

Stand der MCFC- Brennstoff- zellentechnik

von Manfred Bischoff

Überblick

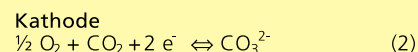
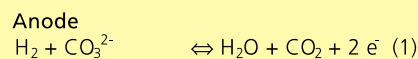
Bau und Betrieb großer Demonstrationsanlagen zum Nachweis technischer Machbarkeit im industriellen Maßstab kennzeichnen den Stand heutiger MCFC-Technologie. Solche Versuche werden in USA, Japan und Europa unternommen. Nach jahrzehntelangen Entwicklungsanstrengungen ist man heute in der Lage, Zellstapel bis zu 300 kW_{el} zu bauen und diese zu Kraftwerken bis zu mehreren MW_{el} Leistung zu integrieren, die den besonderen Anforderungen der Brennstoffzellen Rechnung tragen. Parallel wird auch weiterhin intensiv an der Verbesserung der einzelnen Zellkomponenten gearbeitet, um die Ziele hinsichtlich Lebensdauer, Leistung und Kosten zu erreichen. Die technischen Herausforderungen sind dabei immer noch beachtlich. Dieser Beitrag gibt eine Übersicht über die in den vergangenen Jahren erzielten Ergebnisse und Verbesserungen.

The present status of MCFC technology is characterized by the construction and operation of large units for demonstrating the technical feasibility in an industrial scale, undertaken in the United States, Japan and Europe. Today, after decades of development, stacks up to 300 MW_{el} can be built and integrated into multi-MW_{el} power stations adapted to the special operating requirements of fuel cells. In parallel, the efforts continue to improve cell components for reaching the life time, performance and cost goals. The technical challenges in this respect are still quite considerable. This paper gives an overview over results and improvements achieved in the past years.

1. Grundlagen

Die Schmelzkarbonat-Brennstoffzelle (MCFC = **M**olten **C**arbonate **F**uel **C**ell) wird häufig als eine Brennstoffzelle der zweiten Generation bezeichnet, weil sie wahrscheinlich nach den phosphorsäuren Brennstoffzelle (PAFC), die ihren Durchbruch am Markt schon erzielt hat, als nächster Vertreter der stationären Brennstoffzellentechnologie kommerziell eingesetzt werden kann. Die Weiterentwicklung der MCFC-Technologie wird in Europa seit etwa 10 Jahren intensiv betrieben. Ansaldo in Italien, ECN in den Niederlanden und die MTU Friedrichshafen in Deutschland sind die wichtigsten Akteure auf diesem Gebiet. Bedeutende Entwicklungsprogramme laufen auch in den Vereinigten Staaten und in Japan.

Die elektrochemischen Bruttoreaktionen, die in der MCFC ablaufen, lauten:



Die Reaktionsgleichungen zeigen, dass in der MCFC, neben der Bildung von Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff, eine Übertragung von Kohlendioxid in Form von Karbonationen von der Kathodenseite zur Anodenseite erfolgt, was mit dem Transport einer Ladung von zwei Elektronen verbunden ist. Aus den Gleichungen (1) und (2) ergibt sich folgendes reversibles Potential E:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{p_{\text{CO}_2}^c}{p_{\text{CO}_2}^a} \quad (3)$$

Die Indizes a und c beziehen sich auf den CO₂-Partialdruck im Anoden- und Kathodengas. Für den Fall, dass auf der Anodenseite und der Kathodenseite der gleiche CO₂-Partialdruck herrscht, ist das reversible Zellpotential nur vom Partialdruck des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Wasserdampfes abhängig. In praktischen Brennstoffzellen ist dies in der Regel jedoch nicht der Fall. Üblicherweise wird in einem MCFC-System das auf der Anodenseite gebildete CO₂ der Kathodenseite zugeführt, wo es wieder verbraucht wird.

Die Karbonat-Brennstoffzelle hat eine Betriebstemperatur von 650°C und liegt damit zwischen der Festoxidbrennstoffzelle (SOFC) und den Niedertemperaturzellen Polymermembran (PEM)- und Phosphorsäure Brennstoffzelle (PAFC), die bei 80°C bzw. 200°C betrieben werden. Das mittlere Temperaturniveau der MCFC erleichtert die Auswahl von Konstruktionswerkstoffen, ermöglicht aber immer noch hohe Systemwirkungsgrade und eine große Flexibilität bei der Auswahl der Brennstoffe. Allerdings werden auch schon bei dieser Temperatur erhebliche Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit der metallischen Zellkomponenten gestellt, insbesondere wegen der Anwesenheit der aggressiven, flüssigen Salzsäure in der MCFC.

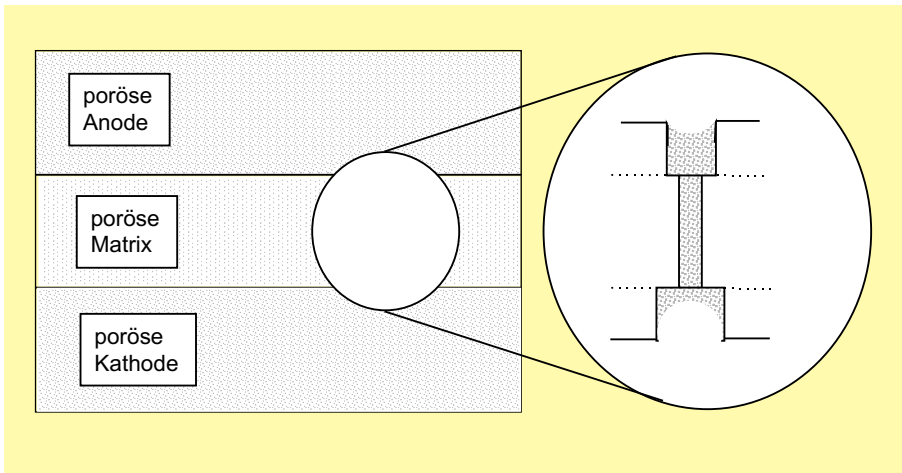
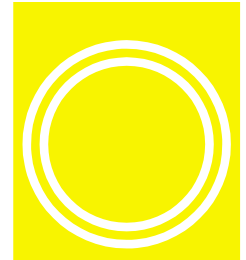


Abbildung 1: Elektrolytverteilung zwischen den Komponenten, gesteuert durch die Porengröße

Komponente	bis ca. 1965	bis ca. 1997	heutiger Stand
Anode	PT, PD oder Ni	Ni + 10 m% Cr	Ni + 10m% Cr 3-6 µm Porendurchmesser 50-70% Porosität 0,5 - 1,5 mm Dicke 0,1 bis 1 m ² /g
Kathode	Ag ₂ O oder Li _x Ni _{1-x} O	Li _x Ni _{1-x} O	Li _x Ni _{1-x} O 7-15 µm Porendurchmesser 70-80% Porosität 0,5 - 0,75 mm Dicke 0,5 m ² /g
Elektrolytmatrix	MgO Paste	Mischung aus a-, b- und g-LiAlO ₂ 10-20 m ² /g heiß gepreßte Platte	g-LiAlO ₂ 0,1 - 12 m ² /g 0,5 mm dick gegossene Folien
Elektrolyt	Li _{0,52} Na _{0,48} CO ₃ Li _{0,435} Na _{0,315} K _{0,25} CO ₃	Li _{0,62} K _{0,38} CO ₃	Li _{0,62} K _{0,38} CO ₃ Li _{0,5} Na _{0,5} CO ₃ Li _{0,5} K _{0,5} CO ₃

Tabelle: Entwicklung der Komponententechnologie für MCFC

Der Elektrolythaushalt spielt eine wichtige Rolle für die Leistungsfähigkeit der Zellen. Anode, Elektrolytmatrix und Kathode in der MCFC sind poröse, flächige Zellbauteile, die aus unterschiedlichen Materialien bestehen und somit von dem flüssigen Elektrolyten unterschiedlich benetzt werden. Für die Befüllung des Porenvolumens der Elektroden gibt es einen optimalen Bereich, bei dem die besten Ergebnisse hinsichtlich des elektrochemischen Umsatzes erzielt werden. Bei Überfüllung bzw. Unterfüllung wird die Größe der für die Reaktionen notwendigen Dreiphasengrenzen fest-flüssig-gasförmig so weit verkleinert, daß die Zellen nicht mehr ihre volle Leistung bringen können.

Die Elektrolytmatrix, die eine Gasbarriere zwischen der Anoden- und der Kathodenkammer bildet, muß im-

mer zu 100% mit Elektrolyt gefüllt sein. Um sicherzustellen, dass die Poren der Bauteile im gewünschten Maße mit Elektrolyt gefüllt sind, muss man die Porengrößen von Anode, Matrix und Kathode genau aufeinander abstimmen. Im thermodynamischen Gleichgewicht besteht folgende Beziehung zwischen den Porendurchmessern der Bauteile:

$$\frac{\gamma_A \cdot \cos \Theta_A}{d_A} = \frac{\gamma_M \cdot \cos \Theta_M}{d_M} = \frac{\gamma_K \cdot \cos \Theta_K}{d_K} \quad (4)$$

mit der Oberflächenspannung γ , dem Kontaktwinkel Θ und dem Porendurchmesser d . Bei richtiger Wahl der Porendurchmesser erhält man die in Abbildung 1 schematisch dargestellte gewünschte Elektrolytverteilung in der Zelle.

2. Zellenkomponenten

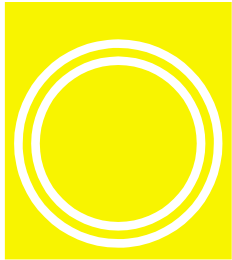
2.1 Entwicklung von Zellkomponenten

Die Daten in der [Tabelle](#) liefern eine Chronologie der Entwicklung von Zellkomponenten für die MCFC.

Mitte der 60iger Jahre bestanden die Elektroden häufig noch aus Edelmetallen. Die weiteren Entwicklungen führten zu Legierungen auf Nickelbasis für die Anode und zu Metalloxiden für die Kathode. Das ursprünglich eingesetzte Magnesiumoxid für die Elektrolytmatrix, die als poröses Trägermaterial für den Elektrolyten eingesetzt wird, wurde durch das stabilere Lithiumaluminat ersetzt. Seit Mitte der 70er Jahre haben sich die Materialien für die Elektroden und für die Elektrolytmatrix nicht mehr wesentlich verändert, wohingegen in der Fertigungstechnologie, insbesondere in den 80er Jahren, durch die Einführung des Foliengießens wichtige Fortschritte erzielt werden konnten. Durch dieses Verfahren war es erstmals möglich, großflächige dünne Folien herzustellen, die ein hohes Maß an Homogenität hinsichtlich der Porosität und Dicke aufwiesen. Dieser Fortschritt war besonders wichtig für die Elektrolytmatrix, weil der ohmsche Widerstand in den Zellen stark mit der Matrixdicke zunimmt.

In den letzten 20 Jahren haben kontinuierliche Verbesserungen dazu geführt, daß die flächenspezifische Leistung von Einzelzellen von 10 mW/cm² auf 150 mW/cm² gesteigert werden konnte. In den 80er Jahren gelang es auch, die Leistung und die Lebensdauer von Zellenstapeln, sogenannten MCFC-Stacks, deutlich zu verbessern. Die Daten in [Abbildung 2](#) zeigen die Verbesserungen, die mit Einzelzellen erreicht wurden.

Zellen mit einer Größe von 1m² wurden von IHI in Japan gebaut. In Europa und in den USA haben die Stacks in der Regel eine Zellfläche von ca. 0,75 m². Der höchste Stack mit voller Zellfläche besteht aus 291 Zellen. Er wurde 1997 von der Firma FCE entwickelt und von der MTU Friedrichshafen bei der Ruhrgas AG in Dorsten getestet. Seine nominelle Leistung beträgt 280 kW_{el}. [Abbildung 3](#) zeigt die Versuchsanlage in Dorsten.



2.2 Elektrolyt

Die Elektrolytzusammensetzung beeinflusst die Leistung und die Lebensdauer der MCFC in verschiedener Weise. Höhere ionische Leitfähigkeit und damit einen geringeren ohmschen Widerstand erreicht man mit Li-reichen Elektrolyten wegen der höheren ionischen Leitfähigkeit von Li_2CO_3 im Vergleich zu Na_2CO_3 bzw. K_2CO_3 . Leider sind jedoch die Löslichkeit der Gase in der Schmelze und die Diffusionsgeschwindigkeit in Li-reichen Elektrolyten geringer und damit die Polarisationswiderstände höher. Außerdem wird die Korrosion der metallischen Bauteile durch einen hohen Li_2CO_3 -Anteil im Elektrolyten begünstigt.

Der Verlust von Elektrolyt führt zur Degradation der Zellenleistung. Elektrolytverluste werden verursacht durch Verdampfen, durch die Benetzung

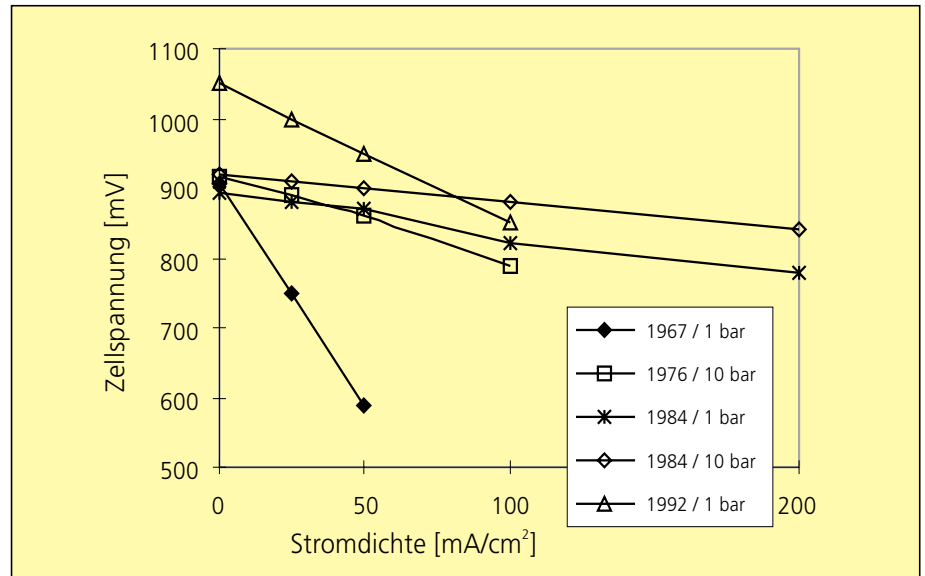


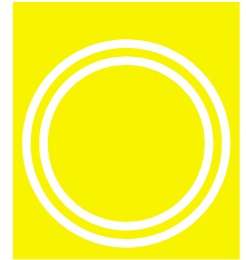
Abbildung 2: Fortschritte bei der Verbesserung der Zellenleistung [1]

metallischer Oberflächen, insbesondere wenn diese anoxidiert sind, und

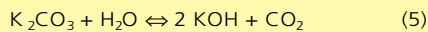
durch Elektrolytmigration. Die Verdampfungsverluste sind von unterge

Abbildung 3: Test eines 280 kW_{el} MCFC-Stacks in einer Versuchsanlage bei der Ruhrgas AG in Dorsten





ordneter Bedeutung, solange die Betriebsgase nicht zu feucht sind. Andernfalls zersetzt sich der Elektrolyt nach der Gleichung



in KOH, das bei 650°C schon eine merkliche Flüchtigkeit aufweist.

Ein größeres Problem stellt die Benetzung der metallischen Oberflächen dar. Sie verursacht nicht nur Elektrolytverlust, sondern in der Regel auch eine Schädigung der Bauteile durch starke Korrosion. Man löst dieses Problem, indem man die Bauteile beschichtet, z. B. mit Nickel, das vom Elektrolyten nicht angegriffen wird, oder durch Aluminium, das eine dichte LiAlO_2 -Schicht ausbildet, die das Material vor weiteren Korrosionsangriffen schützt.

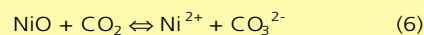
2.3 Anode

Die Hauptprobleme mit Anoden aus Nickellegierungen sind strukturelle Stabilität. Das Zusammensintern verbunden mit mechanischer Deformation der porösen Anoden unter Druckbelastung führt in einem MCFC-Stack zu starken Leistungsverlusten durch die Umverteilung des Elektrolyten. Durch das Zulegieren von Cr zu Nickel bis zu 10% wird das Sintern weitgehend unterdrückt, nicht jedoch das mechanische Kriechen des Materials unter dem Druck, der notwendig ist, um den Kontaktwiderstand zwischen den Komponenten so gering wie möglich zu halten. Das Chrom in der Anode wird auch lithiiert und stellt damit eine Senke für den Elektrolyten dar. Aus diesen Gründen wurde versucht, den Chromgehalt zu senken, z.B. auf 8%. Es zeigte sich jedoch, daß dadurch die Kriechneigung des Materials wieder stark zunahm. Versuche in den letzten Jahren, Chrom durch Aluminium zu ersetzen, waren erfolgreich. Um die gleichen Effekte zu erzielen wie mit Chrom, wird deutlich weniger Aluminium benötigt. Die Kriechraten sind sehr gering, was dadurch erklärt wird, daß das sich bildende LiAlO_2 sehr fein im Nickel verteilt ist.

2.4 Kathode

Ein geeignetes Material für MCFC-Kathoden muß ausreichend elektrisch

leitfähig, mechanisch stabil und chemisch inert gegenüber dem Elektrolyten sein. Lithiiertes Nickeloxid hat die geforderten Eigenschaften, mit Ausnahme der chemischen Stabilität. Die Auflösung der Nickeloxid-Kathoden in der Schmelze wurde entdeckt, als dünne Matrixfolien eingesetzt wurden. Trotz der geringen Löslichkeit von NiO in Karbonaten (ca. 10 ppm) scheidet sich metallisches Nickel in der Matrix ab. Ni-Ionen diffundieren in Richtung Anode, wo sie durch das negative elektrochemische Potential, das durch den gelösten Wasserstoff gebildet wird, zu elementarem Nickel reduziert werden. Dadurch entsteht eine Senke für Ni-Ionen, was die Diffusion und die Auflösung weiter begünstigt. Außerdem können die in der Matrix abgetrennten Nickelkörner elektrisch leitfähige Brücken bilden und so einen Kurzschluß der Zellen herbeiführen. Bei hohen Partialdrücken von CO_2 wird dieser Effekt noch verstärkt, weil die Auflösung des Nickeloxids in sauren Elektrolyten nach folgendem Mechanismus erfolgt:



Das Ziel, 40.000 h Lebensdauer für die MCFC zu erreichen, erscheint bei Betrieb unter atmosphärischen Bedingungen möglich. Bei höherem Betriebsdruck limitiert die Löslichkeit der NiO-Kathode jedoch die Lebensdauer. Um dieses Problem zu umgehen, wurden verschiedene Möglichkeiten untersucht, z.B. die Verwendung anderer Kathodenmaterialien, die Erhöhung der Matrixdicke und die Änderung der Elektrolytzusammensetzung.

Alternative Kathodenmaterialien wie LiFeO_2 oder Li_2MnO_3 haben sich als sehr stabil im Zellbetrieb erwiesen, haben aber im Vergleich zur NiO-Kathode viel schlechtere Leistungen erbracht. Mehr Erfolg hatte ECN in den Niederlanden mit der Entwicklung einer LiCoO_2 -Kathode. Der Einsatz von Elektrolytmatrixes mit größerer Dicke würde die Gefahr eines Zellenkurzschlusses verringern aber gleichzeitig den inneren Widerstand der Zellen erhöhen und scheidet deshalb als Lösung aus. Die Modifikation des Elektrolyten mit Additiven hat das Ziel, den Elektrolyten basischer zu machen.

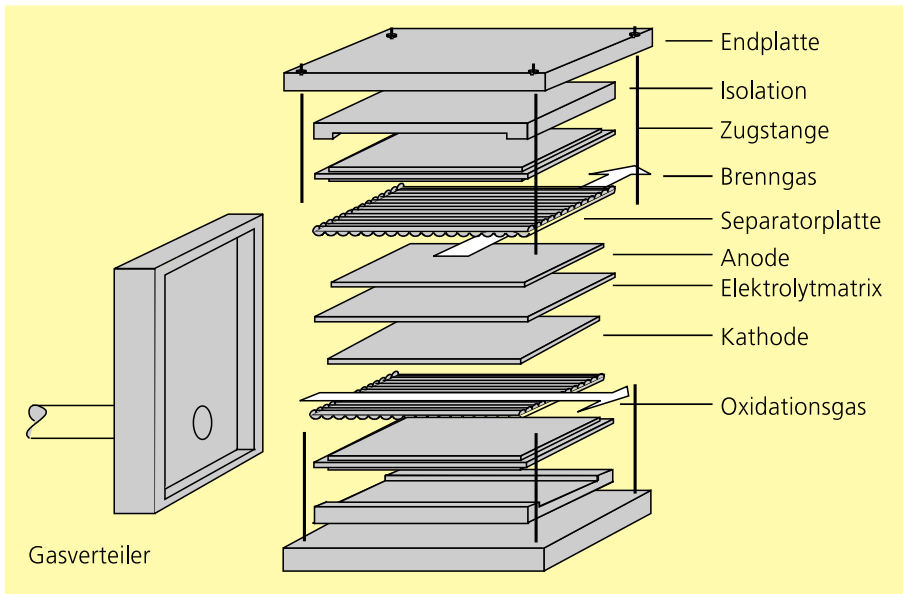
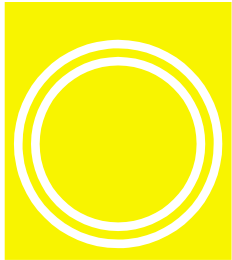
In der Literatur wird über Versuche mit den Karbonaten von Kalzium, Barium und Strontium berichtet, die bis zu 10% dem Elektrolyten zugesetzt wurden [2]. Eine deutliche Senkung der NiO-Löslichkeit konnte dadurch nicht erzielt werden.

2.5 Separatorplatte und Stromkollektoren

Zwei benachbarte Zellen in einem MCFC-Stack werden durch eine sogenannte Separatorplatte getrennt wie in [Abbildung 4](#) schematisch gezeigt wird.

Die Separatorplatte besteht aus einem austenitischen Edelstahl, der 18-25% Chrom, 10-12% Nickel und kleinere Mengen weiterer Legierungsbestandteile enthält. Zusätzlich ist die Seite der Platte, die die Anodenkammer einer Zelle bildet, mit Nickel beschichtet, weil in der reduzierenden Anodengasatmosphäre selbst Edelstähle nicht korrosionsbeständig genug sind. Besonders kritisch ist der Aufbau von Korrosionsschichten, die einen hohen elektrischen Widerstand an den Kontaktstellen zwischen den metallischen Bauteilen erzeugen. Sie erhöhen den inneren Widerstand in den Zellen und führen so zu Wirkungsgradeinbußen. Der Korrosion der Separatorplatte wird durch eine geeignete Materialauswahl und durch die Beschichtung mit Nickel oder Aluminium an besonders korrosionsgefährdeten Stellen begegnet.

Die Stromkollektoren bilden das Verbindungsglied zwischen den Elektroden und der Separatorplatte. Sie übertragen den elektrischen Strom von den Elektroden über die Separatorplatte zur nächsten Zelle. Außerdem sind sie so konstruiert, daß sie Gaskanäle bilden, durch die die Betriebsgase an die Elektroden herangeführt werden. Wegen der unterschiedlichen Gasatmosphären in der Kathoden- und der Anodenkammer müssen die Stromkollektoren in unterschiedlicher Weise vor Korrosionsangriffen geschützt werden. Auf der Kathodenseite, in oxidierender Atmosphäre, bilden sich mehrschichtige Oxide aus, die das darunter liegende Basismaterial vor weiteren Korrosionsangriffen schützen. In der reduzierenden Anodengasatmosphäre können sich keine schützenden Oxid-



Stackgröße, den Wärmeübergangszahlen, der Stackspannung, der Stromdichte und den Medienkosten ab. Die Leistungsdaten des Stacks werden durch die Temperatur, die Zusammensetzung und den Druck der Betriebsgase und durch den Grad der Gasnutzung bestimmt. Typische MCFCs arbeiten in einem Stromdichtebereich zwischen 100 und 200 mA/cm² mit 750 bis 950 mV pro Zelle.

Die Erhöhung der Betriebstemperatur verbessert die Zellenleistung, weil die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden beschleunigt werden. Andererseits werden bei höheren Temperaturen auch die Degradationsprozesse begünstigt, so daß heute eher eine Tendenz besteht, die Betriebstemperatur zu senken und die Reaktionen mit Hilfe von geeigneten Katalysatoren zu beschleunigen.

Abbildung 4: Aufbau eines Zellstapels

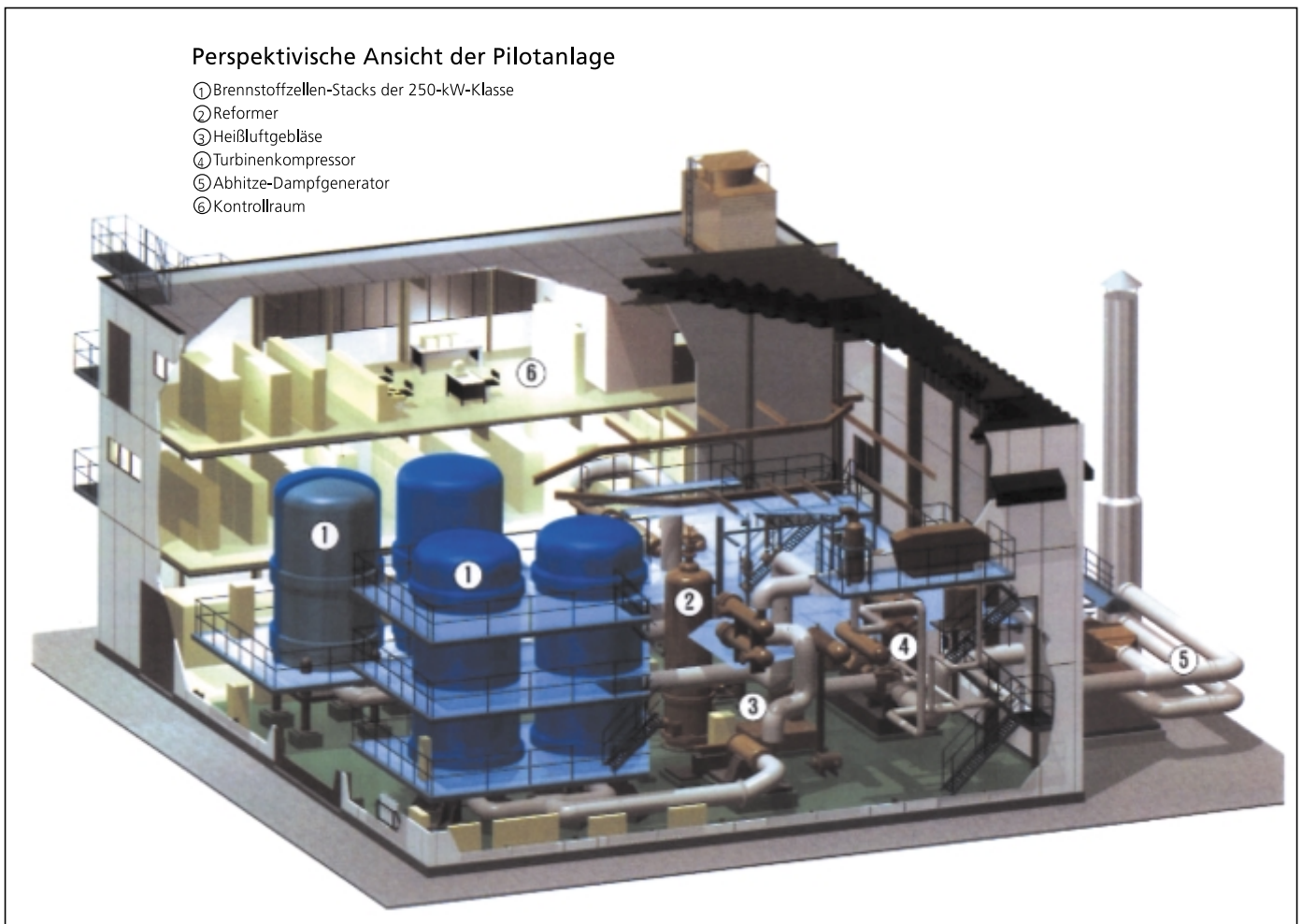
schichten ausbilden. Hier muß man deshalb Schutzschichten aus Nickel einsetzen, um eine ausreichende Lebensdauer der Komponenten zu erzielen.

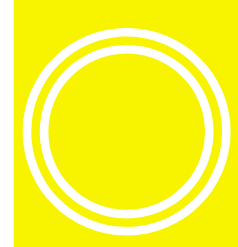
3. Leistung

Die Wahl der Betriebsbedingungen für einen MCFC-Stacks hängt von der

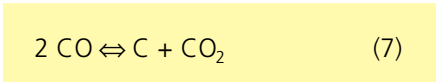
Die Erhöhung des Betriebsdrucks ergibt ebenfalls eine bessere Leistung

Abbildung 5: 1 MW_e-Kraftwerk in Kawagoe (Japan), das 4 Zellstapel mit je 250 kW_e enthält, die von den Firmen IHI und Hitachi entwickelt wurden.

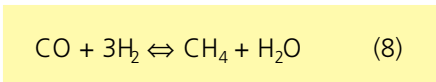




der Zellen, hat aber auch höhere Investitionskosten zur Folge. Außerdem werden bei höheren Gasdrücken einige Nebenreaktionen, die unerwünscht sind, begünstigt und erniedrigen dadurch den Gesamtwirkungsgrad der Zellen. So werden z.B. das Boudouard Gleichgewicht



und die Methanisierungsreaktion



bei höheren Drücken nach rechts verschoben, so dass es im Fall von Gl. 7 zur Abscheidung von festem Kohlenstoff und im Fall von Gleichung 8 zum Verlust von Brenngas kommt.

Der Zusammenhang zwischen einem Gewinn an Zellspannung und einer Druckerhöhung wird in der Literatur wie folgt beschrieben [3]:

$$\Delta U [\text{mV}] = 76,5 \log (p_2/p_1)$$

Eine Verdoppelung des Drucks ergibt demnach eine Spannungsgewinn von etwa 23 mV.

4. Demonstrationsanlagen

Die MCFC-Technologie ist zur Zeit im Begriff, die Entwicklungslabors zu verlassen und ihre technische Machbarkeit in großen Demonstrationsanlagen nachzuweisen. In den Vereinigten Staaten haben die Firmen FCE und MC-Power Kraftwerke mit 500 kW_{el} und 2 MW_{el} gebaut und getestet. Japanische Firmen haben mehrere Stacks bis 200 kW_{el} und ein 1 MW_{el}-Kraftwerk entwickelt und in Betrieb ge-



Abbildung 6: 280kW_{el} Hot Module Anlage der MTU Friedrichshafen, die zur Zeit an der Universität Bielefeld getestet wird.

nommen. [Abbildung 5](#) zeigt die 1-MW-Anlage in Kawagoe.

In Europa hat ein Konsortium italienischer und spanischer Firmen einen 100kW_{el} Stack in Mailand mit Erfolg getestet. Die MTU Friedrichshafen hat mit Partnerfirmen das sogenannte Hot Module System entwickelt, das sich durch kompakte Bauweise auszeichnet und für den BHKW-Einsatz konzipiert wurde. Zur Zeit wird eine derartige Anlage zusammen mit den Stadtwerken Bielefeld im Heizkraftwerk der Universität Bielefeld getestet. [Abbildung 6](#) zeigt die Anlage.

5. Danksagung

Diese Arbeit wurde unterstützt vom Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 0329173B, wofür der Autor seinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Literatur:

- [1] Huff, J.R. „Status of Fuel Cell Technologies“, 1996 Fuel Cell Seminar, Tucson Arizona (1996)
- [2] Tanimoto, K., Miyazaki, Y., Yanagida, M., Tanase, S., Kojima, T., Ohtori, N., Okuyama, H. , Kodama, T.: „Cell Performance of Molten Carbonate fuel Cells with Alkali and Alkaline Earth Carbonate Mixtures“, Proc. Int. Fuel Cell Conference, Tokyo, Japan (1992)
- [3] Benjamin, T.G., Camara, E.H., Marianowski, L.G.: „Handbook of Fuel Cell Performance“, Institute of Gas Technology, DOE Contract No DOE/MC/23270-2923 (1990)