



Brennstoffzellensysteme und Wasserstofftechnik

Fuel Cell and Hydrogen Systems

Die Forschungsarbeiten im Bereich von innovativen Brennstoffzellensystemen und Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff werden in dem am 01. Oktober 2001 unter der Leitung von Dipl.-Ing. Dr.techn. Viktor Hacker gegründeten Forschungslabor des Instituts für Chemische Technologie anorganischer Stoffe durchgeführt. Die Arbeiten werden durch die Christian-Doppler-Gesellschaft (CDG) gefördert. Die Forschungs- und Entwicklungsschwerpunkte sind die effiziente und umweltfreundliche Erzeugung von Wasserstoff durch ein neu entwickeltes Verfahren und Forschungsarbeiten im Bereich Niedertemperaturbrennstoffzellen für die mobile Anwendung. Am Forschungsprojekt sind gegenwärtig vier Doktoranden aus den Studienrichtungen Chemie, Technische Physik, Maschinenbau und Verfahrenstechnik sowie zwei Post-Docs beschäftigt. Die Industriepartner für die zwei Forschungsschwerpunkte (Module) sind AVL List GmbH, OMV AG und VOEST ALPINE Linz GmbH.

Die Brennstoffzelle als zukünftiger Stromerzeuger für die mobile Anwendung

Die Anforderungen an die Brennstoffzelle als Stromerzeuger ergeben sich aus dem Leitgedanken der Nachhaltigkeit für zukünftige Energiesysteme und umfassen sowohl in stationären als auch in mobilen Einsatzbereichen Umweltverträglichkeit, hohe Effizienz der Stromerzeugung, Verbrauchernutzen, Wartungsaufwand und den Einsatz von erneuerbaren Energieträgern. Brennstoffzellen erfüllen diese Anforderungen, da die chemische Energie des Brennstoffes direkt und ohne Umwege über thermische und mechanische Energie in elektrische Energie umgesetzt wird. Obwohl Brennstoffzellensysteme gegenwärtig wirtschaftlich noch nicht konkurrenzfähig sind, wird die Brennstoffzelle aufgrund der schnellen Entwicklung der volumen- und massenspezifischen Leistungsdichten der Zellstapel und der damit verbundenen Materialeinsparungen sowie der Vereinfachung der Gesamtsysteme bereits in den kommenden Jahren eine konkurrenzfähige Alternative zu herkömmlichen Energietechnologien darstellen.

Die Komplexität des Brennstoffzellensystems in der Fahrzeuganwendung, bestehend aus dem Brennstoffzellenstapel, den Brennstoffverarbeitungs-komponenten, den Hilfskomponenten und den Subsystemen zur Luftzufuhr, dem Temperaturmanagement, der Wasserrückgewinnung- und Aufbereitung, Ventilation, sowie Systemsteuerung und Diagnose, wird im wesentlichen durch die Wahl des Brennstoffes bestimmt. Die erste Wahl für den stationären Einsatz von Brennstoffzellen wird kurz- bis mittelfristig Erdgas sein. Für die mobile Anwendung von Brennstoffzellen in Fahrzeugen wurde die Wahl noch nicht getroffen: der Großteil der Prototypen wird gegenwärtig mit komprimiertem Wasserstoff betrieben, jedoch kommt ebenso Methanol und in geringerem Ausmaß, vor allem in den USA, Benzin zum Einsatz. Aus Methanol (bzw. Benzin) wird dabei in einem Reformier Wasserstoff gewonnen. Dies führt jedoch zu unerwünschten Emissionen durch den Reformier, welche in Zukunft durch den Einsatz von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen vermieden werden können.

Neben dem Einsatz der Brennstoffzelle als Stromerzeugungsaggregat für den Fahrzeugantrieb wird aber auch die Verwendung von Brennstoffzellen als APU (Auxiliary Power Unit) untersucht. Dies würde den Ersatz des vom Motor angetriebenen Generators zur Folge haben, da die Stromerzeugung gerade im Teillastbereich des Motors mit äußerst niedrigem Wirkungsgrad erfolgt. Aus der Wahl der Brennstoffzelle ergeben sich aber auch für die APU direkt die Anforderungen an den Brennstoff. Interessant erscheint in diesem Zusammenhang der Einsatz von Direkt-Methanol-Brennstoffzelle als Zelle mit einem flüssigen, leicht transportierbaren Treibstoff oder der Einsatz von Hochtemperaturbrennstoffzellen aufgrund der Möglichkeit der internen Reformierung von Treibstoff in der Zelle. Weitere Anwendungen für APUs ergeben sich in Bussen, Lastkraftwagen, Lokomotiven, Flugzeugen und Schiffen. Eine Option des Einsatzes von Brennstoffzellen als zukünftiges hocheffizientes Antriebsaggregat von Fahrzeugen ergibt sich durch den Einsatz als „Mild Hybrid Vehicles (MHV)“. MHV basieren auf zwei unterschiedlichen Antriebsaggregaten, wobei jedoch die zweite Antriebsquelle das Fahrzeug nicht alleine fortbewegen kann. Zusätzlich zum Transportsektor hat die DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) auch ein breites Anwendungsspektrum in tragbaren Anwendungen.

Das Modul Brennstoffzellensysteme

Die Forschungsarbeiten konzentrieren sich auf die Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (DMFC). Die DMFC setzt an der Anode flüssiges oder dampfförmiges Methanol um und ist damit die einzige Brennstoffzelle die einen flüssigen Brennstoff ohne Reformier umsetzen kann. Die DMFC kombiniert die Vorteile der Wasserstoff-Brennstoffzellen (hoher elektrischer Wirkungsgrad und minimale Emissionen) und die des flüssigen und daher leicht transportierbaren Energieträgers Methanol. In der DMFC wird Methanol mit Hilfe des Katalysators, zumeist einer Mischung aus Platin und Ruthenium, zu Protonen (H⁺-Ionen), Elektronen (e⁻) und Kohlendioxid (CO₂) aufgespalten. Während die Protonen durch den Elektrolyten zur Kathodenseite gelangen, werden die Elektronen durch die Elektroden-schichten abgegeben und über einen elektrischen Verbraucher zur Kathode geleitet. Dort erfolgt ebenfalls katalysiert und unter Aufnahme der Elektronen die Rekombination von Protonen und Sauerstoff zu Wasser. Als Elektrolyt zum Protonentransport wird eine Polymermembran eingesetzt. Diese Membranen sind methanoldurchlässig und es kommt zum so genannten „Methanol-Crossover“, das zu Spannungsverlusten in der Zelle und in Folge zu einer Reduktion des elektrischen Wirkungsgrades und zusätzlich zu einer deutlichen Steigerung der Emissionen führt. Auch eine höhere Betriebstemperatur zur Vermeidung der Vergiftung des Katalysators wäre wünschenswert, doch die wasserhaltige Membran trocknet bei höheren Temperaturen aus und es kommt zu einer drastischen Abnahme der Leitfähigkeit. Dieses Forschungsprojekt konzentriert sich auf die Erprobung neuer innovativer Zelldesigns, wobei der Ersatz der Membranen durch einen zirkulierenden flüssigen Elektrolyten, bzw. die Kombination von flüssigen und festen Elektrolyten untersucht wird. Im Labor werden einzelne Zellen sowohl mit kommerziell erhältlichen, als auch mit selbst gefertigten Elektroden getestet. Die

Elektroden werden aufbauend auf dem Know-How der Fertigung von alkalischen Elektroden am Institut für Chemische Technologie anorganischer Stoffe hergestellt. Die Charakterisierung der Elektroden erfolgt in Testzellen. Nach der Evaluierung der Leistungsfähigkeit der Einzelelektroden ist der Bau eines Zellstapels geplant. Für den Test von Brennstoffzellenstapeln steht ein in einem Vorprojekt in Zusammenarbeit mit AVL List entwickelter Teststand zur Verfügung. Aufbauend auf den Laboruntersuchungen wird der Protonen-, Wasser-, und Methanoltransport im Elektrolyten modelliert und die optimalen Betriebsparameter für die DMFC in Abhängigkeit des Betriebsdruckes, der Betriebstemperatur und des Elektrolyten



Reformer Sponge Iron Cycle test stand

bestimmt. Für die Optimierung der Einzelkomponenten des Gesamtsystems werden die Energie- und Massenströme modelliert.

Wasserstoff als Treibstoff der Zukunft

Für die Reduzierung der Emissionen in Kraftwerken und in Fahrzeugen bieten sich kurz- bis mittelfristig zwei Optionen an. Erstens, die weitere Optimierung der schon seit hundert Jahren entwickelten Verbrennungskraftmaschine und zweitens die Nutzung ähnlicher, aber wesentlich umweltfreundlicher Brennstoffe wie zum Beispiel Rapsöl, Erdgas oder, wie schon diskutiert, Methanol.

Mittel- bis langfristig wird die Umstellung auf Wasserstoff zu einem universell einsetzbaren und emissionsfreien Energieträger führen. Die Gründe für diese Umstellung sind die beschränkten Ressourcen fossiler Energieträger und die mit ihrer Nutzung verbundene Umweltbelastung, insbesondere auch die klimarelevanten Emissionen. Erst vor dem Hintergrund der stufenweisen Einführung der Solarwasserstoff-Energiewirtschaft kommt dem Wasserstoff eine strategische Bedeutung bei der Speicherung und dem Transport von Energie als schadstofffreier Energieträger zu. Die Einführung von Wasserstoff muss aber in jedem Fall mit einer Effizienzsteigerung der Stromproduktion (oder der Effizienz, zum Beispiel der „well to wheel efficiency“) verbunden sein.

Angesichts der langen Vorlaufzeiten von der (geplanten) Umstellung der existierenden Infrastruktur auf einen neuen Energieträger bis hin zur Erlangung relevanter Marktanteile, muss eine frühzeitige kontinuierliche Entwicklung, Erprobung und Demonstration begonnen werden. Der derzeitige Weltjahresbedarf an Wasserstoff beträgt ca. 550 Milliarden mN₃. Nahezu 90 % dieses Gesamtumsatzes werden für die Herstellung von Ammoniak und bei der Verarbeitung

von Mineralölen benötigt und nur ca. 1 % kommt als Treibstoff in den Weltraumprogrammen zur Anwendung. Die Wasserstoffgewinnung erfolgt beinahe ausschließlich aus Mineralölfractionen 48 %, Erdgas 30 % und Kohle 16 %.

Die wirtschaftlichsten Verfahren sind heute die Gewinnung von Wasserstoff aus der Dampfreformierung von Erdgas, der partiellen Oxidation von Schweröl und der Vergasung von Kohle mit nachfolgender Feinreinigung des Wasserstoffes. Die umweltfreundliche Erzeugung von „Wasserstoff aus Wasserkraft“ über den Weg der Elektrolyse von Wasser wird derzeit noch durch die höheren Produktionskosten beschränkt.

Das Modul Wasserstoff als Energieträger

Langfristig wird der aus erneuerbaren Energieträgern gewonnene Wasserstoff zunehmend die auf Erdöl basierenden Energieträger im Bereich der Stromerzeugung verdrängen und auch eine wesentliche Rolle in der Industrie, wie zum Beispiel in der Eisen- und Stahlherzeugung, zur Reduzierung von Kohlendioxidemissionen einnehmen.

Ein innovatives Verfahren zur Wasserstoffherstellung bildet den zweiten Schwerpunkt der Forschungstätigkeiten

im Rahmen der von der Christian-Doppler-Gesellschaft geförderten Forschungsarbeiten. Der Forschungsschwerpunkt liegt in diesem Zusammenhang auf einem an der TU Graz entwickelten Systemkonzept zur effizienten Wasserstoffherstellung, dem so genannten Reformer Sponge Iron Cycle (RESC). Das neue Systemkonzept RESC zur Erzeugung von Wasserstoff basiert auf der Kombination eines Reformers für Kohlenwasserstoffe und des Eisenschwammprozesses und ermöglicht sowohl den Einsatz von Kohlenwasserstoffen als auch von Synthesegasen als Brennstoff. Dieses System wird als wichtiger Teil einer Übergangstrategie angesehen, die von dem gegenwärtigen, auf fossilen Energieträgern basierenden Energieversorgungssystem zu dem zukünftigen, auf erneuerbaren Energien aufbauenden Energieversorgungssystem führt.

Der Eisenschwammprozess ist ein diskontinuierliches Verfahren. Im Reduktionszyklus wird der Reaktor bei einer Betriebstemperatur von ca. 800°C mit dem Synthesegas durchströmt. Die im Synthesegas enthaltenen Brenngase, in erster Linie Kohlenmonoxid und Wasserstoff, reduzieren die Kontaktmasse (Eisenoxid in Form von Pellets). Das aus dem Reaktor austretende Schwachgas enthält Reste von Wasserstoff und Kohlenmonoxid. Wenn die Kontaktmasse im Reaktor bis zum chemischen Gleichgewicht reduziert ist, wird dem Reaktor Wasserdampf zugeführt. Im Oxidationszyklus reagiert der Wasserdampf mit der Kontaktmasse und bildet Wasserstoff. Nach der erfolgten Oxidation der Pellets zu Eisenoxid beginnt der Zyklus wieder von vorne. Das Synthesegas für den Eisenschwammprozess kann zum Beispiel durch die Vergasung von Holz gewonnen werden.

Die Untersuchungen am RESC konzentrieren sich auf die Optimierung der Kontaktmasse und der Abstimmung der Katalysatoren



Production of DMFC test cells

im Reformier mit den Anforderungen der Kontaktmasse an das Synthesegas. Genutzt werden dazu ein in Vorprojekten entwickelter, teilautomatisierter Teststand für den Eisenschwammreaktor sowie ein neuer Teststand zur Evaluierung von Katalysatoren für verschiedene Kohlenwasserstoffe. Die Funktionsweise des RESC Prozesses wird im Rahmen des Projektes in einer Versuchsanlage demonstriert. Grundlage für die Dimensionierung der Anlage des RESC sind die Modellierung der Energie- und Massenströme im Reformier und im Eisenschwammreaktor. Der wesentliche Vorteil gegenüber dem Eisenschwammprozess ist der zu erwartende höhere Wirkungsgrad der Wasserstofferzeugung.

Fuel Cell and Hydrogen Systems

Fuel cell technology offers the potential to excel today's automotive power techniques in terms of environmental compatibility, consumer's profit, costs of maintenance and efficiency. Fuel cell systems demonstrated high efficiencies, low emissions, a low level of noise and the applicability of a wide variety of fuels as well as superior reliability and durability in spacecraft and stationary applications. Even though fuel cells are currently economically competitive in niche markets only, detailed engineering studies suggest that fuel cells will be able to compete in mobile and stationary applications even without a major technical breakthrough.

The complexity of a fuel cell system including fuel processing components, auxiliary components and subsystems is primarily related to the used fuel. In stationary applications, natural gas will be the fuel of choice in the near-term future. In mobile applications, compressed hydrogen is currently favoured as fuel, with methanol being the second major fuel option.

A wider introduction of fuel cells into mass-production cars could very likely not start by providing propulsion, but rather power for on-board electrical sub-systems. The on-board power consumption has considerably increased in the last decades because many auxiliary systems that are still operated mechanically nowadays will be preferably operated by electric actuators in the future. Nowadays, electrical energy is produced by the on-board generator. If the generator was replaced by a fuel cell unit, electrical energy could be generated in a much more efficient way. This is especially true when the internal combustion engine is running in idle mode and used to provide electrical energy and heat only. These could in turn be obtained from the fuel cell APU (auxiliary power unit). Another vehicle concept where fuel cells are currently investigated in are mild hybrid vehicle. In such a drive train, a secondary power plant aids the primary device by providing additionally propulsion at strong acceleration for example, but is not strong enough to propel the vehicle on it's own. Operating fuel cells in such a mild hybrid drive train results in very favourable power system characteristics in terms of overall efficiency and performance.

The research work done at the laboratory in the area of fuel cell systems focuses on direct methanol fuel cells (DMFC). DMFC are the only type of fuel cell that can be operated on a liquid fuel without an external reformer, thus combining the advantages of a hydrogen fuel cell (high electrical efficiency, small emissions) with that of an easy-to-handle liquid fuel.

A new system of a Direct Methanol Fuel Cell with Circulating Electrolyte (DMFC-CE) is investigated. The DMFC-CE has the potential to solve the problem of methanol crossover (chemical short-circuiting) and at the same time has the advantages of a circulating electrolyte. This liquid electrolyte is arranged behind a matrix. The matrix could be a proton exchange membrane, but the goal is to find a more inexpensive material to reduce methanol diffusion into the electrolyte. The circulating liquid electrolyte con-

taining traces of methanol is pumped out of the cell and thereby prevents crossover. Since the liquid electrolyte is pumped through the system, the fuel cell can easily be interrupted and deactivated, avoiding a loss of methanol between operating periods. Traces of methanol in the electrolyte can then be recovered and the electrolyte re-cycled into the cells.

The implications of operating parameters on stationary, as well as non-stationary behaviour of system components are investigated and optimised by system modelling. For the evaluation of heat and mass transfer as well as the flow distribution and the water management in DMFC-CE, a mathematical model will be adapted. The model enables the investigation of DMFC-CE performance under variation of load or gas supply.

A reduction of emissions in the near future can be achieved by two ways: either by improving internal combustion engine-technology, or by introducing a new, environmentally-friendlier fuel such as rape-seed oil, natural gas or methanol. Since the conversion of existing infrastructure from current fossil fuels to a new source of energy will take a considerable amount of time, research and development work leading towards this goal must be pursued already at this early stage.

Currently, the global annual hydrogen demand is approximately 50 million tons (550 billion Nm³). Approximately 90% of this amount is consumed in ammonia production, a mere 1% is actually used as fuel in space programs.

The economically favoured ways of producing hydrogen are currently the reformation of natural gas, partial oxidation of fuel oil, and coal gasification. The environmentally-friendly production of hydrogen via electrolysis utilizing power from hydro-electric power plants is not yet cost-competitive.

Hydrogen produced by regenerative means will replace fossil fuels in their position in power generation as well as in the industry, such as in steel-making for example.

Within the hydrogen module, it is intended to investigate and adapt a process cycle referred to as Sponge Iron Reaction (SIR) process, which has already been proven for gas clean-up to gain hydrogen from gasified biomass. The combination of a special reforming process with this purification method, the so-called Reformer Sponge Iron Cycle (RESC) shall offer a relatively uncomplicated technique for producing of hydrogen of appropriate purity on a high level of efficiency from natural gas and liquid hydrocarbons.

The original SIR process was developed for low BTU gases. Process behaviour and long-term stability were investigated up to now using different contact masses (industrial iron ore pellets), moving between the magnetite and wuestite stage of oxidation. Since some of the iron ore contact mass will be reduced to iron instead of merely wuestite, this poses new requirements to the material. As mechanical resistance, high reactivity and good chemical stability of the contact mass in use are of crucial importance, especially when parts of the contact mass are repeatedly reduced to the iron stage of oxidation, thorough investigation of physicochemical behaviour of the contact masses is desired. Therefore, a major part of the planned work will concentrate on further material optimisation.

Parallel to experimental investigation, a mathematical model of the RESC is developed, taking thermodynamic equilibrium data and heat transfer, as well as material and energy balances into account. Calculations with varying input parameters will help to determine optimised operating conditions. Heat management will be considered when designing a reformer heated by combustion of the lean gas and an additional fuel. The model will then be adapted and refined on the basis of experimental data, and finally result in the design of an optimised hydrogen generation unit.