

HOCHTEMPERATURBRENNSTOFFZELLEN UND - ELEKTROLYSEZELLEN FÜR DIE FLEXIBILISIERUNG DES ZUKÜNFTIGEN ENERGIEBEDARFS

Vanja SUBOTIĆ^{1*}, Bernhard STOECKL¹, Michael PREININGER¹, Christoph HOCHENAUER¹

¹ Institut für Wärmetechnik, Technische Universität Graz, Inffeldgasse 25b/4, 8010 Graz, Österreich, +43 316 873 7319, vanja.subotic@tugraz.at, www.iwt.tugraz.at

Kurzfassung: Hochtemperatur-Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) stellen eine vielversprechende Technologie zur Deckung der Grundlast in Form von einer KWK Anlage oder als Hilfsantriebssystem in der Fahrzeugindustrie dar. Sie sind betriebssicher und können während Stromausfall als Notstromaggregat verwendet werden. Sie ermöglichen eine direkte Umwandlung der chemischen Energie des gasförmigen Brennstoffs in elektrische Energie ohne zusätzliche Verluste und zeichnen sich durch einen hohen Gesamtwirkungsgrad aus. Weiter können sie mit Wasserstoff, aber auch mit unterschiedlichsten kohlenstoffhaltigen Brennstoffen wie Methan oder Reformationsprodukten aus Kerosin, Diesel, Ethanol betrieben werden. Die qualitativ hochwertige Abwärme des Systems ist zugleich nutzbar als Wärmequelle. Die Elektrolyse stellt in einem reversiblen System die Rückreaktion der Brennstoffzelle unter Zuführung von elektrischer Energie dar, was auch als Power-to-Gas bezeichnet wird. Im Elektrolysemodus werden Hochtemperatur-Festoxidelektrolysezellen (SOEC) unter Zuführung von elektrischer Energie und Wasser (und Kohlendioxid) zur Produktion von Brennstoff (Wasserstoff, Synthesegas, Methan) betrieben.

Keywords: Festoxidbrennstoffzelle (SOFC), Festoxidelektrolysezelle (SOEC), Power-to-Gas-to-Power

1 Motivation

Die kontinuierliche Ausbeutung der fossilen Energiequellen verursacht den sogenannten anthropogenen Treibhauseffekt und sie trägt ebenso zum Klimawandel bei. Nach den Daten der VGB Powertech [1] 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 Gesamtemission 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%. Die Energieversorgung, mit dem Ziel, den

¹ Institut für Wärmetechnik/Technische Universität Graz, Inffeldgasse 25b, Tel. 0316/873-7319, Fax. 0316/873-7305, www.iwt.tugraz.at

Primärenergieverbrauch sowie die Umweltbelastung zu reduzieren, erfordert jedoch neue und innovative Wege zur umweltfreundlichen und hocheffizienten Energieerzeugung. Der Einsatz von Brennstoffzellen und Elektrolysezellen leistet einen rasanten Schritt auf dem Weg zur signifikanten Emissionsreduktion oder sogar emissionsfreien Energieerzeugung und Brennstoffherzeugung. [2]

2 Funktionsprinzip einer Brennstoffzelle/Elektrolysezelle

Eine Brennstoffzelle wandelt die chemische Energie des kontinuierlich zugeführten Brennstoffs und des Oxidators direkt in elektrische und thermische Energie um, ohne zusätzliche Umwandlungsverluste (siehe Abbildung 1). Man unterscheidet zwischen Niedrigtemperatur- und Hochtemperaturbrennstoffzellen. Polymerelektrolytbrennstoffzellen (PEM) als Niedrigtemperaturbrennstoffzellen sind heutzutage der am weitesten entwickelte Brennstoffzellentyp. Sie müssen jedoch mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben werden und erfordern vor allem edle Metalle als Katalysatoren. Sehr geringe Mengen von Schwefel und Schwefelverbindungen wirken als starke Katalysatorgifte. Die Toleranz gegen Kohlenmonoxid stellt ebenso ein großes Problem dar. Dahingegen wandeln die Festoxidbrennstoffzellen oder Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) gasförmige Brennstoffe wie Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder Methan mit hohem Wirkungsgrad in elektrische Energie um. Da die hohen Temperaturen die Reaktionskinetik begünstigen und eine interne Reformierung des Brennstoffs ermöglichen, können in der SOFC sowohl konventionelle als auch biogene, gasförmige Brennstoffe eingesetzt werden, wodurch sie eine große Flexibilität im Bereich des zu verwendenden Brennstoffs bieten. [3-6].

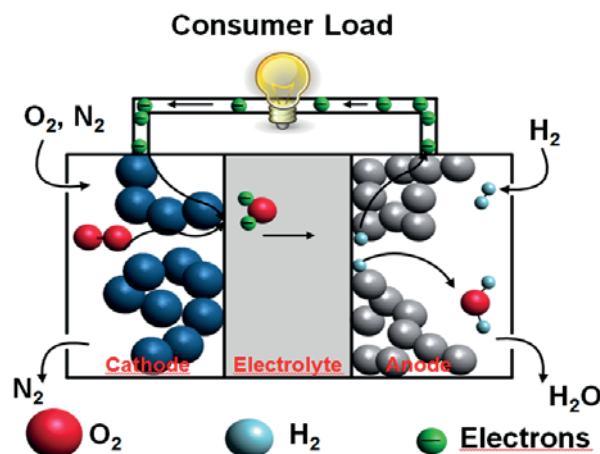


Abbildung 1: Prinzip einer Festoxidbrennstoffzelle

Die reversible Reaktion einer Brennstoffzelle unter Zuführung von elektrischer Energie wird als Power-to-Gas bezeichnet. Im reversiblen Betrieb wird während der H₂-Elektrolyse aus

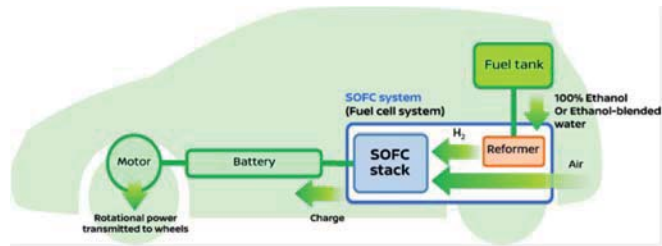


Abbildung 2: Erster SOFC-PKW Prototyp

Wasser Wasserstoff erzeugt, bzw. durch die Co-Elektrolyse werden aus Kohlendioxid und Wasser Wasserstoff und Kohlenmonoxid generiert. Kern des Prozesses der Hochtemperaturelektrolyse ist eigentlich die Verwendung von Wasserdampf statt Wasser zur Erzeugung von Wasserstoff. Dabei ist der Energieaufwand für die Spaltung von Wasserdampf geringer als für die Wasserspaltung, wobei zusätzlich die thermische Energie für die Wasserverdampfung zugefügt werden muss. Die Elektrolyse erfolgt bei einer Betriebstemperatur von 650–1.000°C.

In der Fahrzeugindustrie repräsentieren reversible Festoxidzellensysteme eine vielversprechende Technologie für die Anwendung als Hilfsantriebssystem. Ein SOFC basiertes Hilfsantriebssystem verbessert die Effizienz der Stromerzeugung während der Fahrt und stellt eine Reserve im Notfall dar. Dabei ermöglicht diese Brennstoffzellentechnologie ebenfalls eine On-Board-Strom-erzeugung in Fahrzeugen, insbesondere zur Bereitstellung elektrischer Energie bei Stillstand des Fahrzeugs. Beispiele für Einsatzmöglichkeiten bieten Wohnwagen oder LKW. Eine typische APU Einheit beträgt 500 Wel bis zu mehreren 10 kWel für Straßenfahrzeuge und sogar mehrere hundert kWel für Flugzeuge und Schiffe. Ein erster SOFC-angetriebener PKW wurde zur Eröffnung der Olympischen Spiele 2016 in Brasilien von NISSAN Motors (siehe Abbildung 2) vorgestellt.

3 Rückverstromung des generierten Brennstoffs

Die Rückverstromung des in einem Elektrolyseur generierten Brennstoffs kann sowohl in Gaskraftwerken und Verbrennungsmotoren als auch in Brennstoffzellen erfolgen. In Gaskraftwerken wird immer eine Mischung aus Wasserstoff und Erdgas verbrannt. Wenn Wasserstoff in den Gasturbinen oder kombinierten GuD-Kraftwerken rückverstromt wird, stellt das eigentlich die konventionelle Erzeugung von Strom dar, weil der Wasserstoff mit Erdgas gemischt werden muss. Die Abwärme, die während der Verbrennung entsteht, kann in Kraft-Wärme-Kopplungsanlagen ausgenutzt werden, und so erhöht man den gesamten Wirkungsgrad. Auf diese Weise schafft man die Möglichkeit für eine bessere Integration erneuerbarer Energie durch die Entkopplung von Erzeugung und Verbrauch.

Durch die Verbrennung in Motoren oder Brennstoffzellen wird Wasserstoff in elektrische, thermische oder kinetische Energie umgewandelt, und als Nebenprodukt entsteht Wasser. Da in diesem Prozess reiner Wasserstoff rückverstromt wird, erfolgt die Verbrennung CO₂-frei, und diese Tatsache bewirkt, dass Wasserstoff als besonders wichtiger Teil der Zukunft der Energiewirtschaft gesehen ist. Die Rückverstromung in Brennstoffzellen spielt immer eine bedeutsamere Rolle für das Energiesystem.

4 Forschung am Institut für Wärmetechnik

Am Institut für Wärmetechnik wurden schon zahlreiche Projekte erfolgreich durchgeführt, die sich mit experimentellen und numerischen Untersuchungen von SOFC/SOEC Einzelzellen und Zellstapeln beschäftigten. Der Einfluss von eingesetzten Brennstoffen auf die Zellperformance und mögliche irreversible Schädigungsmechanismen wurde ebenso ausführlich untersucht. In numerischen Simulationen werden die strömungstechnischen sowie chemischen und elektrochemischen Vorgänge innerhalb einer Zelle beschrieben, mit dem Ziel sie dadurch besser verstehen zu können.

Es ist 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 auf Grund der Größe und dadurch der höheren erreichbaren Leistungsdichte industriell verwertbar sind und dadurch von Bedeutung für die kommerzielle Nutzung in APUs sind.

4.1 Messmethoden zur Charakterisierung der Brennstoffzellen und Elektrolysezellen

Detaillierte stationäre und dynamische Methoden zur Charakterisierung der Zellen werden, basierend auf elektrochemischer Impedanzspektroskopie, sowie Messung der Polarisationskurve und Gasanalyse, angewandt. Messungen von elektrochemischen Impedanzspektren, Zellenwiderständen, Erstellung von Bode-Diagrammen, zusätzlich unterstützt mit DRT-Analyse (Relaxationszeitverteilung-Analyse oder engl. Distribution of Relaxation Times), U/i-Kennlinien und einer ausführlichen Gasanalyse, stellen wichtige Informationen über Einfluss von einzelnen Brennstoffkomponenten auf die Aktivierungs- und Konzentrationsverluste einer SOFC-Einzelzelle zur Verfügung. Abbildung 3 zeigt beispielsweise den Einfluss von Stickstoff auf die Aktivierungsverluste einer anodengestützten SOFC. Aus den Diagrammen ist es ersichtlich, dass eine steigende Wasserstoffkonzentration, bzw. reduzierte Stickstoffkonzentration zu einer deutlichen Verringerung des Aktivierungswiderstands führt.

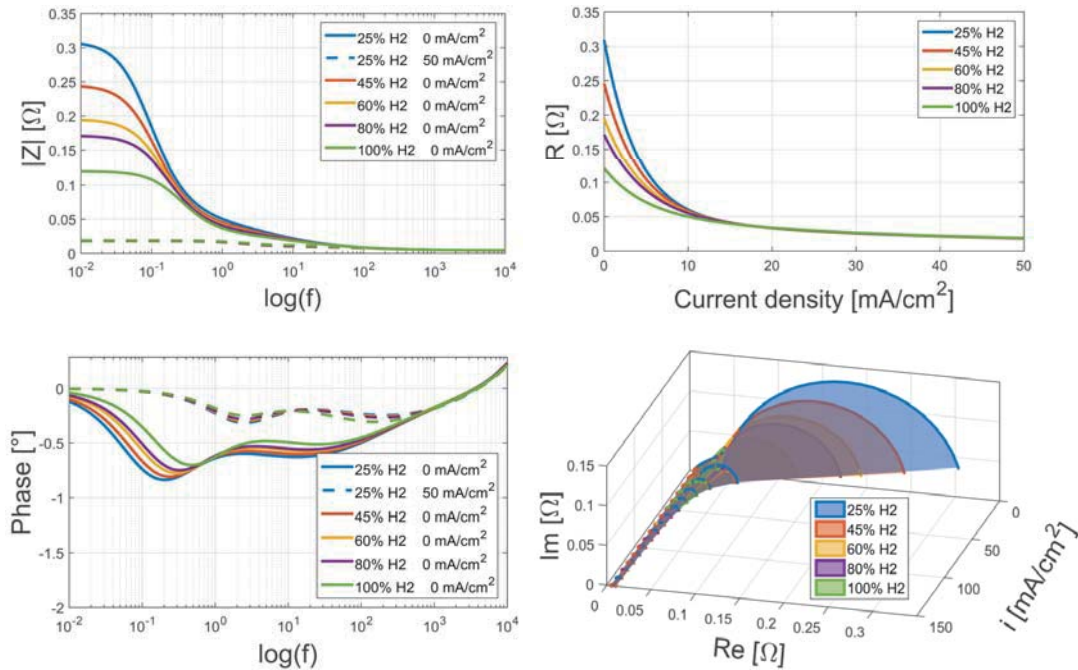


Abbildung 3: Elektrochemische Analyse von Stickstoff-Einfluss auf die Aktivierungsverluste einer SOFC-Zelle

Die spezifischen Geschwindigkeiten einzelner Prozesse (wie z.B. Wasserstoffoxidation, Diffusion, usw.) können mittels fortgeschrittener DRT-Analyse ermittelt werden (siehe Abbildung 4). Die DRT-Methode ist ein Ansatz zur Analyse von gemessenen Impedanzspektren. Sie beschreibt insbesondere Relaxationszeiten, bzw. Frequenzen des untersuchten elektrochemischen Systems und trennt Prozesse mit unterschiedlichen Zeitkonstanten. Diesbezüglich müssen für die DRT-Analyse gemessene Impedanzdaten verfügbar sein. Die angewandten Charakterisierungsmethoden liefern eine Reihe von relevanten Informationen über die Zelleistung und die laufenden elektrochemischen Prozesse, sowie auftretenden Verlustmechanismen.

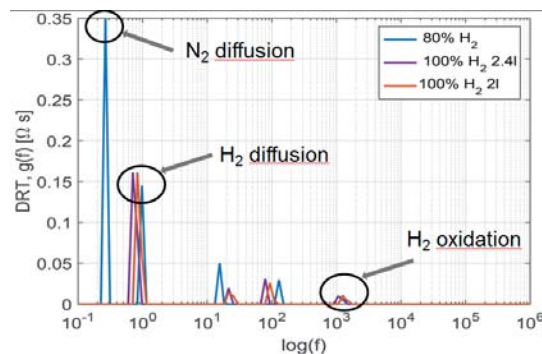


Abbildung 4: DRT-Analyse einer SOFC versorgt mit H₂/N₂

Um eine vollständige Untersuchung der Brennstoff- und Elektrolysezellen zu sichern, werden daher unterschiedlichste nichtinvasive in-situ Methoden (elektrochemische Impedanzspektroskopie, Polarisationskurve, Zyklische Voltammetrie, Current-Interrupt Methode, DRT, Gasanalyse, usw.) eingesetzt.

5 Danksagung

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

[1] VGB Powertech – Stromerzeugung 2013|2014; Bericht

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

[3] K. Kendall and M. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century – Fundamentals, Design and Application, 2015, Academic Press

[4] D. Stolten, B. Emonts, Fuel Cell Science and Engineering - Materials, Processes, Systems and Technology - Volume 1, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, 2012.

[5] V. Subotić, C. Schluckner, C. Hochenauer: An experimental and numerical study of performance of large planar ESC-SOFCs and experimental investigation of carbon depositions.: Journal of the Energy Institute (2015)

[6] V. Subotić, C. Schluckner, H. Schroettner, C. Hochenauer: Analysis of possibilities for carbon removal from porous anode of solid oxide fuel cells after different failure modes. : Journal of Power Sources 302 (2016), S. 378 – 386