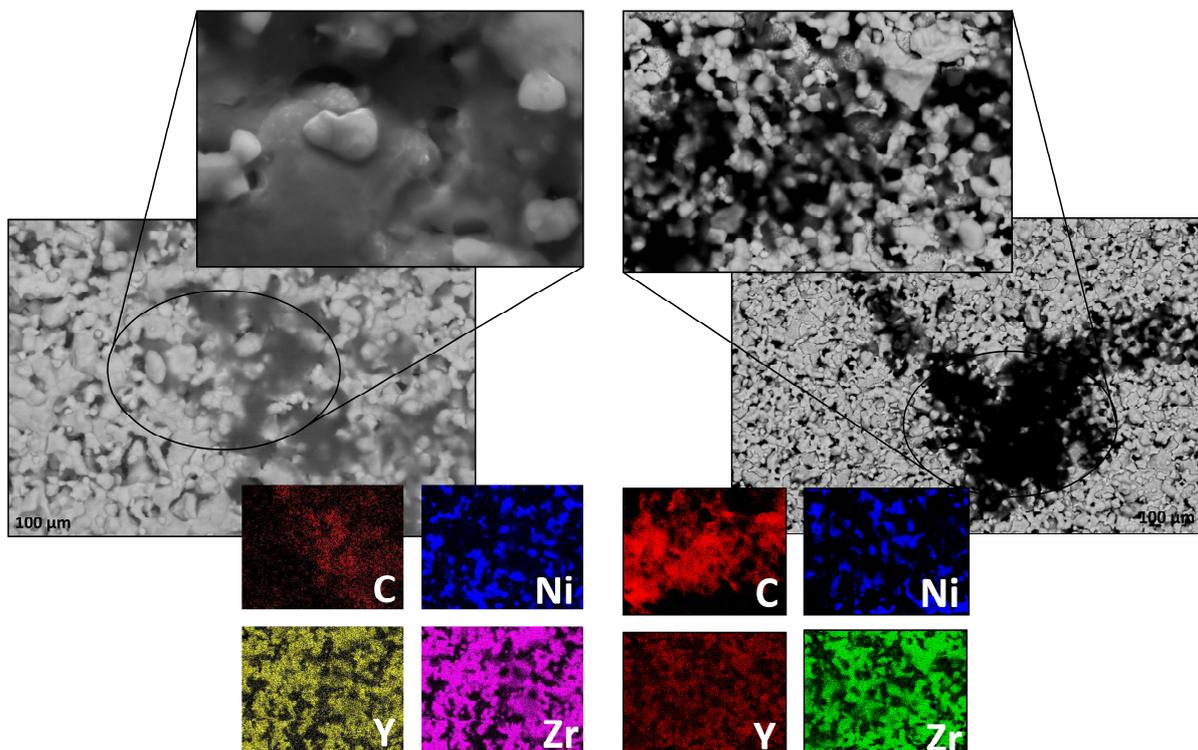


Abbildung 6: REM-Analyse nach verschiedenen Kohlenstoffablagerungsversuchen [5].

2.3 Regenerationsstrategien

Um die auf Festoxidbrennstoffzellen basierten Systeme konkurrenzfähig zu machen und die breite Nutzung zu ermöglichen, werden Kohlenstoffbildungsmechanismen, unterschiedliche Verfahren zur Entfernung dieser Ablagerungen, sowie Strategien zur Vermeidung der Kohlenstoffbildung untersucht. Ist die Entstehung von Ablagerungen am Katalysator, bzw. der Anode unvermeidlich, besteht die Möglichkeit der Zellregeneration. Darunter versteht man den Vorgang zur Entfernung von Ablagerungen ohne Veränderung der Zellstruktur sowie der Wiederherstellung der ursprünglichen Zelleistung.

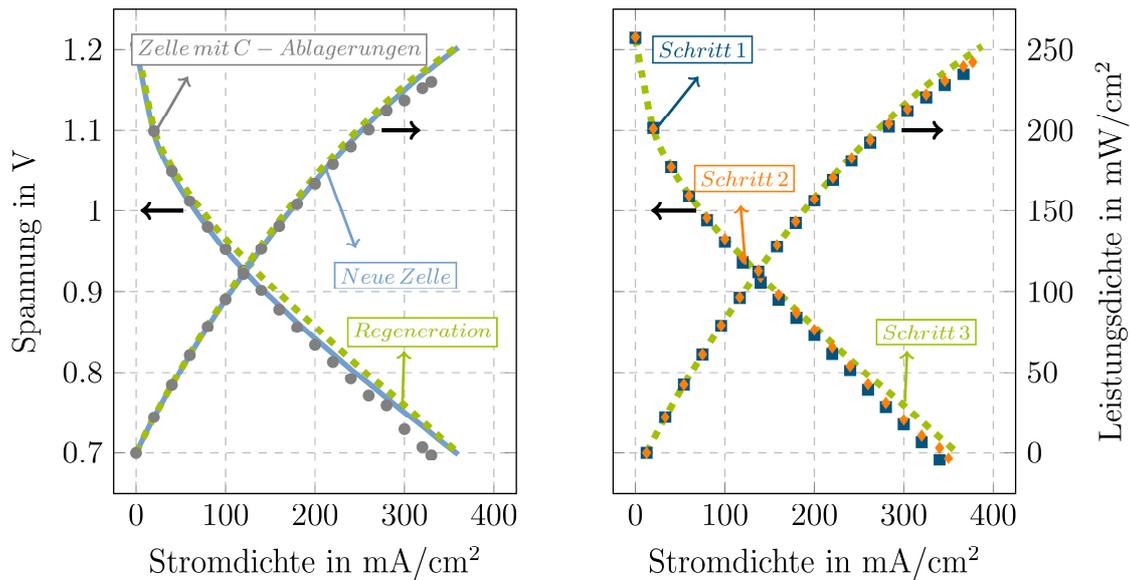


Abbildung 7: Zellperformance nach einem Regenerationsvorgang [12].

Abbildung 7 zeigt die Zellperformance nach einem erfolgreichen Regenerationsvorgang durch die am Institut für Wärmetechnik entwickelte Regenerationsstrategie. Die linke Abbildung zeigt, dass Kohlenstoffablagerungen zu einer signifikanten Reduktion der Zelleistung geführt haben. Bereits nach dem ersten Regenerationsschritt konnte die Leistung teilweise regeneriert werden. Zur vollständigen Regeneration der Zellperformance mussten mehrere Regenerationsschritte durchgeführt werden. Nach drei Iterationen konnte eine vollständige Entfernung von Kohlenstoff von der Zelloberfläche und eine Erreichung der ursprünglichen Zellperformance festgestellt werden. Die vollständige Regeneration und die schon beschriebenen Regenerationsschritte sind ebenso durch die Messung der elektrochemischen Impedanzspektren ersichtlich, siehe Abbildung 8. Durch die erfolgreiche zellschonende Entfernung des Kohlenstoffs kommt es zu deutlichen Verlängerung der Zellebensdauer, wodurch man der kommerziellen Anwendung von SOFC-Systemen einen Schritt näher ist.

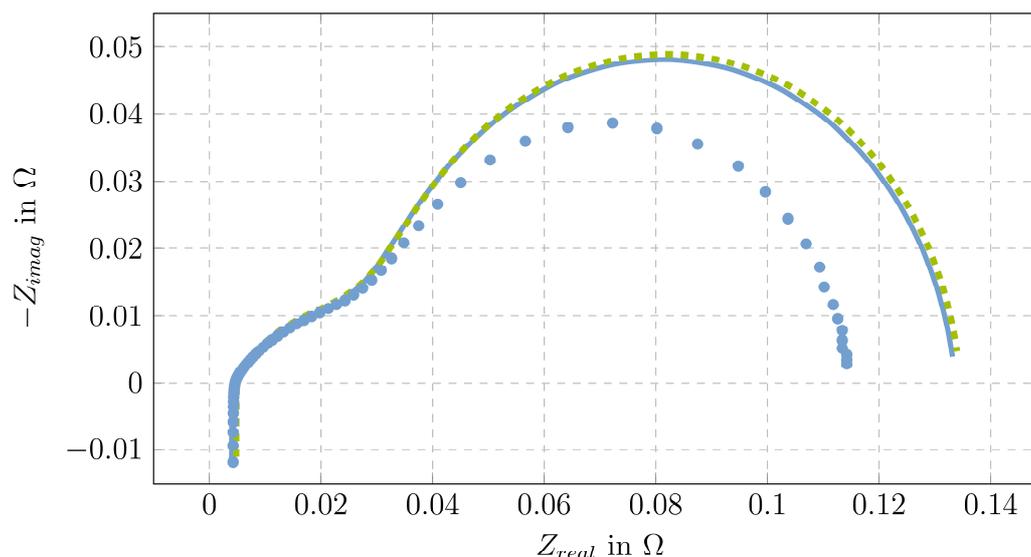


Abbildung 8: Impedanzspektre einer SOFC-Zelle belegt mit Kohlenstoff und nach der Regeneration [12].

3 Ausblick und Schlussfolgerung

Im vorliegenden Beitrag wird hingewiesen, dass die Brennstoffzellentechnologie eine wichtige Rolle für das zukünftige emissionsarme und hocheffiziente Energiesystem spielt.

Dieser Beitrag behandelte die Leistungsänderungen einer anodengestützten Ni-YSZ SOFC Zelle aufgrund von Kohlenstoffablagerungen und eine experimentell erfolgreich durchgeführte Regeneration. Für die kommerzielle Nutzung der SOFC-Zellen und deren Dauerbetrieb ist diese Erkenntnis sehr wichtig. Selbst im Fall des Betriebs mit konventionellen in der Industrie relevanten Energiequellen, wie z.B. Dieselreformat, welcher zu einem Leistungsabfall durch die Kohlenstoffablagerungen führt, ist es möglich bei rechtzeitiger Erkennung des Degradationsprozesses und korrekter Regenerationsmethode die Lebenszeit der Zelle zu verlängern, wodurch ein störungsfreier Betrieb der Zelle gewährleistet werden kann.

Die untersuchten planaren Einzelzellen weisen eine für die Industrie relevante Größe auf. Dabei ist es wichtig zu erwähnen, dass nur durch die Untersuchung einer Einzelzelle eine detaillierte Analyse verschiedener Reaktionsmechanismen auf der Zelloberfläche möglich ist, welche ebenso eine präzise Aussage über das Zellverhalten bietet. Die erzielten Ergebnisse sind wichtig für Brennstoffzellensysteme und deren ungestörten Betrieb in APUs.

4 Danksagung

Die Autoren möchten der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft FFG danken, die die Forschung im Bereich SOFC großzügig in zahlreichen nationalen und internationalen Projekten fördert.

5 Literatur

[1] R.O'Hayre, S.-W. Cha, W. Colella, F.B. Prinz (2009), Fuel Cell Fundamentals, John Wiley & Sons, Inc.

- [2] Kevin Kendall and Michaela Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century – Fundamentals, Design and Application, 2015, Academic Press
- [3] D. Stolten, B. Emonts, Fuel Cell Science and Engineering - Materials, Processes, Systems and Technology - Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2012.
- [4] Subotić, V.; Schluckner, C.; Hochenauer, C.: An experimental and numerical study of performance of large planar ESC-SOFCs and experimental investigation of carbon depositions. - in: Journal of the Energy Institute (2015)
- [5] Subotić, V.; Schluckner, C.; Schroettner, H.; Hochenauer, C.: Analysis of possibilities for carbon removal from porous anode of solid oxide fuel cells after different failure modes. - in: Journal of Power Sources 302 (2016) , S. 378 – 386
- [6] VGB Powertech – Stromerzeugung 2013|2014; Bericht
- [7] <http://automobiles.honda.com/fcx-clarity/>
- [8] N. T. I. Service, Fuel Cell Handbook, EG&G Technical Services, Inc., Morgantown, West Virginia, u.S: Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, 2004.
- [9] Subhash C Singhal and Kevin Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, 2003, Elsevier
- [10] K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki, Poisoning of SOFC anodes by various fuel impurities, Solid State Ionics 179 (2732) (2008) 1427 - 1431.
- [11] A. Martinez, K. Gerdes, R. Gemmen, J. Poston, Thermodynamic analysis of interactions between Ni-based solid oxide fuel cells (SOFC) anodes and trace species in a survey of coal syngas, Journal of Power Sources 195 (16) (2010) 5206 - 5212.
- [12] Subotić, V.; Schluckner, C.; Mathe, J.; Rechberger, J.; Schroettner, H.; Hochenauer, C.: Anode regeneration following carbon depositions in an industrial-sized anode supported solid oxide fuel cell operating on synthetic diesel reformat - in: Journal of Power Sources 295 (2015) , S. 55 – 66