

Hochtemperatur-Brennstoffzellen – von der Komponentenentwicklung zum System

Dr. Rudolf Henne
DLR
rudolf.henne@dlr.de

Dr. Günter Schiller
DLR
guenter.schiller@dlr.de

Dr. Norbert H. Menzler
FZ Jülich
n.menzler@fz-juelich.de

Dr. Franz-Josef Wetzel
BMW Group
Franz-Josef.Wetzel@bmw.de

Horst Greiner
Siemens Westinghouse
horst.greiner@irls.siemens.de

Einführung

Brennstoffzellen werden als Schlüsseltechnologie in einer zukünftigen stationären Energieversorgung wie auch für mobile Anwendungen angesehen. Dadurch ist eine Erwartungshaltung entstanden, die in umfangreichen Förderprogrammen und weltweiten Entwicklungsanstrengungen zum Ausdruck kommt. Dies ist gerechtfertigt, da das Potenzial von Brennstoffzellensystemen dem der konventionellen Energiewandler hinsichtlich Wirkungsgrad und Umweltfreundlichkeit überlegen ist. Insbesondere Hochtemperatur-Brennstoffzellen wird eine große Bedeutung zugemessen, da sie einen verhältnismäßig geringen Aufwand bei der Brenngasaufbereitung erfordern. Sie können sehr viele chemischer Energieträger nutzen wobei der Energiewandlungsprozess sowohl Strom als auch Wärme erzeugt, die vielfältig genutzt werden kann. Trotz großer Fortschritte bei der Kompo-

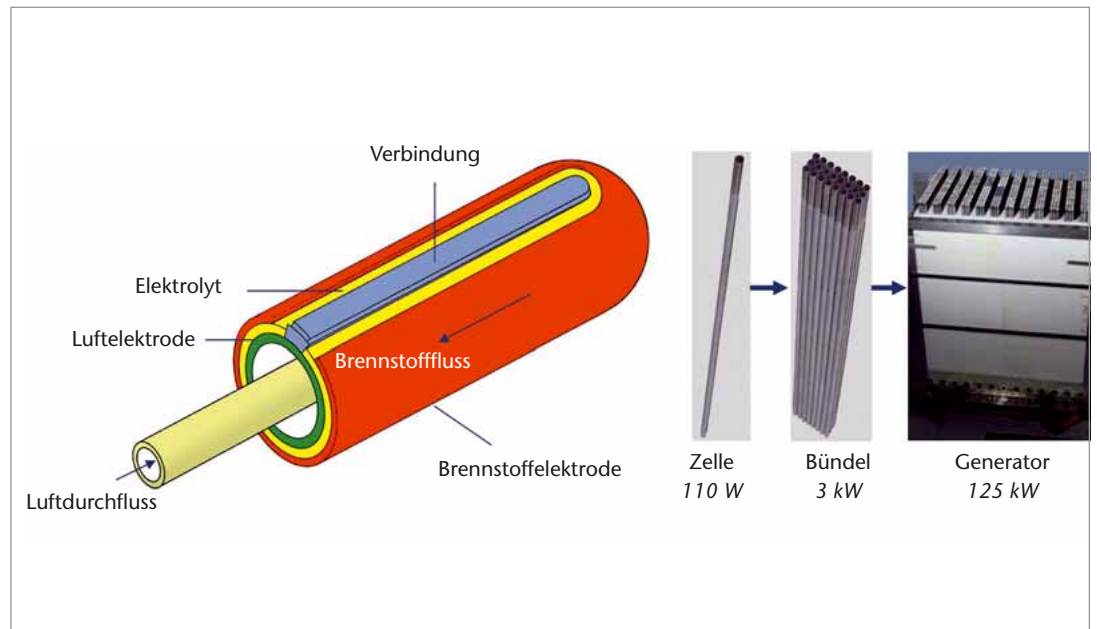
nentenentwicklung von Brennstoffzellensystemen in den letzten Jahren dürfte sich jedoch eine selbsttragende Markteinführung noch hinauszögern. Denn es sind noch erhebliche Verbesserungen der Leistungsdichte, des Wirkungsgrads und der Standzeiten erforderlich.

SOFC¹-Systeme für die stationäre Energieversorgung

Rohrkonzzept von Siemens Westinghouse Power Corporation (SWPC)

Von den bisher realisierten SOFC-Systemen größerer Leistung dürfte das von SWPC den höchsten Entwicklungsstand aufweisen. Die Basis des Systems bilden kathodengestützte Rohrzellen von 1,8 m Länge, 22 mm Durchmesser und einer Leistung von je etwa 110 W, betrieben mit entschwefeltem Erdgas bei ca. 1000°C.

Abbildung 1
SOFC-Rohrzelle von Siemens und Anordnung zu Bündeln und Stack



¹ SOFC = Solid Oxid Fuel Cell

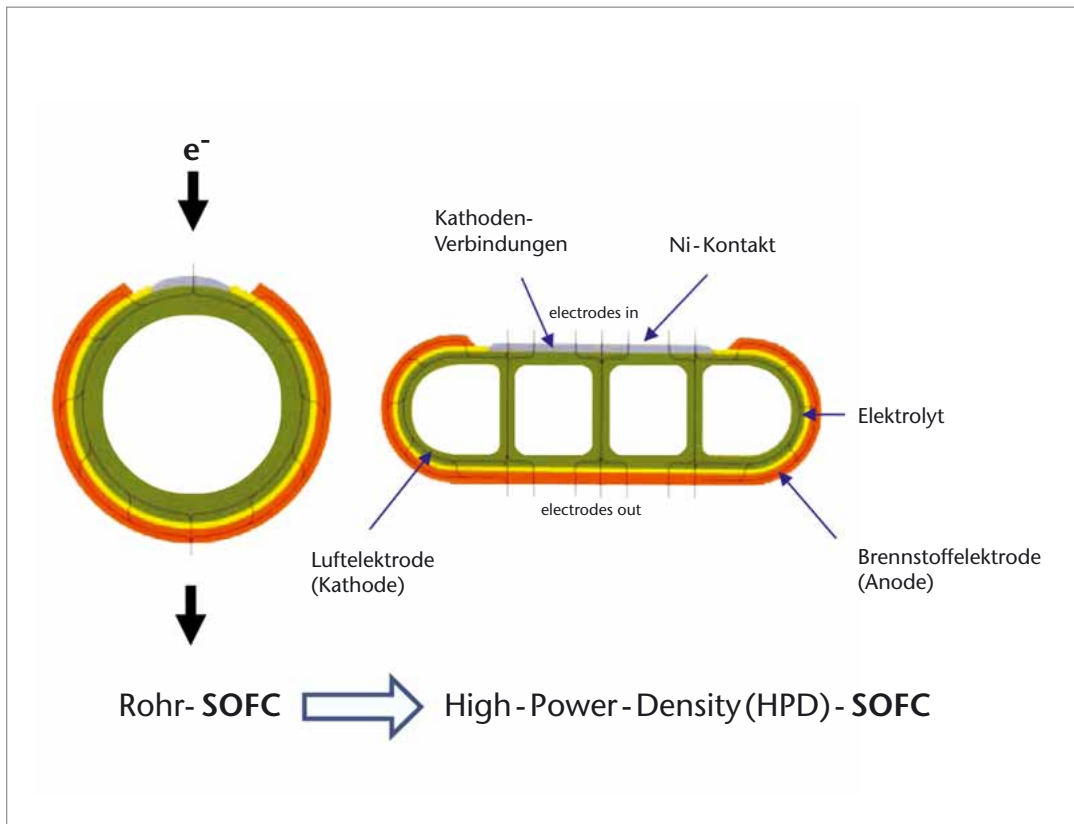


Abbildung 2
Siemens HPD-Flachzelle im Vergleich mit Rohrzelle hinsichtlich der Geometrie

Die an einem Ende geschlossenen Kathodenrohre werden durch Extrudieren² und Sintern³ hergestellt. Die Funktionsschichten der Zellen werden oft durch atmosphärisches Plasmaspritzen aufgebracht. Mehrere Zellen werden zu einem Rohrbündel zusammengefasst, wie Abb. 1 zeigt, und mehrere Rohrbündel bilden einen Generator. In einem derzeitig entwickelten 125 kW Generator sind 1152 solcher Rohrzellen integriert. Hinsichtlich Standzeit und Alterungsraten ist diese Technologie überzeugend: einzelne Zellen arbeiteten mehr als 69 000 Teststunden. Die Gesamtanlagen liefen über 20 000 Stunden. Degradationsraten von nur < 0,1 % in 1000 Stunden wurden gemessen. Hinsichtlich thermischer Zyklierbarkeit konnten über 100 Zyklen nachgewiesen werden.

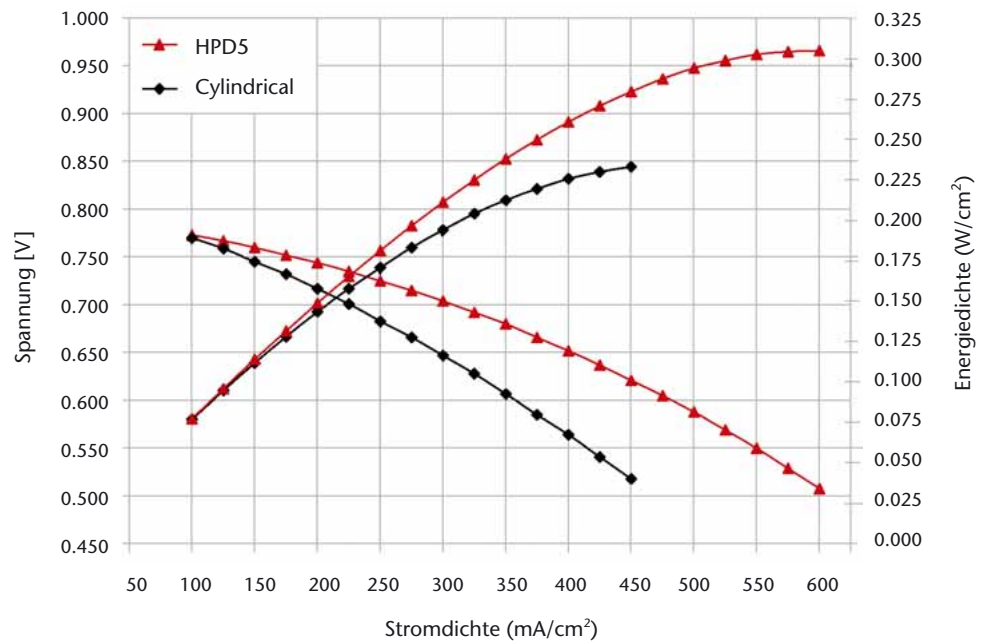
Trotz dieser guten Eigenschaften ist noch eine beträchtliche Kostensenkung bei der Herstellung Voraussetzung für eine Marktreife. Forschungsprojekte mit Zellen höherer Leistung sind hier in der Durchführung.

Höhere spezifische Leistung bedeutet auch niedrigerer innerer elektrischer Widerstand. Dieser wird bei zylindrischen Rohrzellen im Wesentlichen durch den Bahnwiderstand für die Elektronen im Kathodenrohr bestimmt. Eine deutliche Verkürzung der Stromwege verbunden mit Leistungssteigerung wird durch eine flache Rohr-geometrie mit eingezogenen Stegen (Wabenstruktur) möglich. Dies wird durch die Abb. 2 und 3 mit dem Vergleich von Rohrbrennstoffzellen mit sogenannten **HPD** (High Power Density) -Zellen deutlich. Gefördert durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) arbeitet Siemens intensiv mit wissenschaftlichen Einrichtungen wie dem FZ Jülich, dem DLR und dem Fraunhofer IKTS in Dresden zusammen. Das Aufbringen der Funktionsschichten durch weiterentwickelte oder zu adaptierende Verfahren wie **WPS** (Wet Powder Spraying), Roller Coating und Plasmaspritzen im Vakuum (VPS, LPPS) sowie das gleichzeitige Sintern mehrerer Schichten durch „Co-firing“ sind gemeinsame Aktivitäten.

² verarbeiten des Materials zu Rohren oder anderen Profilen

³ keramische Massen durch Erhitzen zusammenbacken lassen

Abbildung 3
Siemens HPD-Flachzelle im Vergleich mit Rohrzelle hinsichtlich der elektrischen Leistungsdichte



Planares SOFC-Konzept des FZ Jülich

Das FZ Jülich arbeitet seit ca. 10 Jahren an Systemen mit planaren, anodengestützten Zellen, wobei vier Institute eingebunden sind. Sie bearbeiten gemeinsam das gesamte Gebiet von der System- und Stapelmodellierung, der Entwicklung von Materialien und ihrer Verarbeitungsmethoden zu Komponenten bis zum Aufbau und Betrieb von Zellenstapeln im Gesamtsystem. Auch Nebenaggregate wie Reformer und Wärmetauscher sind Bestandteil der Forschungs- und Entwicklungsarbeiten. Die Aktivitäten im Bereich der eigentlichen Zelle konzentrieren sich auf zwei Bereiche: die Entwicklung und Optimierung geeigneter Elektroden-, Elektrolyt- und Kontaktwerkstoffe und die Verarbeitung von Pasten, Suspensionen und Schlickern zu Bauteilen bzw. Schichten.

Die Herstellung der Jülicher Membran-Elektroden-Anordnung (MEA) erfolgt ausschließlich über nasschemische Verfahren mit anschließender Sinterung. Das Fertigungsschema ist in Abb. 4 gezeigt. Das mechanisch tragende Element ist das Anodenmaterial, das über einen Warmpressprozess hergestellt wird. Nach Vorsintern des Substrats werden Anode und Elektrolyt durch einen Vakuumschlickerguss auf-

gebracht und der Elektrolyt gasdicht versintert. Die Aufbringung der Doppelkathode erfolgt über Siebdruck mit anschließender Wärmebehandlung. Parallel zu diesem Standardprozess werden auch alternative, kontinuierlich ablaufende Fertigungsverfahren untersucht und adaptiert, die eine bessere Industriekompatibilität und Kostengünstigkeit versprechen.

Abb. 5 zeigt Komponenten des Jülicher planaren SOFC-Projekts und die Realisierung eines Stapels aus 60 Brennstoffzellen (Stacks), die mit einer elektrischen Ausgangsleistung von 13 kW bei einer Betriebstemperatur von 800 °C, betrieben mit Wasserstoff und Luft, ein sehr gutes Ergebnis lieferte. Vom thermischen und elektrochemischen Verhalten her könnte diese Technologie eine gute Basis für die Entwicklung von SOFC-Systemen kleinerer bis mittlerer Leistung, z. B. für die dezentrale Strom- und Wärmebereitstellung im Hausbereich bilden.

Für den im Folgenden zu betrachtenden Einsatz von SOFCs für die Bordstromversorgung im mobilen Bereich sind jedoch wesentliche technische Änderungen Voraussetzung.

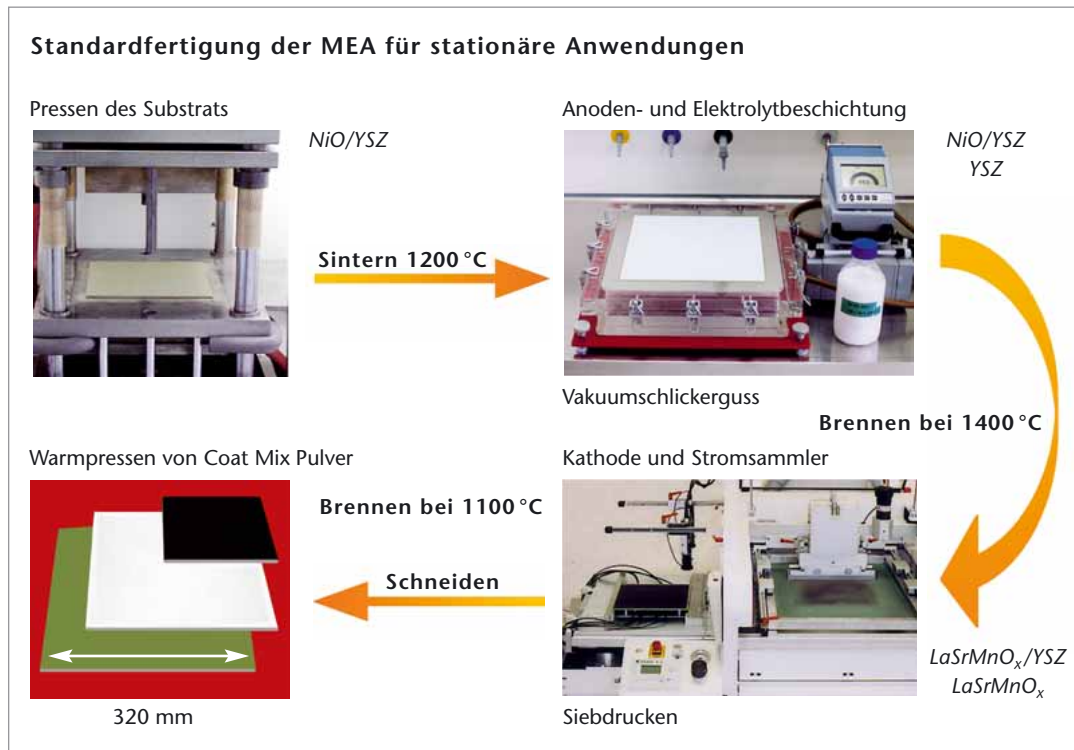


Abbildung 4
Fertigungsschema
planarer SOFCs
im FZ Jülich

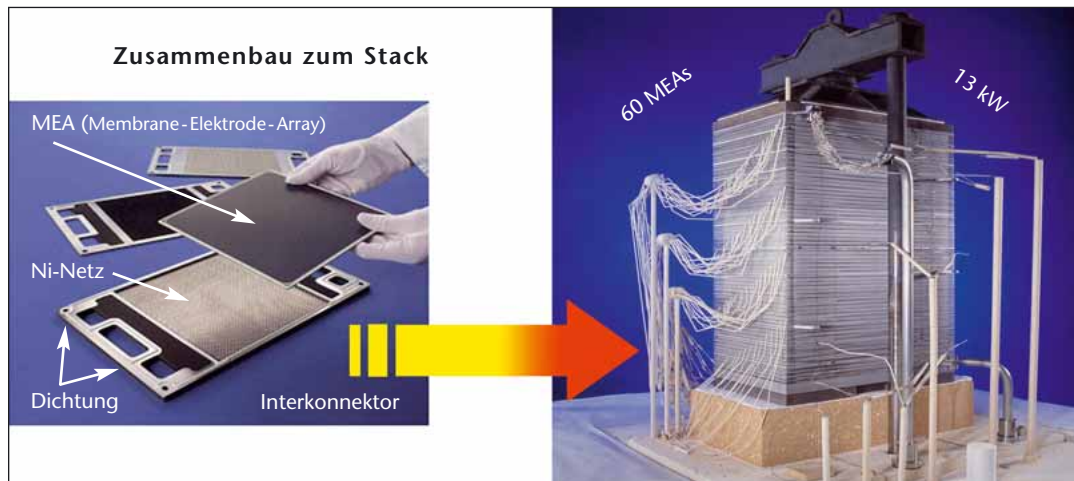


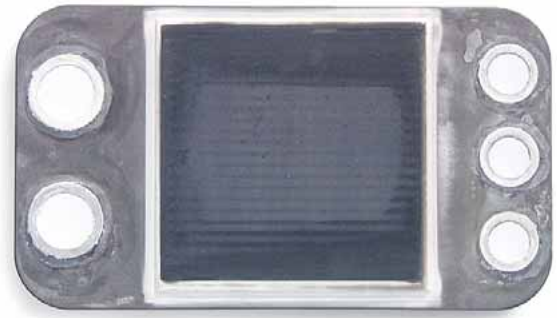
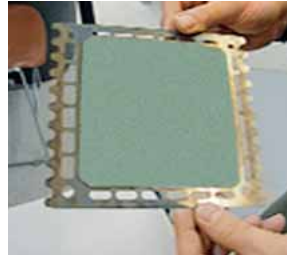
Abbildung 5
FZ Jülich: Zusammen-
bau eines Brenn-
stoffzellenstapels
und gegenwärtige
Entwicklung

SOFCs als Bordstromversorger im mobilen Einsatz

Der Bedarf an elektrischer Leistung in Fahrzeugen steigt kontinuierlich. Dabei wird diese bisher über die vom Motor mechanisch angetriebene Lichtmaschine bereit gestellt. Zahlreiche elektrische Verbraucher sind bereits in Fahrzeugen vorhanden und der Trend zur verstärkten Elektrifizierung besteht weiter, einerseits weil die elektrische Energieform leichter

zu handhaben ist, andererseits weil der Einbau weiterer, die Sicherheit und den Komfort erhöhender Einrichtungen, wie beispielsweise die Standklimatisierung, wünschenswert sind. Einer Steigerung des verfügbaren elektrischen Niveaus sind jedoch in funktioneller und ökonomischer Hinsicht Grenzen gesetzt, da insbesondere im Teillastbetrieb des Motors sich recht geringe Wirkungsgrade bei der Stromerzeugung und eine kritische Belastung des Motors ergeben können.

Abbildung 6
 Neue Generation
 von SOFC-Zellen für
 mobile Anwendungen:
 links Sinterzelle von
 FZ Jülich, rechts
 Kassettenzelle durch
 Vakuumpulver-
 Fertigung im DLR



Die Verfügbarkeit eines motorunabhängigen Generators könnte bei einer unabhängigen Optimierung der beiden Funktionen – Vortrieb und Strom/Wärme-Versorgung – das Fahrzeug-Gesamtsystem effizienter und komfortabler machen. Aufgrund des Vorteils von SOFC-Brennstoffzellen, Treibstoffe wie Benzin oder Diesel als Ausgangsstoffe für die Brenngasbereitstellung zu nutzen, konzentriert sich das Interesse des Industriekonsortiums unter Führung der BMW AG auf das Entwicklungsziel einer motorunabhängigen Bordstromversorgung mit Hilfe einer SOFC-**APU** (**A**uxiliary **P**ower **U**nit). Bei diesem auch vom Wirtschaftsministerium geförderten Verbundprojekt (ZeuS II) sind seitens der Forschungseinrichtungen das FZ Jülich, das DLR, die Universität Karlsruhe und das Fraunhofer ISC in Würzburg beteiligt.

Der Einsatz in Fahrzeugen im Vergleich zur stationären Anwendung bedeutet einige gravierende, zusätzlich zu erfüllende Anforderungen, die vor allem die Startzeit, die Zyklusfestigkeit und das Bauvolumen betreffen. Die im BMW-Konsortium angestrebten Zielwerte für ein Fahrzeug-APU-Stack lauten wie folgt:

Leistung	ca. 5 kW
Brenngas	Benzin-Reformat
Lebensdauer	> 5000 Stunden
Zyklen	> 5000
Brenngasnutzung	> 60 %
Startzeit	< 20 Minuten
Leistungsspezifisches Gewicht	< 4 kg/kW
Leistungsspezifisches Volumen	~ 1 l/kW
Spezifische Systemkosten	< 500 €/kW

Solche Zielwerte benötigen eine neue Generation von Brennstoffzellen, die bei kompakter Bauweise eine hohe Leistungsdichte aufweisen, bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten und vor allem durch niedrige Wärmekapazität und hohe Wärmeleitfähigkeit große Temperaturgradienten und -transienten tolerieren können. Niedrige Arbeitstemperaturen sind auch deshalb anzustreben, um für die Herstellung kostengünstige Materialien einsetzen zu können, wie beispielsweise ferritische Stähle. Mit der Bezeichnung CroFer 22APU wurde vom FZ Jülich und der Firma ThyssenKruppStainless (TKS) ein solcher Stahl mit guten Eigenschaften und angepasster Wärmedehnung entwickelt, der von TKS als Blechhalbzeug zur Verfügung gestellt wird. Durch Stanzen und Prägen werden daraus Formbleche hergestellt, die durch Schweißen zu Kassetten zusammengefügt werden mit einem Zwischenraum für die Zuführung des Brenngases. Das obere Blech weist eine Aussparung auf, in die planare Zellen eingefügt werden.

Bei dieser neuen Zellengeneration stehen zwei Ausführungen und Herstellungstechnologien im Wettbewerb, die Nasspulver- und Sinter-technik des FZ Jülich und die Plasmaspritztechnologie des DLR.

Abb. 6 zeigt die Unterschiede, wobei jeweils die aktiven Zellenflächen etwa 100 cm² aufweisen und die Kassettendicken zwischen 2 und 3 mm liegen. Während das FZ Jülich-System anodengestützt ist, das heißt, die Anode ist die die Zelle tragende Komponente, wird beim DLR-Ansatz ein poröses metallisches Substrat eingesetzt, das gleichzeitig als Brenngasverteiler dient. Auf dieses Substrat werden mit einer

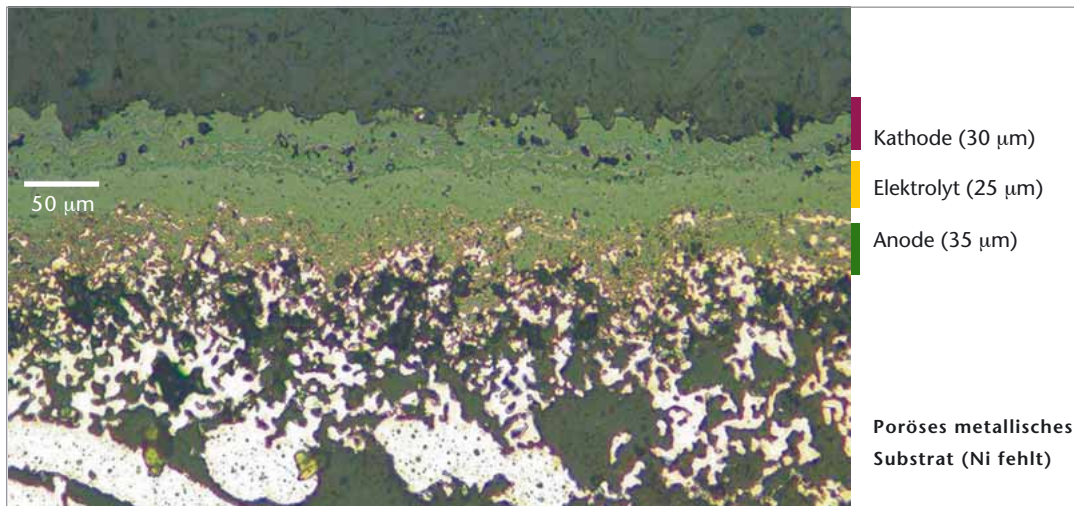


Abbildung 7
 Metallographischer
 Querschliff durch DLR-
 VPS-Zelle

speziellen Plasmaspritztechnik in einer Unterdruckkammer die einzelnen Zellschichten je nach Funktion dicht oder porös aufgebracht. *Abb. 7* zeigt einen Querschliff einer so hergestellten Zelle.

In *Abb. 8* ist eine Beschichtungsanlage im DLR-Institut dargestellt. Diese Anlage kann mehrere, durch Schleusenverbundene Kammern aufnehmen, um eine spätere Produktionsanlage zur kontinuierlichen Schichtherstellung zu entwickeln.

Eine erfolgreiche Realisierung solcher SOFC-Brennstoffzellensysteme für eine Arbeitstemperatur um 800°C könnte eine Basistechnologie für ein breites Spektrum von Anwendungen werden: im Pkw-Bereich, für Busse und Lkws, für Boote und auch für die Bordstromversorgung von Flugzeugen. Auch die Erschließung alternativer Brenngase biogenen Ursprungs, dürfte dann eine lohnende Aufgabe sein.



Abbildung 8
 DLR-VPS-
 Pilotfertigungsanlage

SOFC-Systemaspekte

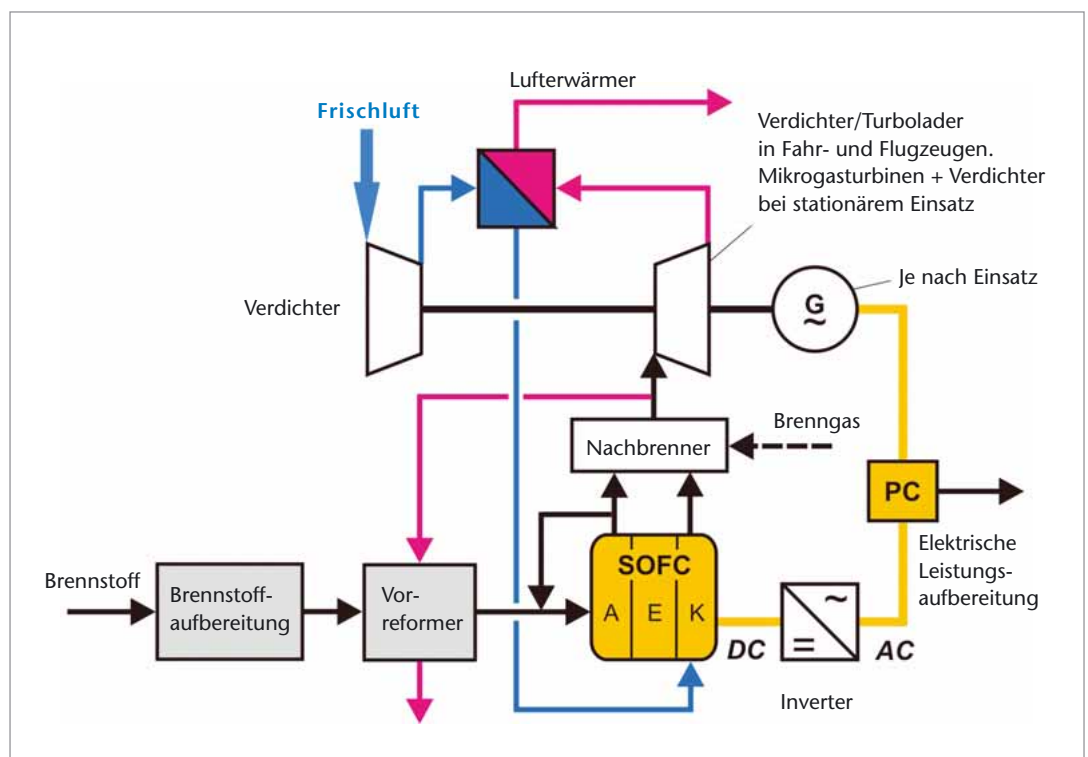
In *Abb. 9* wird das Grundprinzip von SOFC-Brennstoffzellensystemen wiedergegeben. Neben der Brennstoffzelle gehören die Komponenten zur Aufbereitung des Brennstoffs und der Frischluft, zur Konditionierung der elektrischen Leistung und zur Behandlung der Brennstoffzellenabgase zum Gesamtsystem. Bei stationären Anlagen mit Erdgas als Brennstoff gestaltet sich die Brennstoffaufbereitung relativ einfach im Gegensatz zu einer solchen für den mobilen Bereich und für Flugzeuge, bei der auch Schwefelverbindungen im flüssigen Brennstoff ein Problem darstellen können. Wesentlich ist auch, wie das in der Zelle nicht vollständig umgesetzte Brenngas und die Abwärme der Zelle behandelt werden. Meistens wird ein Teil des unverbrannten Brenngases als befeuchteter Zusatz wieder dem frischen Brenngas zugegeben und die Abwärme für den endothermen Reformierungsvorgang verwendet. Eine besondere Bedeutung kommt in diesem Zusammenhang Mikrogasturbinen als weitere Energiewandlerstufen zur Erhöhung des Wirkungsgrades zu. Besonders bei deren Kopplung mit einem Luftverdichter, der beim Einsatz in

Flugzeugen zur Bordstromversorgung als APU (Auxiliary Power Unit) besonders wichtig ist, um in großen Flughöhen bei dem stark reduzierten Sauerstoffpartialdruck (in 10 km nur noch etwa 20% des Wertes der Meereshöhe) die Brennstoffzellenleistung zu erhalten.

In allen Fällen ist eine kompakte Systembauweise mit ausgeklügeltem Wärmemanagement Voraussetzung für einen hohen Systemwirkungsgrad. Anordnung und Ausführung dieser Komponenten sind direkt von den Einsatzbedingungen und der Realisierungsweise des SOFC-Systems abhängig.

Der derzeit meist noch unbefriedigende Entwicklungsstand, bzw. ihre noch zu hohen Kosten behindern gegenwärtig die technische Einführung von SOFC-Systemen in die Anwendung. Dieser Herausforderung muss weiterhin das Hauptaugenmerk der Forschungs- und Entwicklungsanstrengungen gewidmet werden. Daneben müssen auch so wichtige Komponenten wie die zur Brenngasaufbereitung (Reinigung, Reformierung, Nachverbrennung) und die Mikrogasturbine weiterentwickelt werden, um zeitgleich alle Systemteile für den technischen Einsatz zu Verfügung zu haben.

Abbildung 9
Grundprinzip von
SOFC-Systemen



Literatur

Lang, M., Franco, Th., Henne, R., Schiller, G., Ziehm, S. „Development and Characterisation of Vacuum Plasma Sprayed SOFC for Stationary and Mobile Application“, Fuel Cell Seminar 2003, Miami Beach, Fl, USA, Nov. 2003

Schiller, G., Henne, R., Lang, M., Müller, M., „DC and RF Plasma Processing for Fabrication of Solid Oxide Fuel Cells“, International Thermal Spray Conference and Exhibition (ITSC 2004), Osaka, Japan, 10 - 12 May 2004, Conf. Proc. On CD (Application III), DVS - Verlag, Düsseldorf (2004)

Steinberger-Wilckens, R., de Haart, L.G.J., Vinke, I.C., Blum, L., Cramer, A., Rimmel, J., Blaß, G., Tietz, F., Quadackers, W.J., „Recent Results of Stack Development at Forschungszentrum Jülich“, Proc. 8th Int. Symposium on Solid Oxide Fuel Cells (SOFC VIII)

Menzler, N.H., Zahid, M., Buchkremer, H.P., „Foliengießen von Substraten für anodengestützte oxidkeramische Brennstoffzellen (SOFC)“, in Kriegesmann, J., (Hrsg.): Technische Keramische Werkstoffe, Verlag Deutscher Wirtschaftsdienst, Kap. 3.4.6.1 (2004), 1 - 21

Wetzel, F.-J., Schneider, J., „Future Powertrain Technology Projects“, 14th World Hydrogen Energy Conference, June 9-13, 2002, Montreal, Can.
Lamp, P., Tachtler, J., Finkenwirth, O., Mukerjee, S., Shaffer, St., „Development of an Auxiliary Power Unit with Oxide Fuel Cells for Automotive Applications“, Fuel Cells 2003, 3, No. 3, Wiley-VCH, 2003

Beset, N.F., Borglum, B.P., Schichl, H., Schmidt, D.S., „SOFC-Technologie von Siemens: auf dem Weg zur kommerziellen Nutzung“, Siemens Power Journal 1/2001

Flower, Th., „SOFC, the Challenge for Future Power Generation“, Proc. International Conf. „The Fuel Cell World“ (2004) 258-267, June 28 - July 2, 2004, Lucerne, CH. Edit. U. Bossel