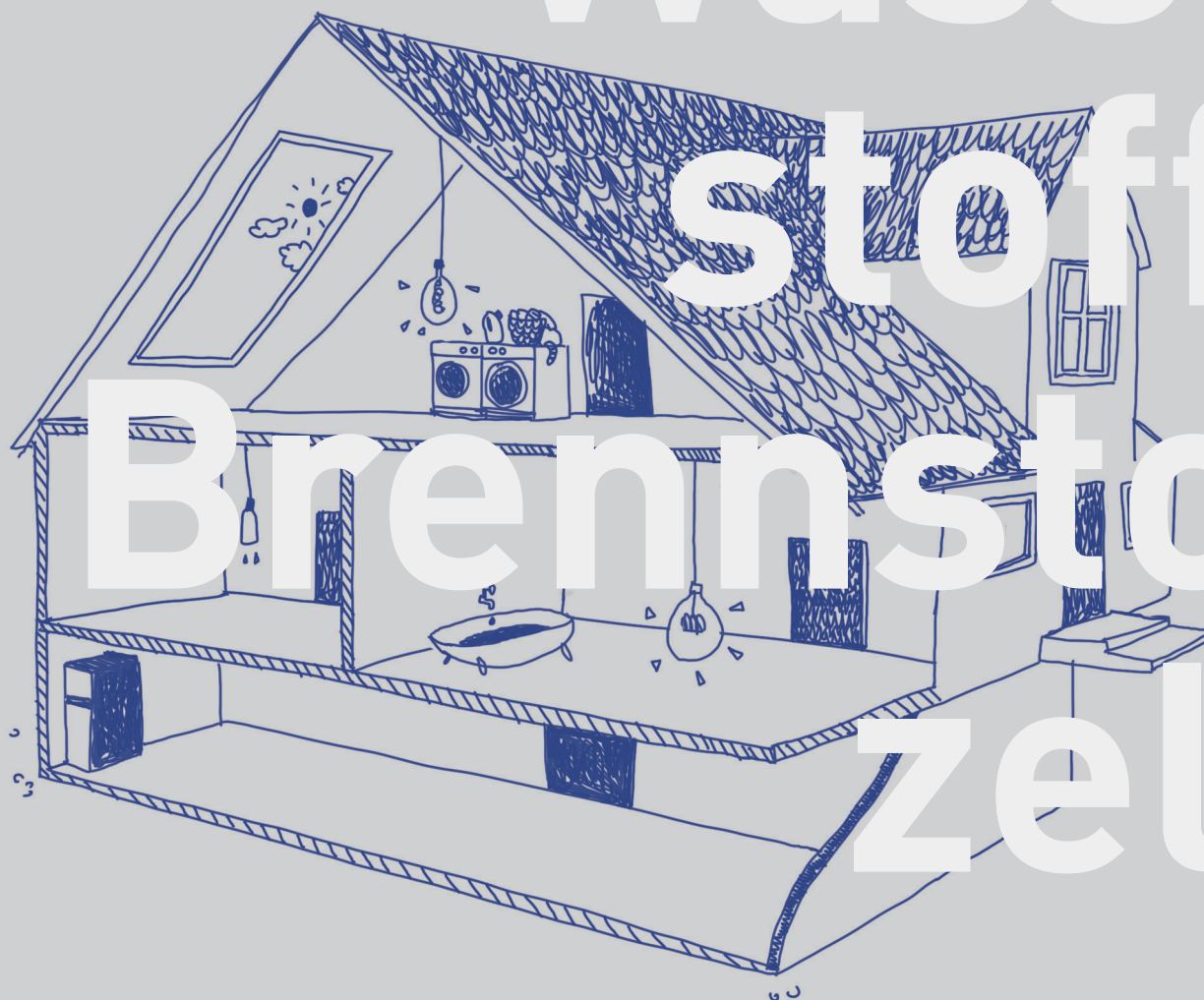
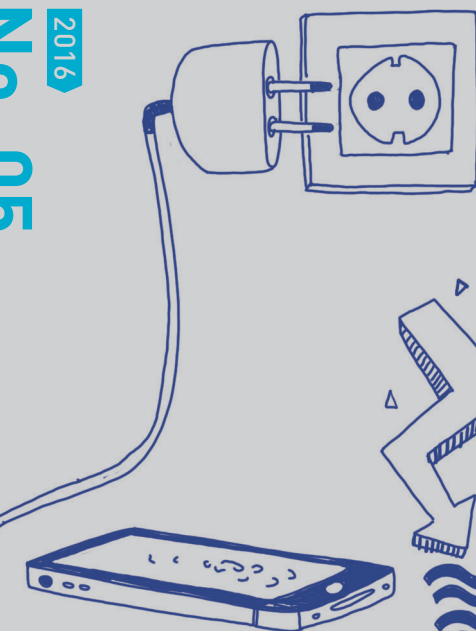




Wasser stoff + Brennstoff zelle

VORWORT

Seite 03

Österreichische Initiative zur Forcierung von regenerativem Wasserstoff

Seite 05

Österreich als zentrale Energiespeicherregion, als Knotenpunkt im Energietransport, als Volkswirtschaft mit starker Industrie und als bedeutender Standort für erneuerbare Energieträger beschäftigt sich intensiv mit dem Thema Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen.

WIVA P&G - Wasserstoffinitiative Vorzeigeregion Austria Power & Gas

Seite 09

Die Vorzeigeregion bietet die Chance den Wirtschaftsstandort Österreich zu stärken und langfristig zu sichern. Erarbeitet wird die Basis für eine international sichtbare Vorzeigeregion, indem im Wasserstoffsektor tätige österreichische Forschungseinrichtungen und Industrieunternehmen vernetzt und Synergien geschaffen werden.

H2desorb - H2 Speicher aus mikro- und nanostrukturiertem Magnesium für optimale De- und Adsorption

Seite 17

Das im Projekt „H2desorb“ gewonnene quantitative Verständnis der Dissoziations- und Speichermechanismen des Wasserstoffs eröffnet Chancen auf ein gezieltes Design des Speichermaterials zur Realisierung schneller Speicherraten auch bei niedrigen Speichertemperaturen.

ELTSECCS - Ausdehnung der Lebensdauer von SOFC Elektrolyten, Kathoden, Zellen und Stacks

Seite 25

Ziel ist eine Erhöhung der Lebensdauer von SOFC-Systemen durch Erforschung der Mechanismen der elektrolyt- bzw. kathodenseitigen Degradation, sowie jener von Zellen und Stacks. Entwickelt werden ua. Materialien mit verbesserter Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit bzw. Kinetik der Sauerstoffeinbaureaktion.

SOFCool - CCHP Anlage mit Multi-Fuel Konzept für den Einsatz erneuerbarer Energieträger

Seite 35

Moderne Kraftwerke müssen einen Betrieb auf Basis erneuerbarer Energieträger ermöglichen und einen hohen Gesamtwirkungsgrad aufweisen, um den CO₂-Ausstoß zu senken. Um diese Ziele zu erreichen, werden die Technologien Solid Oxide Fuel Cell und Absorptionskältemaschine zu einer Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung kombiniert.

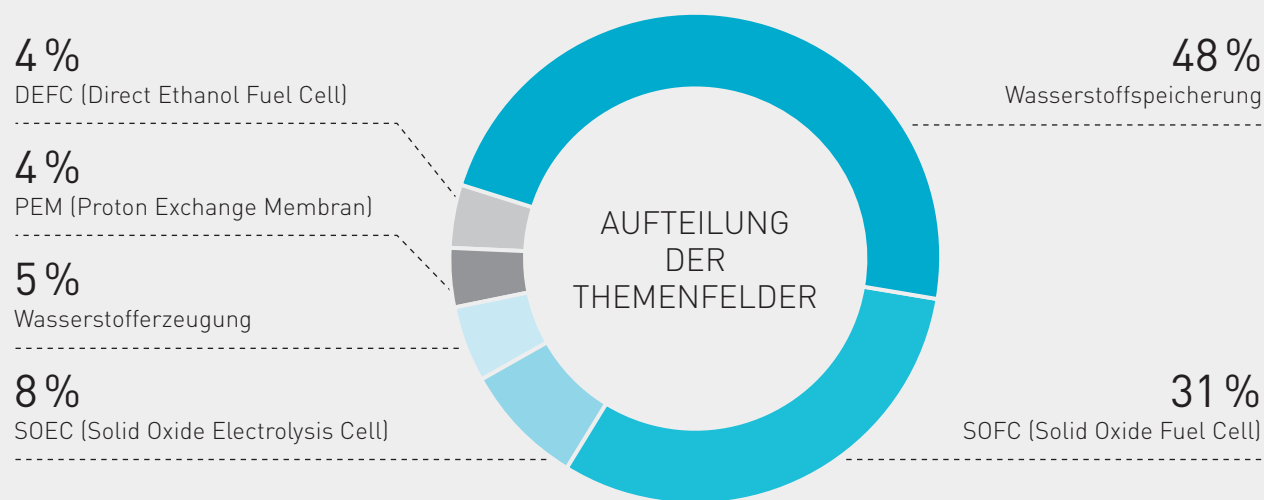
PVD-Technologie - Modell-Mikro-Festoxid-Brennstoffzellen

Seite 47

In „PVD-Technologie“ wurden Realisierbarkeitsstudien angestellt, mit dem Ziel, eine NiCu/YSZ-Modellanode herzustellen und zu charakterisieren. Als Präparationsmethode diente eine physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD), nämlich das Magnetronspattern.

Alle geförderten Projekte im Überblick

Seite 54



QUELLE:
Klima- und Energiefonds, Stand: Oktober 2016



„Wasserstoff und Brennstoffzelle können eine wichtige Rolle bei der Umsetzung der Energiewende einnehmen. Deshalb unterstützt der Klima- und Energiefonds mit seinem Energieforschungsprogramm intensiv die Erforschung und Entwicklung von effizienter Wasserstoff- und Technologietechnologie.“

THERESIA VOGEL, GESCHÄFTSFÜHRERIN DES KLIMA- UND ENERGIEFONDS

Wasserstoff in Strom umwandeln

*“Die Energie von morgen ist Wasser, das durch elektrischen Strom zerlegt worden ist“
weissagte Jules Verne 1870 in seinem Buch „Die geheimnisvolle Insel“.*

Jules Verne hatte Recht: Wasserstoff kann uns von der Abhängigkeit von fossilen Energieträgern befreien. Österreichische Forscher leisten einen wertvollen Beitrag Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie bis zur Mitte des nächsten Jahrzehnts wettbewerbsfähig im Energiesystem zu etablieren.

Seit 2007 unterstützte der Klima- und Energiefonds die zukunftsweisende Entwicklung der Wasserstoff- und Brennstoffzellentechnologie für stationäre Anwendungen mit rund 23 Millionen €. Ziel ist die beschleunigte Markteinführung durch Technologieentwicklungen für die stationäre Nutzung der Brennstoffzelle welche durch die Erhöhung der Leistungsdichte bzw. der Lebensdauer, sowie der Reduktion der Herstellungskosten und der optimierten Herstellung von Wasserstoff und Methan entlang der Gesamtkette von der CO₂ Abtrennung, Elektrolyse und Methanisierung bis zur Wiederverstromung erreicht werden soll.

Eine aufschlussreiche Lektüre wünscht Ihnen

Ihr Klima- und Energiefonds



Österreichische Initiative zur Forcierung von regenerativem Wasserstoff

Keynote

Eine ökologisch nachhaltige sichere Energieversorgung, die ökonomisch gangbar und sozial verträglich ist, genießt in der europäischen Politik einen hohen Stellenwert. Aus verschiedenen energetischen, sozialen, ökonomischen und ökologischen Gesichtspunkten muss es zu einer Umstellung der europäischen Energieversorgung kommen. Die Nutzung von Wasserstoff auf Basis erneuerbarer elektrischer Energie (direkt oder als synthetisches Methan bzw. als alternative Kohlenwasserstoffe aus Wasserstoff) hat eine Reihe von Vorteilen, die diesen Umstellungsprozess maßgeblich fördert und simultan dazu wichtige Probleme des Ausbaus erneuerbarer Energieträger lösen kann.

Ausgangssituation

Trotz intensiver Anstrengungen in den Bereichen Energieeffizienz und Erweiterung des Einsatzes erneuerbarer Energieträger ist die Abhängigkeit von importierten fossilen Energieträgern in die Europäische Union (EU) noch immer sehr hoch. So wurden im Jahr 2015, trotz des niedrigen Ölpreises, fossile Energieträger mit einem Wert von an die 270 Mrd. € importiert, was über 20% aller Importe in die EU beansprucht. Sowohl aus ökonomischer Sicht (Wertschöpfungsabfluss) als auch aus ökologischer Sicht

(Reduktion von Treibhausgasemissionen) gilt es daher, die Abhängigkeit von importierten fossilen Energieträgern zu reduzieren. Nach unseren Berechnungen könnte zB. bei einer Erhöhung der gesamten Energie-Eigenversorgung um 10 Prozentpunkte des Gesamtenergieverbrauches in der EU ein positiver Beitrag auf das Bruttoinlandsprodukt (BIP) von ca. 2,4% erreicht werden – im Jahr 2015 entspräche dies zusätzlichen 330 Mrd. € in der EU.

Wasserstoff aus erneuerbarem Strom als Problemlöser

Die Umstellung auf erneuerbare Energieträger kann nur durch regional angepasste Nutzung vieler Möglichkeiten erfolgen. Besonders der Stromproduktion aus Wind und Sonne wird ein sehr hohes Potential zugesprochen. Leider ist die Stromproduktion mit diesen beiden Quellen sehr fluktuierend, weshalb eine nachhaltige Energieversorgung nur durch entsprechende Speicherungen sichergestellt werden kann. Wasserstoff und synthetisches Methan (hergestellt aus H_2 und CO_2) bieten sich in diesem Zusammenhang als hervorragende Energiespeicher an. Dabei ist nicht nur die Langzeitspeicherung ein entscheidender Vorteil sondern auch die Tatsache, dass mit den beiden Energieträgern alle Energieverbrauchssegmente abgedeckt werden können.

Erneuerbarer Strom in der Mobilität

Die derzeitigen Antriebskonzepte – sowohl beim Gütertransport auf der Straße als auch im Individualverkehr – basieren auf fossilen Rohstoffen. Die zukünftigen politischen Rahmenbedingungen lassen aber darauf schließen, dass es zu gravierenden Änderungen beim Einsatz der Energieträger kommen wird. Strom aus erneuerbaren Energiequellen, der in Zukunft stark an Bedeutung gewinnen wird, weist bei Elektromobilen einen hohen Gesamtwirkungsgrad (Power-to-Wheel) von ca. 80 % entlang der Prozesskette auf. Jedoch sind die Hürden einer flächendeckenden Einführung u.a. wegen der begrenzten Reichweiten, der langen Betankungszeiten und des notwendigen Ausbaus des Stromnetzes und der Ladestrukturen gravierend. **Der Einsatz von H_2 oder CH_4 aus Power-to-Gas-Anlagen, wo diese Hürden in deutlich geringerem Maße auftreten, könnte trotz des geringeren Gesamtwirkungsgrades von ca. 50 % die Umstellung der Mobilität in Richtung eines nachhaltigen Verkehrssystems mit geringen oder keinen Emissionen deutlich beschleunigen.** Wasserstoff und auch synthetisches Methan auf Wasserstoff-Basis können in Verbrennungskraftmaschinen und in Brennstoffzellen genutzt werden und weisen ein großes Potential zur Reduktion des Primärenergieeinsatzes, der Emission von Luftschadstoffen (zB. NO_x) und auch von Treibhausgasemissionen auf. Beim Einsatz von Methan kann darüber hinaus auf eine bestehende Infrastruktur, sowohl was das Leitungsnetz als auch die Tankstellen betrifft, zurückgegriffen werden, was die höheren Kosten und den geringeren Wirkungsgrad gegenüber dem direkten Einsatz von Wasserstoff rechtfertigen kann.

Erneuerbare Gase in den Segmenten Strom und Wärme

Wasserstoff und Methan können auch in Brennstoffzellen zu Strom rückgewandelt werden, wobei Prozess- und Raumwärme als nutzbare Nebenprodukte entstehen. Wasserstoff und Methan aus Power-to-Gas-Anlagen können daher auch für den Aufbau von Hybridnetzen eine entscheidende Rolle spielen.

Wasserstoff als Industrierohstoff

Neben der energetischen Nutzung ist Wasserstoff auch ein Reduktionsmittel in der chemischen Industrie. Darüber hinaus kann er in Zukunft auch bei der Roheisenerzeugung (Gewinnung von Eisenschwamm) eingesetzt werden. Bereits heute könnte unter bestimmten Bedingungen (im Fall einer fehlenden Erdgasleitung oder geringer Wasserstoffverbrauchsmengen) anstelle von Reformern, die zur Wasserstoffherzeugung Erdgas verwenden, klimaneutral auf Wasserstoff aus Elektrolyseanlagen umgestellt werden.

Neue dezentrale Energiesysteme

In entlegenen Gebieten ohne Zugang zum öffentlichen Strom- oder Gasnetz wird die Energieversorgung derzeit oft mit Dieselgeneratoren realisiert. Der Einsatz von Wasserstoff kann zur Speicherung elektrischer Energie aus erneuerbaren Stromerzeugungsanlagen in Zeiten geringer Nachfrage dienen. H_2 wird dann bei hohem Strombedarf rückverstromt oder für Wärmebereitstellung bzw. als Kraftstoff für Mobilitätszwecke eingesetzt.

Wasserstoff-Initiative in Österreich

Österreich als zentrale Energiespeicherregion, als Knotenpunkt im Energietransport, als Volkswirtschaft mit starker Industrie und vielen Automobilzulieferunternehmen sowie als bedeutender Standort für erneuerbare Energieträger hat sich neben Deutschland sehr intensiv mit dem Thema Wasserstoff aus erneuerbaren Energiequellen beschäftigt. Die hervorragende Infrastruktur, die auf hohem Stand arbeitende Forschung gekoppelt mit dem Interesse der Wirtschaft ermöglicht in den nächsten Jahren verstärkte Aktivitäten im Bereich Forschung & Entwicklung sowie der Markteinführung zu setzen. Daher ist Österreich perfekt geeignet zur Demonstration eines Systems, das die Umstellung auf erneuerbaren Wasserstoff veranschaulicht, wobei vier Segmente im Fokus stehen werden:

1 Grüne Mobilität / 2 Grüne Industrie /
3 Grüne Energie / 4 Grüne Infrastruktur



Im Bereich der grünen Mobilität, einem in Europa wichtigen Segment bei der Umsetzung einer zukünftigen Energiepolitik, soll Wasserstoff neben der „konventionellen“ Elektromobilität eine zentrale Systemkomponente darstellen. Bedeutender Eckpfeiler hierbei ist die Implementierung einer signifikanten H₂-Pkw-Flotte in Österreich. Die Realisierung der Tankstelleninfrastruktur ist bereits in der Umsetzung. Neben dem individuellen Personenverkehr ist zudem auch angedacht, sowohl bestimmte Nischen in der Intralogistik als auch den öffentlichen Nah- und Fernverkehr mit Wasserstoffantrieben auszustatten.

DI Dr. Horst Steinmüller

Geschäftsführer

Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz

Tel +43 0732 2468-5650

steinmueller@energieinstitut-linz.at

Für Österreich und insbesondere für den Industriestandort Oberösterreich wäre der Einsatz von Wasserstoff bei der Düngemittelherstellung von Borealis nach dem Haber-Bosch-Verfahren und bei einer zukünftigen Direktreduktionsanlage der voestalpine eine CO₂-neutrale Alternative.

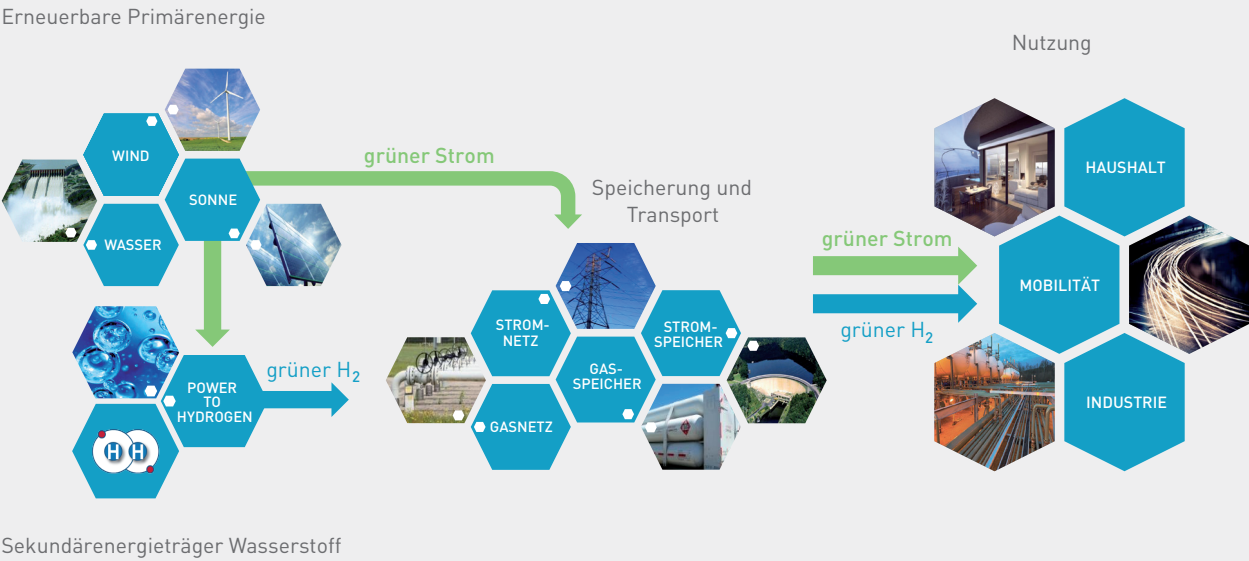
Die Nutzung bestehender Infrastruktur für den Transport und die Speicherung von elektrischem Strom aus fluktuierender Erzeugung wird in diesem Zusammenhang Umsetzungsvorteile gegenüber anderen Volkswirtschaften gewähren.



Projektleitung: HORST STEINMÜLLER
Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz

Nachhaltiger Energiekreislauf mit erneuerbarem Strom und Wasserstoff

ABBILDUNG 1



WIVA P&G

Wasserstoffinitiative Vorzeigeregion Austria Power & Gas

Ausgangssituation und energiepolitische Herausforderungen

Die Eindämmung des anthropogenen Klimawandels stellt die Menschheit vor die größte Herausforderung des 21. Jahrhunderts. Daher wurde bei der Pariser Klimakonferenz 2015 beschlossen, die globale Erwärmung auf unter 2°C über dem vorindustriellen Niveau zu begrenzen. Dies erfordert, dass in der EU mind. 40% der Treibhausgasemissionen bis 2030 (Basis 1990) und mind. 80% bis 2050 zu reduzieren sind. Für Österreich gilt ein Reduktionsziel von 36% bis 2030 (Basis 2005) und von mind. 80% bis 2050. Diese Reduktionen sind absolut notwendig, denn selbst bei 2°C Erwärmung werden die Klimafolgeschäden in Österreich auf mind. 3,8 Mrd.€ pro Jahr bis 2050 ansteigen.¹

Sowohl aus ökonomischen, ökologischen und technischen Gründen, empfiehlt sich eine rasche Umstellung des bestehenden Energiesystems auf ein nachhaltiges Energie- und Mobilitätssystem:

- Reduktion Importe fossiler Energieträger
- Erhöhung inländischer Wertschöpfung
- Eindämmung der Klimafolgeschäden
- Effizienzsteigerung
- Reduktion von Schadstoffen
- Reduktion von Treibhausgasemissionen
- Generationenübergreifende Gerechtigkeit

Derzeit beträgt der jährliche Energiebedarf der EU ca. 70 Exajoule (EJ) pro Jahr (ca. 1.670 Mio. t Öläquivalent), wobei je etwa ein Drittel in Industrie, Haushalt und Mobilität eingesetzt wird. Dieser Energiebedarf

wird derzeit zu über 80% aus fossilen Energieträgern gedeckt. Im Jahr 2013 hat die EU 53% ihres Energiebedarfs (90% des Rohöls, 66% des Erdgases und 42% der festen Brennstoffe wie Kohle) durch Importe sichergestellt, die mit einem Wert von etwa 400 Mrd. € mehr als 25% aller Importe in die EU ausmachen². Darüber hinaus sind die fossilen Energieträger nur begrenzt und oft in politisch instabilen Ländern verfügbar. Eine sichere und umweltverträgliche Energieversorgung, bei gleichzeitiger Stärkung der heimischen Wirtschaftsleistung sowie eine umfassende Integration in europäische und internationale Märkte, ist gefordert.

Vision: Nachhaltiger Energiekreislauf mit erneuerbarem Strom und Wasserstoff

Mit der Kombination von erneuerbarem Strom aus Sonne, Wind und Wasser sowie erneuerbarem Wasserstoff aus Elektrolyse lässt sich ein nachhaltiger und emissionsfreier Energiekreislauf verwirklichen, der alle Bedürfnisse nach effizienter und sauberer Energie für Kraft, Wärme, Ausgangsstoffe und Kraftstoffe in Industrie, Haushalten und Mobilität abdecken kann³, siehe Abbildung 1.

Die Nutzung von Wasserstoff hat eine Reihe von Vorteilen, die den Umstellungsprozess des aktuellen Energie- und Mobilitätssystems auf Erneuerbare maßgeblich fördern und wichtige Probleme des Ausbaus erneuerbarer Energieträger lösen können. Zudem sind Wasserstofftechnologien bereits heute marktreif verfügbar und Wasserstoff lässt sich in der gesamten Kette des Energie- und Mobilitätssystems einsetzen, siehe Abbildung 2.

Vision eines wasserstoffbasierten Energie- und Mobilitätssystems

ABBILDUNG 2



Quelle: Fronius International GmbH

Energiebereitstellung:

- 1 Photovoltaik-Kraftwerk
- 2 Windkraftwerk
- 3 Wasserkraftwerk

Energieverteilung und -speicherung:

- 4 Erdgas/Wasserstoff-Porenspeicher
- 5 Gasnetz mit kommunalem Speicher
- 6 Pumpspeicherkraftwerk
- 7 Zentrale Elektrolyse-/Methanisierungsanlage

Energienutzung:

- 8 Gas-/Wasserstoff-/Elektro-Tankstelle
- 9 Gaskraftwerk
- 10 Energieautonomes Einfamilienhaus
- 11 Energieautonome Mobilfunkstation
- 12 Grüne Intralogistik mit Schwerverkehr
- 13 Smart City
- 14 Smart Village und Kleinbetriebe
- 15 Elektromobilität
(Akkumulator & Brennstoffzelle)

Energiebereitstellung

Die Stromerzeugung aus Sonne, Wind und Wasser ist konsequent und zeitnah auszubauen, ein hohes Potenzial wird in der EU und Österreich vor allem der Photovoltaik und dem Windstrom zugesprochen. Grundsätzlich zeigen die technischen Potentiale der erneuerbaren Energieträger, dass in Österreich eine komplette erneuerbare Energiebereitstellung basierend auf Sonne, Wind, Wasser und Bioenergie möglich ist.

Energieverteilung und -speicherung

Die Stromerzeugung aus Wasser, Wind und Sonne ist fluktuierend und daher werden verstärkt positive und negative Regelleistungen zur Stabilisierung der Stromverteilernetze und Technologien zur langfristigen Speicherung elektrischer Energie benötigt. Neben dem Ausbau von Pumpspeichern und der kurzzeitigen Speicherung von elektrischer Energie in Batterien oder Kapazitäten bietet sich vor allem die Umformung von Strom in Gas (Power-to-Gas⁴) als langzeittaugliche Energiespeicherung an. Dies erfolgt mit Elektrolyse, worin Wasser mittels Strom zu Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten wird. Natürliche, unterirdische, großvolumige Reservoirs stehen als nahezu unsichtbare, langzeittaugliche Gasspeicher für große Energiemengen zur Verfügung. Darüber hinaus kann der Wasserstoff direkt oder weiterverarbeitet, mit Kohlenstoffdioxid zu Methan synthetisiert, genutzt werden. Dabei ist die Produktion von synthetischem Methan zwar durch einen geringeren Wirkungsgrad gekennzeichnet, bietet aber die uneingeschränkte Nutzung der bestehenden Erdgasinfrastruktur⁵, eine lückenlos verfügbare Technologiereife und Marktverfügbarkeit aller systemrelevanten Komponenten vom Speicher bis zum Endverbraucher. Damit lassen sich auch kurzfristig bereits signifikante Verbesserungen erzielen. **Die Produktion und Nutzung von Wasserstoffbasierten Energieträgern ermöglicht somit nicht nur im Strom-, sondern auch im Transport- und Industriesektor einen höheren Anteil Erneuerbarer⁶.** Durch die Einspeisung und Zwischenspeicherung der

erzeugten Energieträger Wasserstoff und/oder synthetisches Methan in die bestehende Erdgasinfrastruktur können zudem saisonale Schwankungen erneuerbarer Stromerzeuger ausgeglichen werden.⁷ Darüber hinaus können, durch die Verlagerung des Energietransports vom elektrischen Stromnetz in das Erdgasnetz, erforderliche neue Stromleitungen bzw. ein Netzausbau teilweise substituiert werden. Vorteil eines Energietransportes über die bestehende Erdgasinfrastruktur ist die hohe Energiedichte im Erdgasnetz. Auch ein eventuell notwendiger Ausbau des Erdgasnetzes hätte in Relation zu einem Ausbau des Stromnetzes einen weitaus geringeren topografischen Eingriff zur Folge, wodurch die Akzeptanz der Bevölkerung erhöht und die Grundstückskosten gesenkt werden können⁸. Zusätzlich zur Energiespeicherung mittels Wasserstoff, können vor allem PEM-Elektrolyseure und PEM-Brennstoffzellen bestens zur elektrischen Netzstabilisierung (Primärregelung) eingesetzt werden.

Energienutzung

Erneuerbarer Strom und Wasserstoff als sekundäre Energieträger können schadstofffrei alle Energieverbraucher in Industrie, Haushalt und Mobilität mit Kraft, Wärme, Ausgangsstoff und Kraftstoff versorgen. Prinzipiell bietet die direkte Nutzung des Stroms bei Kraft- und Arbeitsmaschinen höchste Wirkungsgrade, wobei sich besonders in der Elektromobilität Batteriefahrzeuge für Kurzstrecken anbieten. Jedoch sind die Hürden einer flächendeckenden Einführung unter anderem wegen der begrenzten Reichweiten, der langen Ladezeiten und des notwendigen Ausbaus des Stromnetzes gravierend. Besonders die seitens der Infrastruktur notwendigen hohen erforderlichen Ladeleistungen und Energiemengen lassen eine vollständige Umstellung des Mobilitätssystems auf eine reine Batterie-Elektromobilität nicht zu. Die Elektromobilität basierend auf Wasserstoff-Brennstoffzellen ist daher die notwendige Schlüsseltechnologie zur Erzielung eines ganzheitlich emissionsfreien Mobilitätssystems. Als Fahrzeugantrieb bietet die Brennstoffzelle durch



„Wasserstoff ist der Schlüssel für den Ausbau der erneuerbaren Energieerzeugung zur Erreichung der Klimaziele und zur Verringerung der Abhängigkeit fossiler Energien. Die Frage ist nicht, ob wir es uns leisten können in Klimamaßnahmen zu investieren, sondern, ob wir es uns leisten können dies nicht zu tun! Wasserstoff als Technologie von Heute ermöglicht ein sicheres, schadstofffreies und nachhaltiges Energie- und Mobilitätssystem. Wasserstoff ist die Zukunft!“

PROJEKTLEITER HORST STEINMÜLLER

die Trennung von Speicherung und Umformung gewohnte Reichweiten und gewohnt kurze Betankungsdauern. Grundsätzlich bieten Batterie und Brennstoffzelle deutlich höhere Wirkungsgrade als die konventionellen Wärme-Kraft-Prozesse fossiler Kraftstoffe, die mit dem Carnot-Wirkungsgrad begrenzt sind. Als Übergangstechnologie ist synthetisches Methan besten geeignet. Der Einsatz von H_2 oder CH_4 aus Power-to-Gas-Anlagen könnte trotz eines geringeren Gesamtwirkungsgrades die Umstellung der Mobilität in Richtung eines nachhaltigen Verkehrssystems mit geringen oder keinen Emissionen deutlich beschleunigen. Wasserstoff und auch synthetisches Methan weisen ein enormes Potenzial zur Reduktion des Primärenergieeinsatzes, der Emission von Luftschadstoffen (zB. Feinstaub, NO_x) und von Treibhausgasemissionen auf. Beim Einsatz von Methan kann darüber hinaus auf eine bestehende Infrastruktur, sowohl Leitungsnetz als auch Tankstellen, zurückgegriffen werden, wodurch der geringere Wirkungsgrad gegenüber dem direkten Einsatz von Wasserstoff rechtfertigbar ist. Neben der Mobilität kann erneuerbarer Wasserstoff in vielen Anwendungen in Industrie und Haushalt direkt genutzt werden. Wasserstoff und auch Methan können in Brennstoffzellen hocheffizient zu Strom gewandelt werden, wobei Prozess- und Raumwärme als nutzbare Nebenprodukte entstehen. Wasserstoff und Methan aus Power-to-Gas-Anlagen können daher für den Aufbau von Hybridnetzen eine entscheidende Rolle spielen. Der Einsatz von Fern- (Nah-)wärme oder -kälte sowie die bedarfsgeregelte Rückverstromung von Wasserstoff in Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren runden den erneuerbaren Energie- und Mobilitätskreislauf ab. Des Weiteren bieten Smart Villages und Smart Cities höchste Lebensqualität bei gleichzeitig effizienter Energie- sowie Ressourcennutzung. Neben der energetischen Nutzung ist Wasserstoff auch ein Ausgangsstoff und Reduktionsmittel in der Industrie. Für Österreich und insbesondere für den Industriestandort Oberösterreich wäre dies zudem bei der Düngemittelherstellung von Borealis nach dem

Haber-Bosch-Verfahren und bei einer zukünftigen Direktreduktionsanlage der voestalpine eine CO_2 -neutrale Alternative. Bereits heute könnte unter bestimmten Bedingungen (im Fall einer fehlenden Erdgasleitung oder geringer Wasserstoffverbrauchsmengen) anstelle von Reformern, die zur Wasserstoffherzeugung Erdgas verwenden, klimaneutral auf Wasserstoff aus Elektrolyseanlagen umgestellt werden.

Wasserstoff ist ein sicherer Energieträger

Wasserstoff ist im industriellen Umfeld nachweislich seit Jahrzehnten ein sicherer Energieträger. Die Sicherheit von Wasserstoff ist technisch beherrschbar – sämtliche Sicherheitsaspekte von Wasserstoffanlagen wurden in den letzten Jahren von einer Reihe von Institutionen wie DVGW, DBI, DWV etc. untersucht und als unkritisch eingestuft. Internationale Regelwerke wie EU-Richtlinien und ISO-Standards für die Sicherheit und die behördliche Genehmigung sind ausgereift und für alle relevanten Wasserstoffanwendungen im stationären wie mobilen Bereich verfügbar. Somit wird das Risiko der Wasserstoffnutzung gleichwertig mit der Verwendung konventioneller Energieträger eingestuft.

Umsetzung: Wasserstoffinitiative Vorzeigeregion Austria Power & Gas

Österreich bietet sich aufgrund seiner topografischen, geologischen und zentralen geografischen Gegebenheiten sowie seiner bereits seit Jahren auf diesem Gebiet tätigen Industrie- und Forschungsunternehmen optimal für eine Vorzeigeregion an, in der die Vision der nachhaltigen und emissionsfreien Energie- und Mobilitätsregion international sichtbar umgesetzt wird. Diese Vorzeigeregion wird alle in der Vision beschriebenen Elemente umfassen.

Die Umsetzung erfolgt durch die Vernetzung bereits vorhandener Wasserstoff- und Power-to-Gas-Projekte in Kombination mit neuen Projekten auf den Gebieten der Forschung und Entwicklung, Demonstration sowie der Produktion. Das Konzept wird aktuell im Zuge eines Sondierungsprojektes „Vorzeigeregion Energie“



Referenzen

- ¹ Studie des COIN (Costs of Inaction) Projektes, <https://www.klimafonds.gv.at/assets/Uploads/BroschrenACRP-in-Essence/KLIENACRP-in-EssenceSonderhaft-COINKlimawandel.pdf>
- ² Eurostat und European Parliament (2014): The EU's energy dependence: facts and figures.
- ³ H. Eichlseder, M. Klell: Wasserstoff in der Fahrzeugtechnik. Herstellung, Speicherung, Anwendung. 3. Auflage, Verlag Springer Vieweg, Wiesbaden 2012.
- ⁴ Vgl. R. Tichler, J. Lindorfer, C. Friedl, G. Reiter, H. Steinmüller (2014) FTI-Roadmap Power-to-Gas für Österreich, Energieinstitut an der JKU Linz. Herausgeber: bmvit, Schriftenreihe 50/2014.
- ⁵ www.gaswaerme.at/beg/themen/index_html?uid=2662: Das österreichische Transport- und Verteilnetzes beträgt ca. 40.000 km (ohne Transitleitungen)spiegelt; Speicher haben eine Gesamtkapazität von 7,45 Mrd m³ Arbeitsgasvolumen
- ⁶ G. Reiter J. Lindorfer (2013) Möglichkeiten der Integration von Power-to-Gas in das bestehende Energiesystem. In: Steinmüller, Hauer, Schneider (Hrsg.) Jahrbuch Energiewirtschaft 2013. NWV Verlag.
- ⁷ R. Tichler, J. Lindorfer, C. Friedl, G. Reiter, H. Steinmüller (2014) FTI-Roadmap Power-to-Gas für Österreich, Energieinstitut an der JKU Linz. Herausgeber: bmvit, Schriftenreihe 50/2014.
- ⁸ G. Reiter J. Lindorfer (2013) Möglichkeiten der Integration von Power-to-Gas in das bestehende Energiesystem. In: Steinmüller, Hauer, Schneider (Hrsg.) Jahrbuch Energiewirtschaft 2013. NWV Verlag.

in der laufenden 1. Ausschreibung des Klima- und Energiefonds weiterentwickelt. Nachfolgend sind vorhandene Projekte, welche als Basis für die Vorzeigeregion dienen, und zukünftige Vorhaben aufgelistet.

Auszug bereits vorhandener Projekte

- Power-to-Gas & Speicherung: wind2hydrogen Auersthal, Underground Sun Storage Pilsbach, Autonomes Haus Adlerstraße Wels, EE-Methan aus CO₂
- Elektromobilität: ELOG BioFleet I+II, crossing borders, smile, eMorail Advanced, emilia, Vecept, eMPROVE, RE2BA, H₂ Tirol
- Mobilität der Zukunft: FC REEV, FCH Media, FCH REFuel

Auszug neuer Projekte

Energie und Industrie

- Entwicklung von Elektrolysemodulen (Hochdruck-, Hochtemperaturelektrolyse)

- Einspeisung von Gas ins Erdgasnetz (power2gas), Speicherung und mikrobiologische Methanisierung von Wasserstoff (Underground Sun Conversion)
- Kohlenstofffreie Produktion (Roheisenerzeugung, Ammoniakherstellung) und autarke Kleinbetriebe
- Rückverstromung in Brennstoffzellen oder Verbrennungsmotoren (gas2power)
- Energieautonome Haushalte und Kleinbetriebe

Mobilität

- Weiterentwicklung der Infrastruktur für Strom- und Wasserstoff-Tankstellen
- Weiterentwicklung von Fahrzeugen aller Art für die Batterie- und Brennstoffzellen-Elektromobilität (Green Logistics, LKW, Eisenbahn)

Soziale Aspekte

- Aufklärung und Information der Gesellschaft über das Thema Wasserstoff
- PR und Schulung von Kunden und Anwendern
- Schaffung geeigneter wirtschaftlicher und rechtlicher Rahmenbedingungen

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Im Zuge dieses Projektes wird die Basis für eine international sichtbare Vorzeigeregion erarbeitet, indem im Wasserstoffsektor tätige österreichische Universitäten, Industrie- und Forschungsunternehmen stärker vernetzt und neue Synergien geschaffen werden.
- Der Bedarf für eine Vorzeigeregion-Wasserstoff ist enorm, da Wasserstoff den Schlüssel für den Ausbau der erneuerbaren Energieerzeugung darstellt und emissionsfrei in allen Verbrauchssektoren eingesetzt werden kann.
- Zudem bietet die Vorzeigeregion-Wasserstoff die Chance für Österreich in zukunftsorientierten Industrie- und Forschungssegmenten die Wirtschaftsleistung zu erhöhen, um Arbeitsplätze und den Wirtschaftsstandort Österreich langfristig zu sichern.

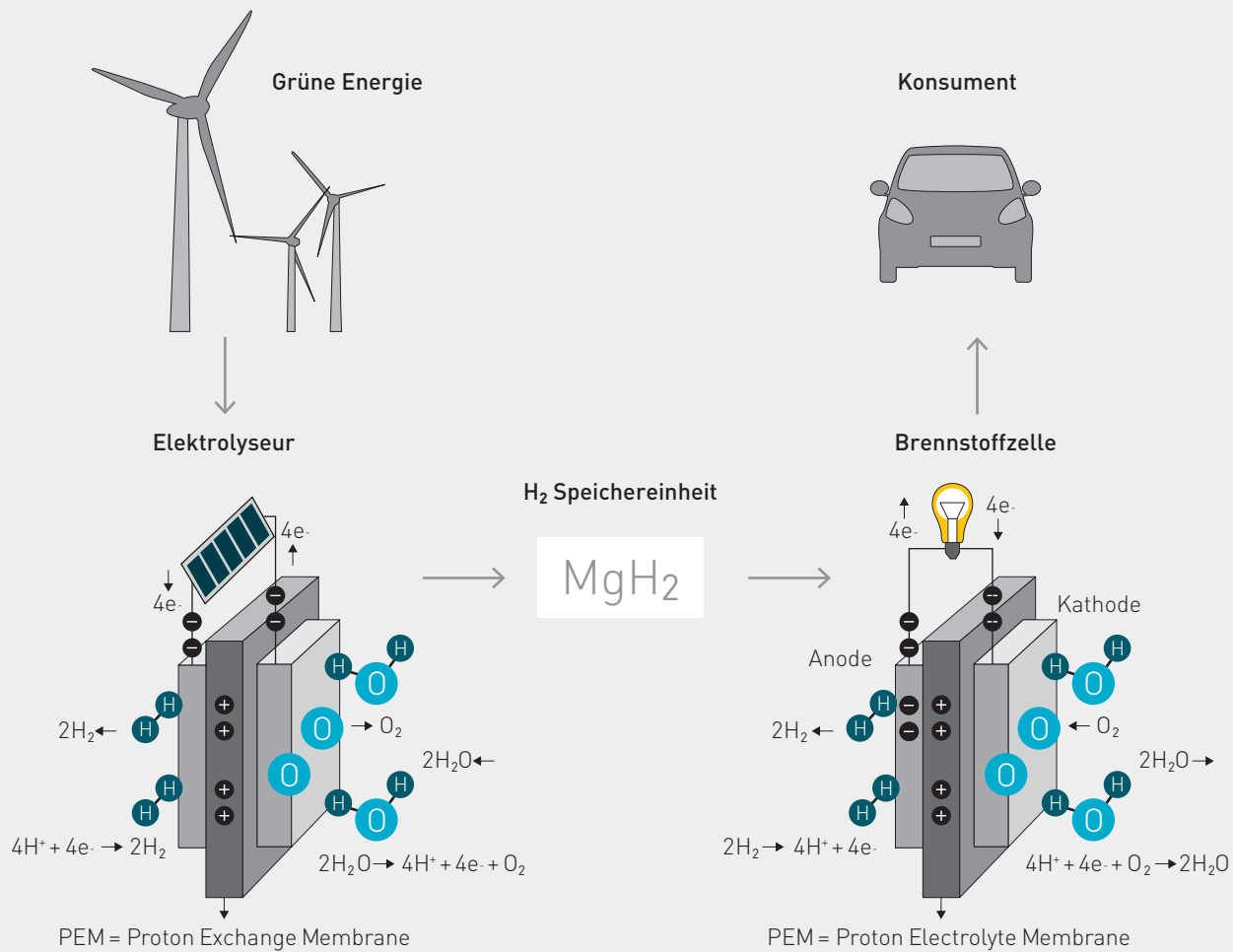




Projektleitung:
IRIS BERGMAIR, JÜRGEN DANZBERGER
PROFACTOR GmbH

**Wasserstoff-Speicherung zur bedarfsorientierten Nutzung
in mobilen oder stationären Feststoff-Speichereinheiten**

ABBILDUNG 1



H₂desorb

H₂ Speicher aus mikro- und nanostrukturiertem Magnesium für optimale De- und Adsorption

Ausgangssituation und Problematik

Der Weltenergieverbrauch wächst seit der Industrialisierung unaufhaltsam und wird sich nach aktuellen Prognosen in den nächsten 50 Jahren auf 28 Terawatt (TW) verdoppelt haben. Dieser Energiebedarf kann zurzeit noch durch fossile Energieträger gedeckt werden, doch stellen diese bekanntlich wegen des erhöhten CO₂-Gehalts in der Atmosphäre eine starke Bedrohung für Umwelt und Gesundheit der Menschheit dar, was die Entwicklung neuer Technologien unabdingbar macht. Eine vielversprechende Technologie ist die Produktion von Wasserstoff über Alternativennergien (Wind, Sonne) dar, wofür einerseits ausreichend Ressourcen zur Verfügung stehen. Andererseits repräsentiert der Wasserstoff nicht zuletzt dank seiner im Vergleich zu den besten Batterien bis zu 10x höheren Energiespeicherdichte ein ideales Speichermedium für unterschiedliche Anwendungen im stationären als auch im mobilen Bereich darstellt. Über Brennstoffzellen wird neben der „sauberen“ elektrischen Energie nur der ökologisch unbedenkliche Wasserdampf produziert.

Projektziele und -durchführung

Bisherige Versuche umfassten die Speicherung von Wasserstoff in flüssiger und gasförmiger Form, wobei insbesondere die Flüssigform aus Gründen der Sicherheit, der Beschränkung beim Tankgewicht sowie der Reichweite vor allem bei mobilen Systemen an Grenzen stößt. Hier setzte das gegenständliche Projekt „H₂Desorb“ an, welches sich vorrangig mit der

Entwicklung von speziellen metallischen Materialien befasste, die den Wasserstoff in chemischer Form von festen Hydriden speichern können. Dabei galt es – zumindest für die mobilen Systeme – folgende Kriterien² zu erfüllen:

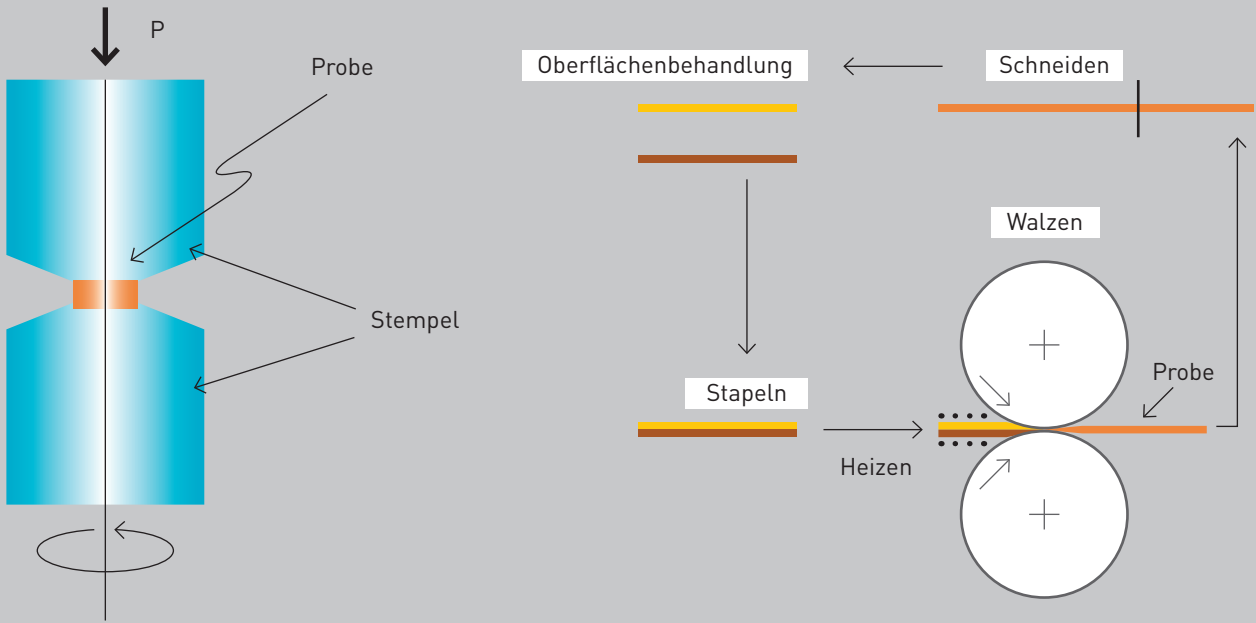
- Ausreichende Energiespeicherkapazität (1,8 kWh/kg)
- Niedrige Be- und Entladetemperaturen (zwischen -40 und 60 °C)
- Stabilität der Speicherkapazität (höchstens -25 % nach 1500 Zyklen)
- Rasche vollständige Be-/Entladung (80 % in 3 min)
- Einsatz von kostengünstigem und umweltverträglichem Speichermaterial

Die diesbezüglichen Lösungsansätze von H₂desorb beinhalten:

- Einsatz von kostengünstigem, leicht verfügbaren Magnesium (Mg), Verzicht auf Seltenerd-Materialien
- Einsatz neuer Prozessierungsmethoden (Severe Plastic Deformation) zur kostengünstigen Nanostrukturierung des Speichermaterials, zwecks ausreichender Dissoziation und Diffusion von H₂ zur Steigerung der Be- und Entladegeschwindigkeit („Kinetik“)
- Einsatz von Drähten und Pellets zur Oberflächenvergrößerung des Speichermaterials

SPD Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Mg-Pellets a) HPT (High Pressure Torsion)-Verfahren; b) CR-ARB (Cold Rolling-Accumulated Roll Bonding)-Verfahren³

ABBILDUNG 2





„Die Feststoffspeicherung von Wasserstoff erweist sich als attraktiv für zukünftige Anwendungen im Bereich mittel- bis langfristigen Speicherung von Energie, nicht nur für stationäre, sondern auch für automotive Anwendungen, indem logistische und sicherheitstechnische Nachteile der Hochdruck- oder -Kryospeicherung vermieden werden. Das im Projekt „H2desorb“ gewonnene quantitative Verständnis der Dissoziations- und Speichermechanismen des Wasserstoffs eröffnet Chancen auf ein gezieltes Design des Speichermaterials zur Realisierung schneller Speicherraten auch bei niedrigen Speichertemperaturen.“ DIE PROJEKTLLEITER

- Experimentelle und theoretische Analysen der H₂-Dissoziation und Hydridbildung auch nach mehrfacher Be- und Entladung, mittels Be-/Entladeapparatur bzw. Anwendung von Dichtefunktionaltheorie und Modellen der Phasentransformation
- Stapeln von Drahtverbund/Pellets zu einem H₂-Speicher mit 1 l Volumen
- LCA (Life Cycle Assessment)-Studie zur Beurteilung der aktuellen Speichertechnologie aus ökologischer und ökonomischer Sicht

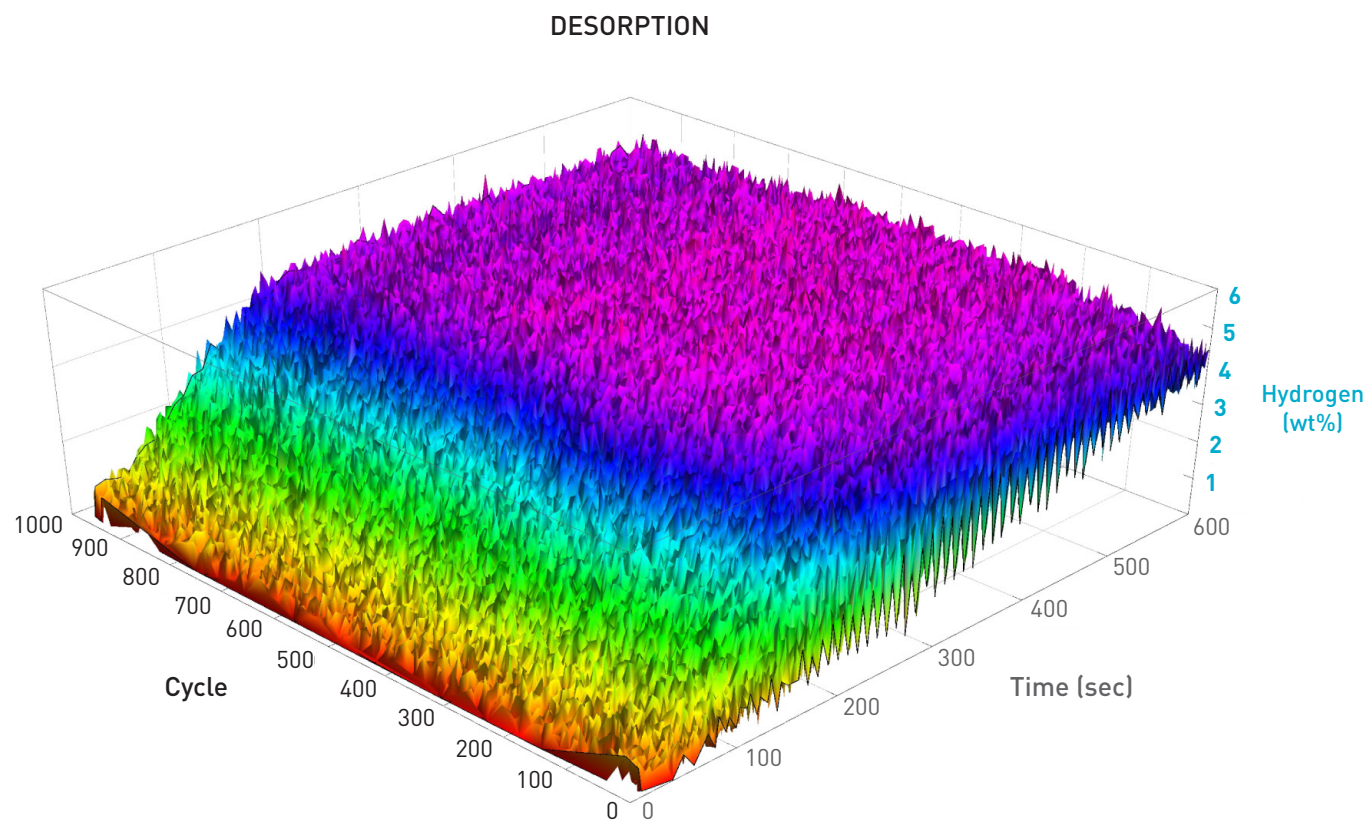
Ergebnisse und Schlussfolgerungen des Projektes

Die Nanostrukturierung mittels neuartiger SPD Methoden (Abbildung 2) hat sich gegenüber der herkömmlichen, wesentlich kostenintensiveren Pulvermahlmethode hinsichtlich der H₂ Be- und Entladeschwindigkeit als gleichwertig herausgestellt.^{4,5} Für die Stabilität der Speicherkapazität auch bei hohen Zyklenzahlen dürfte die Präsenz temperaturbeständiger Gitterdefekte im Speichermaterial verantwortlich sein, die – zumindest in der untersuchten ZK60 Legierung – durch die neuen SPD Methoden produziert werden und die Zugabe teurer Katalysatoren erspart.⁵

Die im Projekt durchgeführten Simulationen mit Dichtefunktional-Analyse erlaubten ein besseres quantitatives Verständnis für die thermodynamischen

Größen, die die Parameter der Ab- und Desorption beeinflussen, zu gewinnen.⁶ Eines der Hauptergebnisse war die Erkenntnis, dass die Dissoziationsrate von H₂ an den Grenzen der durch SPD erzeugten Nanokristalle um den Faktor 25 höher ist als jene an den nicht prozessierten Materialien.

Im Bereich der Oberflächenstrukturierung von Mg-Materialien ergab sich, dass nasschemische Ansätze aufgrund ihrer annähernd gleichen vertikalen und horizontalen Ätzraten und merklichen Erhöhung der Oberflächenrauheit nicht für eine Strukturierung im Nano- und Mikrometerbereich geeignet sind. Mit der Methode der Nanoimprint - Lithographie, „NIL“, (Abbildung 4) gelang dies jedoch, indem die Mg-Drähte und MgH₂ Pulver direkt verpresst und strukturiert wurden; insbesondere beim MgH₂ Pulver war es möglich, strukturierte Plättchen herzustellen und mit diesen einen gestapelten Testaufbau zu konstruieren. Interessanterweise überstanden die zum Strukturieren verwendeten NIL-Stempel den hydraulischen Pressvorgang nahezu unbeschadet, was sicherlich für künftige NIL Applikationen von Bedeutung ist. Bei der Beimengung von MgH₂ Pulver in Imprintmaterialien und Silikonen konnten nach Optimierung der einzelnen Prozessschritte sehr gute strukturtreue Proben mit homogen verteiltem MgH₂ Pulver hergestellt werden.



Die Versuche der **zyklischen Be- und Entladung an gestapelten und strukturierten Mg-Plättchen** zeigten, dass die Be- und Entladegeschwindigkeiten denen von herkömmlichem MgH_2 -Pulver ebenbürtig sind. Die Versuche, Graphen als Diffusionsbarriere für Wasserstoff in Tanks einzusetzen, ergaben allerdings, dass es mit den derzeitigen Methoden sowie vertretbaren Herstellungskosten nicht möglich ist, aus CVD-Graphen und Graphenpasten eine defektfreie und großflächige Barrierschicht zu realisieren.

Im Rahmen der **LCA (Life Cycle Assessment)-Untersuchung** wurden zwei verschiedene Anwendungen studiert, nämlich (i) die von Partner FRONIUS praktizierte Anwendung mit dem System Solarzelle/ H_2 -Speicher/Brennstoffzelle, andererseits eine Tankstellenanwendung (Partner MAGNA STEYR Engineering und OMV). Die Analyse der **Brennstoffzellen-Anwendung (i)** ergab, dass die Stromerzeugung mittels Photovoltaik ökologisch günstiger ist als die Verwendung des konventionellen Strommixes in Österreich. Interessant war auch die Erkenntnis, dass die Herstellung von H_2 einen stärkeren Einfluss auf die Gesamtökologie hat als die Speicherung von H_2 . Bei der gegenständlichen Anwendung (i) ergab sich – anders als bei der Anwendung (ii), siehe unten – dass vom ökologischen Standpunkt die Druckspeicherung mit der Feststoffspeicherung gleichzusetzen ist.

Die Auswertung der **Tankstellen-Anwendung (ii)** ergab, dass gesamtökologisch und in Bezug auf das Treibhausgaspotential die Biogas-Reformierung zur Herstellung von H_2 vorteilhafter ist. Die H_2 -Feststoffspeicherung bietet aber in dieser Anwendung (ii) sowohl gesamtökologisch und hinsichtlich des kumulierten Energieaufwands deutliche Vorteile gegenüber der Druckspeicherung.

Beim Einsatz von **Mg-Speichern im automatisierten Einsatz** spielt vor allem das Temperaturniveau für die Be- und Entladung eine wichtige Rolle. Werden höhere Temperaturen verwendet, müssen diese zum Zweck eines schnellen Startes über längere Zeit gehalten bzw. eine Mindestzeit zum Hochfahren/Erwärmen des

Systems aufgewendet werden; außerdem müssen die verwendeten Materialien den erhöhten Temperaturen standhalten.

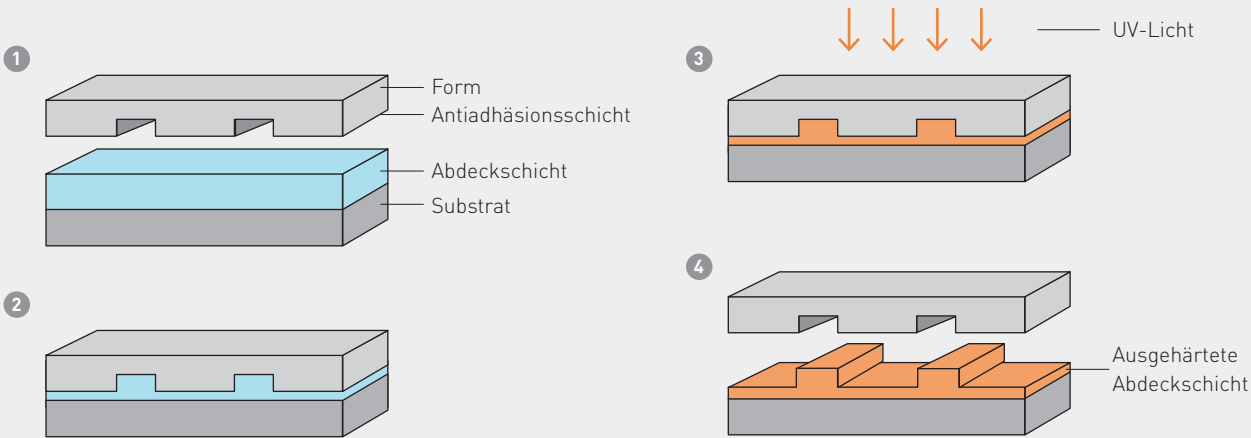
Bei den **Anwendungsgebieten im stationären Bereich** spielen Kennzahlen wie Beladungsdauer und gravimetrische Speicherdichte eine untergeordnete Rolle, hier sind eher Speicherverluste (durch Entladung) von Relevanz. Basierend auf den Vorgaben und Zielwerten des Departments of Energy (DOE, siehe Fußnote 2) macht es Sinn, weiterführende materialtechnologische Untersuchungen zu initiieren, um daraus Speicher-materialien zu entwickeln und für den jeweiligen Einsatzzweck zu optimieren. Im intralogistischen Bereich haben Feststoffspeicher einige Vorzüge, bei stationären Speichern stehen diese in starker Konkurrenz zur Druckspeicherung. Spätestens aber bei der Bewertung der stationäre Anlage als Gesamtsystem liegt die Feststoffspeicherung vorne, insbesondere dann, wenn sicherheitstechnische sowie rechtliche Vorgaben in die Bewertung einbezogen werden.

Resümee und Ausblick

Wasserstoff hat sich auch in diesem Projekt als attraktiver Träger für zukünftige Anwendungen im Bereich mittel- bis langfristigen Speicherung von Energie erwiesen. Im Falle der Feststoffspeicherung gilt dies nicht nur für stationäre, sondern auch für die automotiven Anwendungen, weil logistische und sicherheitstechnische Nachteile der H_2 -Hochdruck- oder -Kryospeicherung vermieden werden können. Ziel ist nach wie vor eine Reduzierung der De- und Absorptionstemperatur auf 80 - 120°C, wofür die Experimente und Simulationen des gegenständlichen Projekts insofern wegweisend waren, als sie die Mechanismen der H_2 -Dissoziation und Speicherung aufzeigten, die es in Zukunft systematisch zu optimieren gilt zugunsten einer nachhaltigen Erhöhung der Kinetik insbesondere bei niedrigeren Speichertemperaturen, und zugunsten der Erhöhung der Lebensdauer/Zyklenzahl des Feststoffspeichers.

Schematische Darstellung der Prozessierungsschritte der Nanoimprint-Lithographie

ABBILDUNG 4



Die Erkenntnisse aus den erfolgreichen Versuchen mit den Imprintmaterialien lieferten auch aufschlussreiche Informationen für deren künftige Optimierung und Verwendung. Bei der Verwendung von Graphen als Diffusionsbarriere ist zwar zurzeit keine Herstellung

von homogenen, defektfreien und dichten Graphenschichten möglich, aber im Fall der Reduktion der Be- und Entladetemperaturen scheinen Verbesserungen erzielbar.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Das Projekt hat ein tiefgreifenderes Verständnis der Mechanismen bei der H_2 Feststoff-Speicherung sowohl in Bezug auf die Dissoziationsrate von H_2 durch Kristallitgrenzen als auch in Bezug auf die Nukleation der Hydridphase gebracht. Es eröffnet sich nunmehr die Möglichkeit, gezielt Speicher-materialien mit deutlich höheren Speicherraten bei erniedrigten Speichertemperaturen bzw. mit deutlich erhöhter Speicherzyklenzahl zu konzipieren.
- Die Life Cycle Assessment Analysen zeigten, dass zwar die Druckspeicherung für die Speicherung von Solarstrom der Feststoffspeicherung ebenbürtig, aber in der Tankstellenanwendung weniger effizient ist.
- Für die Anwendung als stationäre Speicher empfehlen sich gleichermassen Druckspeicherung und Feststoffspeicherung, solange sicherheitsorientierte Bedingungen nachrangig sind. Spätestens im automotiven Einsatz ist dies nicht mehr der Fall. Sollte es gelingen, die Speichertemperatur bei gleichbleibend hoher Speicherrate abzusenken, sind Systeme mit Feststoffspeicherung sowohl aus ökologischer als auch energetisch-ökonomischer Sicht denjenigen mit Druckspeicherung deutlich überlegen.



Referenzen

- ¹ Autoren dieses Beitrags: M. Zehetbauer, P. Cengeri, G. Krexner, alle: Universität Wien
- ² US Department of Energy (DoE), Stand 2012
- ³ M.J. Zehetbauer, Y.T.Zhu (eds.), Bulk Nanostructured Materials, WILEY-VCH Weinheim (Germany, 2009)
- ⁴ M. Krystian, M.J. Zehetbauer, H. Kropik, B. Mingler, G. Krexner. Hydrogen storage properties of bulk nano-structured ZK60 Mg alloy processed by Equal Channel Angular Pressing, J.Alloys & Comp. 509 (2011) S449-S455
- ⁵ A. Grill, J. Horky, A. Panigrahi, G. Krexner, M.J. Zehetbauer. Long-term hydrogen storage in Mg and ZK60 after Severe Plastic Deformation, Int.J.Hydr.Energy 40 (2015) 17144-17152
- ⁶ M. Panholzer, M. Obermayer, I. Bergmaier, K. Hingerl. Catalytic effects of magnesium grain boundaries on H_2 -dissociation. Int. J. Hydr.Energy 40 (2015) 5683-5688

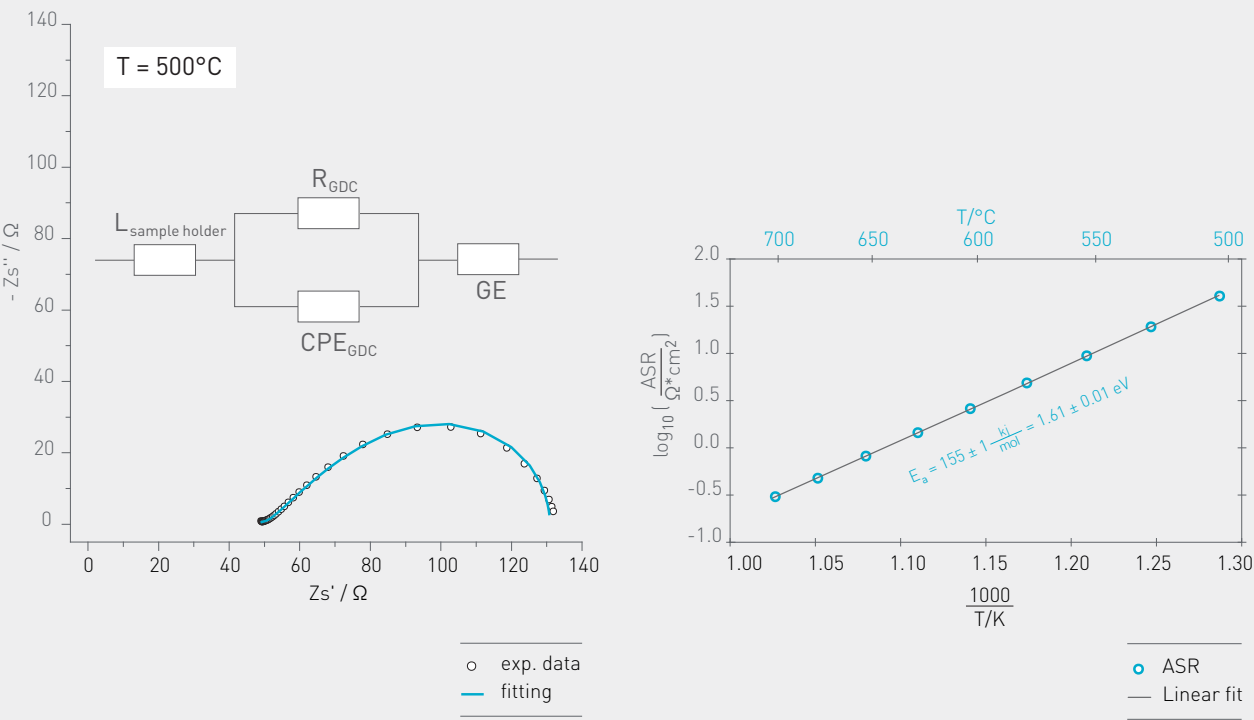




Projektleitung: WOLFGANG PREIS, WERNER SITTE
Montanuniversität Leoben

Impedanzspektrum einer symmetrischen Zelle mit Ersatzschaltbild
und flächenspezifischer Widerstand von LSCF als Funktion der Temperatur

ABBILDUNG 1



ELTSECCS

Ausdehnung der Lebensdauer von SOFC Elektrolyten, Kathoden, Zellen und Stacks

Ausgangssituation

Festoxidbrennstoffzellen (solid oxide fuel cells, SOFCs) bestehen aus einer porösen Kathode zur Reduktion des Sauerstoffs der Luft und einer porösen Anode zur Oxidation des gasförmigen Brennstoffs. Beide Elektrodenbereiche sind durch einen gasdichten Festelektrolyten (keramischer Sauerstoff-Ionen-Leiter) voneinander getrennt. Die chemische Energie des Brennstoffs wird direkt mit sehr hohem Wirkungsgrad in elektrische Energie durch die elektrochemischen Elektrodenreaktionen umgewandelt. SOFCs können nicht nur mit Wasserstoff sondern auch effizient mit anderen Brennstoffen, wie zB. Methan und Biogas, betrieben werden. Durch diesen flexiblen Einsatz besteht die Möglichkeit der Nutzung erneuerbarer Energieträger (zB. aus Fermentation oder Vergasung von Biomasse). Die Degradation der Einzelkomponenten bzw. des gesamten Stacks stellt einen wesentlichen, limitierenden Faktor für die weltweite Markteinführung dieser Umwandlungstechnologie dar.

Eine signifikante Verringerung der Degradationsrate ist für die Erhöhung der Lebensdauer von SOFCs von essentieller Bedeutung. Hierfür müssen in erster Linie die zugrundeliegenden Mechanismen aufgeklärt werden.

Die quantitative Beschreibung der Degradationsphänomene ist bislang unzureichend. Derzeit sind Aussagen über wesentliche Triebkräfte oder gar Vorhersagen und Extrapolationen bis hin zur Lebensdauerprognose nur eingeschränkt möglich.

Ziele

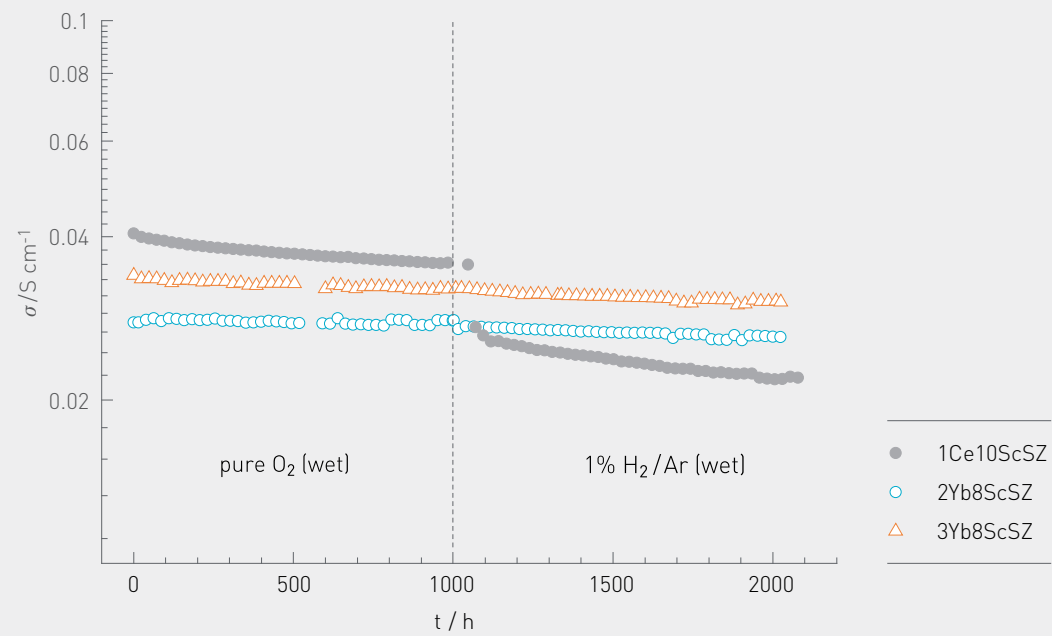
Primäres Ziel des Projektes ist die Erhöhung der Lebensdauer von SOFC-Systemen durch Erforschung der Mechanismen der elektrolyt- bzw. kathodenseitigen Degradation, sowie jener von Zellen und Stacks. Darüber hinaus sollen neue Elektrolyt- bzw. Kathodenmaterialien mit verbesserter Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit bzw. Kinetik der Sauerstoffeinbaureaktion entwickelt werden. Weiters soll eine systematische Analyse und Simulation thermomechanischer Schädigungen im Brennstoffzellen-Stack zur Optimierung der Stack-Geometrie und der Betriebsbedingungen durchgeführt werden.

Angewandte Methoden

Die Degradationsmechanismen können sowohl an „State-of-the-Art“-Materialien, wie zB. Scandium-stabilisiertem Zirkonoxid (kodotiert mit Ce, $1\text{Ce}10\text{ScSZ}$) und Verbindungen mit Perowskitstruktur ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$), als auch an neuen Materialien untersucht werden. Dabei wird die Degradation der ionischen Leitfähigkeiten von Bulk und Korngrenzen der Elektrolyte sowohl in oxidierenden als auch in reduzierenden Atmosphären mittels elektrochemischer Impedanzspektroskopie studiert. Zur Untersuchung der Kinetik der Sauerstoffeinbaureaktion von Kathoden werden Leitfähigkeitsrelaxationsexperimente und elektrochemische Impedanzspektroskopie in verschiedenen Atmosphären (Variation des Sauerstoffpartialdruckes, Feuchtigkeit) und in Anwesenheit/Abwesenheit von

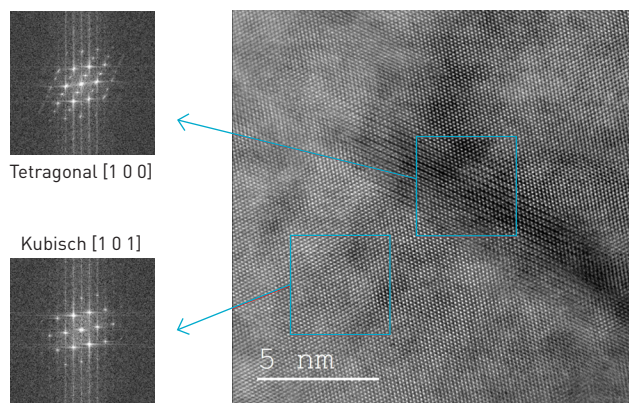
Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit des Bulks von Festelektrolyten in verschiedenen Atmosphären bei 700°

ABBILDUNG 2



Hochaufgelöstes TEM-Bild eines degradierten Festelektrolyten (1Ce10ScSZ) mit Elektronenbeugungsbildern von Matrix und tetragonaler Ausscheidung

ABBILDUNG 3



„Mit Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFCs) können höchste elektrische Wirkungsgrade bei gleichzeitiger Nutzung der anfallenden Wärme erzielt werden. SOFC-Systeme ermöglichen neben Wasserstoff auch den Einsatz von Methan (Erdgas) oder Kohlenmonoxid als Brennstoff.“ DIE PROJEKTLITER



Si- und Cr-Quellen durchgeführt. Die Aufklärung der Degradationsmechanismen wird durch spektroskopische und mikroskopische Prä- und Post-Test-Analysen unterstützt. Ein weiteres wichtiges Ziel ist die systematische Analyse und Simulation thermomechanischer Schädigungen im Brennstoffzellen-Stack zur Optimierung der Stack-Geometrie und der Betriebsbedingungen. Dabei können durch Kopplung von Finite Elemente Analyse (FEA), Numerischer Strömungsmechanik (CFD) und elektrochemischer Simulation Modelle entwickelt werden. Schließlich werden die Simulationsergebnisse durch Anwendung geeigneter Testprozeduren experimentell validiert.

Langzeitstabilität der ionischen Leitfähigkeit der Festelektrolyte unter realen SOFC-Betriebsbedingungen

Der zeitliche Verlauf der ionischen Leitfähigkeit der untersuchten Elektrolytmaterialien wird in oxidierenden bzw. reduzierenden Atmosphären (sowohl trocken als auch mit Wasserdampf gesättigt) experimentell bestimmt. Während bei 700°C der Korngrenzenwiderstand vom „State-of-the-art“ Material 1Ce10ScSZ praktisch vernachlässigbar ist, können mittels Impedanzspektroskopie sowohl Bulk- als auch Korngrenzleitfähigkeiten der neuen Materialien gemessen werden. In Abbildung 2 sind die Bulkleitfähigkeiten verschiedener Elektrolytmaterialien miteinander verglichen. Grundsätzlich ist der Einfluss des Wasserdampfes auf die Degradationsgeschwindigkeit von Elektrolytmaterialien auf ZrO₂-Basis sehr gering. Durch die Reduktion von Ce⁴⁺ zu Ce³⁺ nimmt die ionische Leitfähigkeit von 1Ce10ScSZ beim Umschalten von oxidierenden auf

reduzierende Bedingungen sprunghaft ab. Die $p(\text{O}_2)$ – Abhängigkeit der ionischen Leitfähigkeit von Ce-dotierten Materialien ist vermutlich auf die Bildung von Assoziaten bzw. Cluster zwischen Ce³⁺ und Sauerstoffleerstellen zurückzuführen. Dieses Verhalten ist bei Yb-dotierten Materialien nicht zu beobachten.

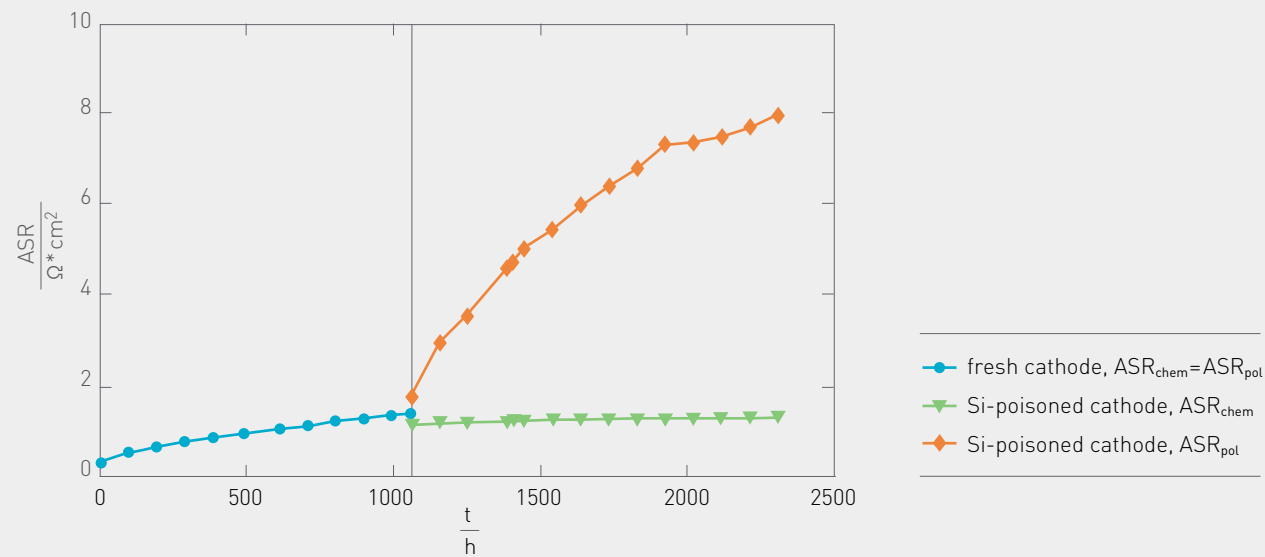
Die neuen Materialentwicklungen zeigen zwar signifikant geringere ionische Leitfähigkeiten als 1Ce10ScSZ, die Langzeitstabilität kann jedoch durch die Substitution von Ce mit Yb insbesondere unter reduzierenden Bedingungen deutlich verbessert werden.

Analyse der langzeitdegradierten Elektrolyte

Als Beitrag zur Aufklärung des Degradationsmechanismus der ionischen Leitfähigkeit der Elektrolytmaterialien werden Prä- bzw. Post-Test-Analysen durchgeführt. Dabei kommen Röntgenbeugung (XRD), Rasterelektronenmikroskopie (REM), Raman-Spektroskopie und analytische Transmissionselektronenmikroskopie zum Einsatz. Da der Degradationsmechanismus von Festelektrolyten auf ZrO₂-Basis noch weitgehend unbekannt ist, haben sich die Analysen hauptsächlich auf das „State-of-the-Art“ Material 1Ce10ScSZ konzentriert. Die Untersuchungen mittels analytischer Elektronenmikroskopie und Raman-Spektroskopie wurden am Zentrum für Elektronenmikroskopie der Technischen Universität (TU) Graz durchgeführt. Es wurden Proben analysiert, welche verschiedenen Atmosphären (oxidierend bzw. reduzierend sowie trocken bzw. mit Wasserdampf gesättigt) bei 700°C hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität über einen Zeitraum von jeweils 1000 h ausgesetzt waren.

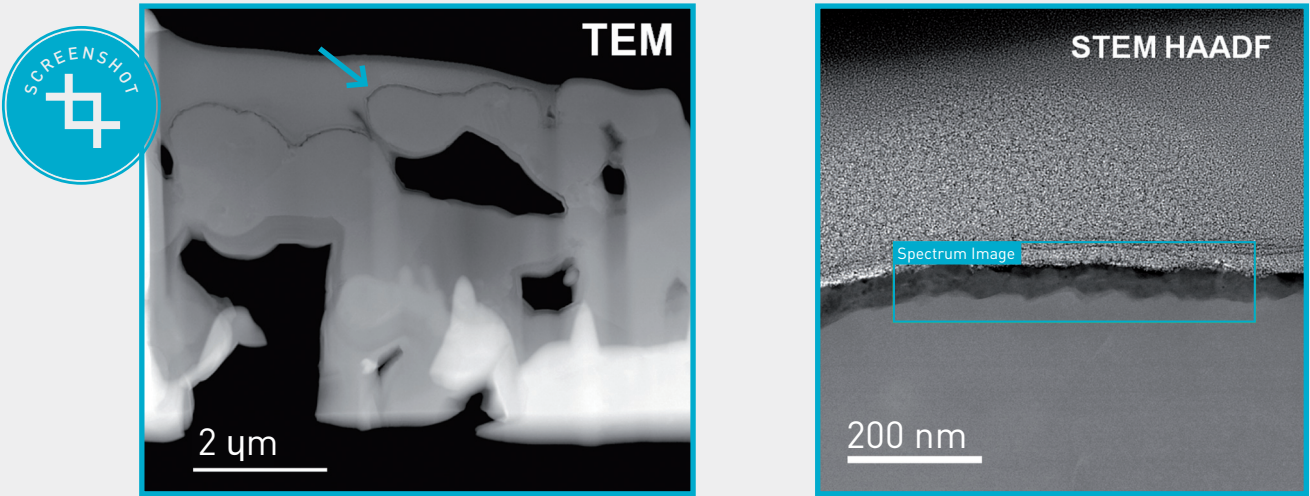
Langzeitmessungen des flächenspezifischen Widerstandes einer porösen LSCF-Kathode ohne bzw. mit Si-Kontamination

ABBILDUNG 4



TEM-Querschnittsanalyse einer Si-kontaminierten LSCF-Kathode mit einer ca. 20 nm dicken Si-reichen Oberflächenschicht als Ursache der Degradation

ABBILDUNG 5



Die Untersuchung von degradierten Proben von 1Ce10ScSZ mittels Raman-Spektroskopie sowie TEM (siehe Abbildung 3) liefert den Hinweis, dass sich in degradierten Proben von 1Ce10ScSZ nanokristalline tetragonale Ausscheidungen bilden. Diese tetragonale Phase ist wahrscheinlich metastabil (t' oder t''), da sich die Dotierelement-Konzentration praktisch nicht von der kubischen Matrix unterscheidet. Ein analoges Ergebnis wurde in der Literatur für 8YSZ erhalten. Die Degradation von 1Ce10ScSZ ist dabei möglicherweise auf die thermodynamische Instabilität der kubischen Phase unterhalb von 840°C zurückzuführen.

Langzeitstabilität der Sauerstoffaustauschkinetik der Kathoden unter realen SOFC-Betriebsbedingungen

Umfangreiche Daten zur Langzeitstabilität von Nanoschichten sowie makroskopischen porösen Kathoden und dichten Proben können in trockener und feuchter Atmosphäre im Zeitbereich von mehreren 1000 h erhalten werden. Der Einfluss der Si-Vergiftung auf die Langzeitstabilität wird über die Befeuchtung des Trägergases (verstärkter Si-Transport) untersucht. Die Langzeitstabilität von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) gegen Si-Vergiftung wird über einen Zeitraum von 2000 h bei 700°C verfolgt (Abbildung 4). Es zeigt sich, dass der flächenspezifische Widerstand (ASR) im Fall von LSCF durch Si-Vergiftung um ca. den Faktor 6 zunimmt.

Hochauflösende REM-Analysen einer porösen, Si-kontaminierten LSCF-Kathode zeigten eine Veränderung der Oberflächenmorphologie im Sub- μm -Bereich. TEM-Querschnittsanalysen ergaben, dass es sich bei den nanokristallinen Strukturen, welche auf dem ansonsten unveränderten Mikrogefüge nachgewiesen werden konnten, um eine ca. 20 nm dicke Schicht aus La-Sr-Silikat und Co-Fe-Oxid handelt (Abbildung 5). Langzeitmessungen hinsichtlich Si-/Cr-Vergiftung wurden an dichten Proben von $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC64) und $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ (LNO) mittels dc-Leitfähigkeitsrelaxationsmethode über 3500 h in trockenen

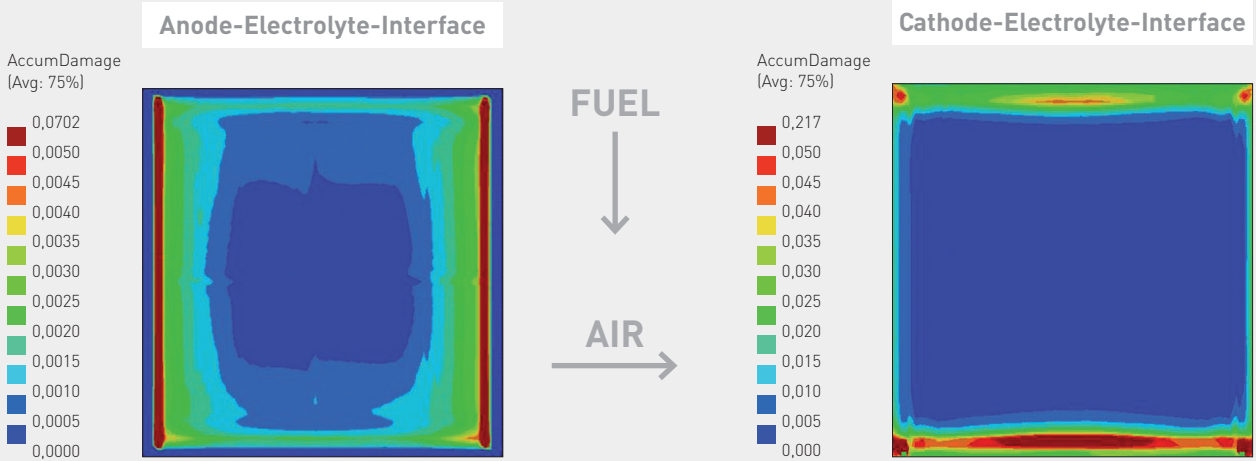
und feuchten Atmosphären durchgeführt. Im Fall von LSC64 blieben bei 700°C in trockener O_2 -Ar-Atmosphäre mit Cr-/Si-Quelle sowohl der chemische Austauschkoeffizient (k_{chem}) als auch der chemische Diffusionskoeffizient (D_{chem}) über 1300 h konstant. Es zeigt sich allerdings eine signifikante Degradation des Materials sobald der Gasstrom befeuchtet wird. Die Abnahme von k_{chem} und D_{chem} beträgt bei 30-60 % relativer Feuchte über 2000 h jeweils ca. 2 Größenordnungen. Im Gegensatz dazu kann bei LNO bereits in trockener Atmosphäre nach Einbringen der Cr-Quelle eine nur leichte Degradation beobachtet werden. Sobald dem Testgas Feuchtigkeit zugesetzt wurde, tritt bei LNO eine Abnahme von k_{chem} um ca. 2 Größenordnungen auf. Die Erhöhung des relativen Feuchtegehalts von 30 % auf 60 % bewirkt keine weitere Erhöhung der Degradationsrate.

Analyse der langzeitdegradierten Kathoden

Zur Aufklärung der Schädigungsmechanismen werden umfangreiche Prä- und Post-Test-Analysen an langzeitdegradierten dichten und porösen Kathoden durchgeführt. Im Fall der dichten LSC64- und LNO-Proben, welche hinsichtlich ihrer Langzeitstabilität gegen Cr-/Si-Vergiftung getestet werden, zeigt die Oberfläche der ursprünglich glatt polierten Proben im Laufe des Degradationsexperiments (ca. 3000-4000 h bei 700-800°C) eine messbare Zunahme der Oberflächenrauheit. Der Effekt ist bei Behandlung in feuchten Atmosphären (verstärkter Cr- und Si-Transport) besonders ausgeprägt. Mittels XPS-Tiefenprofilanalysen und TEM-Querschnittsanalysen konnten signifikante Mengen von Cr bzw. Si in den oberflächennahen Bereichen festgestellt werden. Die pyramidenförmigen Kristallite auf den LSC64-Proben konnten mittels REM-EDX, TEM und AFM übereinstimmend als SrCrO_4 identifiziert werden. Bei den wesentlich kleineren Kristalliten auf den LNO-Proben dürfte es sich um La-Chromate bzw. -Silikate handeln.

Akkumulierte Schädigung der mittleren Zelle eines 3-Zellen-Modells

ABBILDUNG 6



Modellierung und Simulation der thermomechanischen Schädigung

Es wird das CFD-Feld an Messungen eines thermischen Zyklus angepasst. Ebenso werden elektrochemische Prozesse während der Betriebsphase simuliert und anschließend in den Temperaturzyklus eingebaut. Folgende thermochemische Phänomene wurden inkludiert:

- Elektrochemische Reaktion:
 - irreversible Wärme aufgrund der Aktivierungsüberspannung
 - reversible Wärme aufgrund der Entropieänderung (Peltier-Wärme)
- Chemische Reaktion: Reaktionsenthalpie
- Elektrischer und ionischer Widerstand:
 - Ohm'sche Wärme
- Gasströmung:
 - in das System eingebrachte und dem System entzogene Enthalpie
 - viskose Reibungswärme an den Wänden

Aus Rechenzeit- und Datenmengengründen wurde anfangs nur ein 3-Zellenmodell simuliert, um die einzelnen Effekte besser untersuchen zu können. Zum Abschluss des Projektes wurde ebenso ein 5-Zellen-Modell erstellt und dessen Einfluss untersucht. Die Zellschädigung wurde anhand eines Schadensparameters, der sich aus den Scher-Spannungen der Zellen zusammensetzt, quantitativ berechnet und beschrieben. Abbildung 6 zeigt schematisch die akkumulierte Schädigung der mittleren Zelle an der Anoden-Elektrolyt- und Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche. Man kann erkennen, dass an der Kathoden-Elektrolyt-Grenzfläche die Schädigung im Bereich der Luftein- und Luftauslassseite am größten ist, während an der Anoden-Elektrolyt-Grenzfläche die Schädigung an der Brennstoff-Auslassseite am größten ist.

Abbildung 7 zeigt den Verlauf der Schadensakkumulation über die Zyklusdauer. Man erkennt, dass die Schädigung jeweils am Anfang der Aufheiz-, Betriebs- und Abkühlphase am meisten zuwächst. Über die Laufzeit des Aufheizzyklus tritt hier generell die größte Schädigung auf.

Im Zuge der Einbeziehung der sekundären Einflüsse werden zum einen Kontaktdefinitionen im Modell, verschiedene Aufheizmethoden und mechanisches Kriechen untersucht.

Im nächsten Schritt werden mechanisches Kriechen und dessen Implementierung in die FEA-Simulation untersucht. Es kann festgestellt werden, dass das Kriechen des Elektrolyten keinen großen Einfluss auf die Zellschädigung hat und somit vernachlässigt werden kann, im Gegensatz zum Interkonnektor-Kriechen. Letzteres hat sogar einen positiven Effekt auf die resultierende Zell-Schädigung.

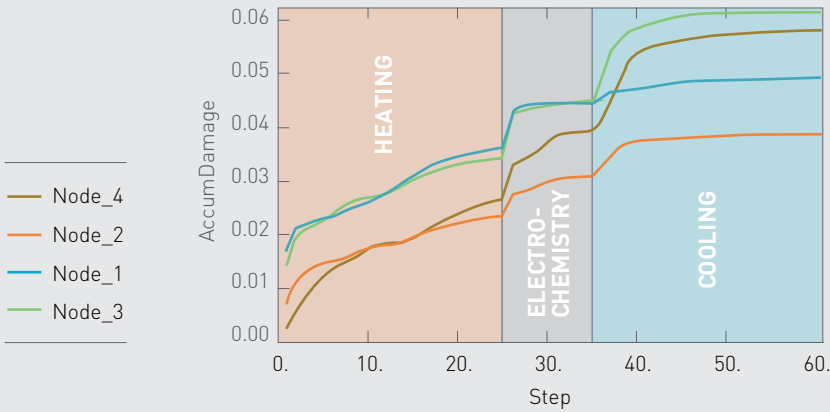
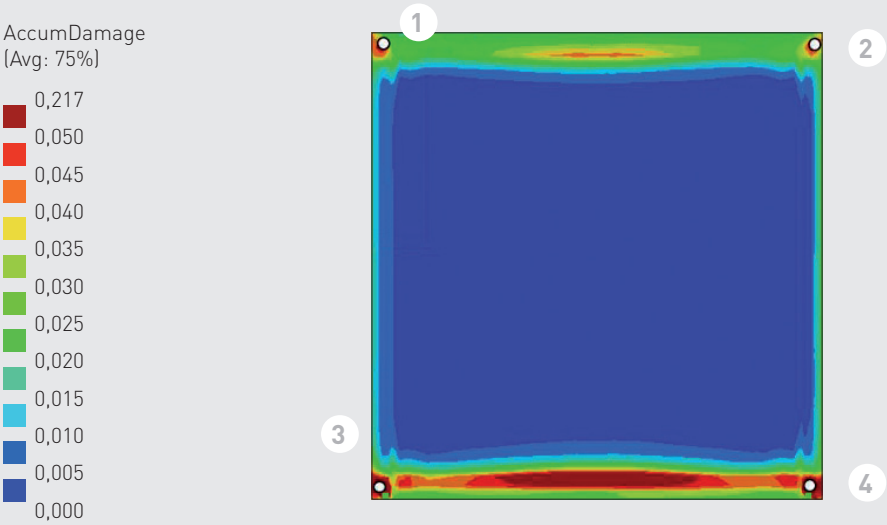
Der nächste Schritt besteht in der Erweiterung auf ein 5-Zellen-Modell. Wie beim 3-Zellen-Modell ist auch hier die mittlere Zelle die am meisten geschädigte. Die Zeitpunkte der größten Schadensakkumulation sind wie beim 3-Zellen-Modell am Anfang der Aufheiz-, stationären und Abkühlphase.

Schließlich wird noch der Einfluss verschiedener Aufheizmethoden auf die Zellschädigung untersucht. Um die Simulation zu validieren, waren Prüfstand-ergebnisse angedacht; vor allem Post-Mortem-Analysen um die prognostizierten Zell-Schädigungen zu untersuchen und zu validieren.

Zusammenfassend konnte AVL ihr Know-how im Bereich Brennstoffzellen-Modellierung durch das Projekt deutlich erweitern. Vor allem im Bereich der thermischen Randbedingungen und Temperaturfeld-Erstellung, FEA-Modell-Aufbau und Randbedingungen und Implementierung sekundärer Einflüsse konnte ein großer Fortschritt gemacht werden. Für zukünftige Projekte kann der Prozess signifikant beschleunigt werden und (nach Validierung unserer Ergebnisse) eine Schadensanalyse von Brennstoffzellen durchgeführt werden.

Verlauf der Schadensakkumulation über die Zyklusdauer

ABBILDUNG 7



Conclusio und Ausblick

Im Rahmen dieses Projektes wurde die ionische Leitfähigkeit von neuen Yb-dotierten Elektrolytmaterialien, welche kein Ce enthalten, charakterisiert. Die ionische Leitfähigkeit dieser neuen Materialien ist zwar etwas geringer als die Leitfähigkeit des „State-of-the-Art“ Materials 1Ce10ScSZ, die Langzeitstabilität in reduzierenden Atmosphären kann jedoch deutlich verbessert werden. Die neuen Materialien stellen somit eine interessante Alternative für den Einsatz in stationären SOFC-Systemen mit langer Lebensdauer dar. Eine weiterführende Entwicklung neuer Elektrolytmaterialien auf ZrO₂-Basis mit Yb-Dotierung (mit deutlich verringertem Korngrenzenwiderstand), könnte somit für zukünftige Anwendungen von Interesse sein. Die Schädigungsmechanismen der Chrom- und Siliziumvergiftung, welche verstärkt an feuchter Luft auftreten, stellen besonders kritische Faktoren für die Langzeitstabilität von SOFC-Kathoden und damit von -Zellen und -Systemen dar. Strontium-freie Kathodenmaterialien wie LNO und LNF64 sind interessante Alternativen zu den State-of-the-Art SOFC-Kathoden (LSCF, LSC). Es besteht beim „Processing“ dieser neuen Materialien allerdings noch Entwicklungs- und Optimierungsbedarf, um den ASR der Elektroden auf ein konkurrenzfähiges Niveau zu senken und um die Haftung der Kathode auf dem Elektrolyten zu verbessern. Das im Rahmen des Projektes entwickelte Kathodenvergiftungsmodell bildet eine aussichtsreiche Basis und zeigt eine gute Übereinstimmung zwischen

Modellvorhersage und Messwerten. Empfehlenswert wäre die Einbindung der Kathodenschädigung in ein gesamtheitliches Validierungsprogramm für stationäre und mobile Anwendungen. Interessant wäre ebenso die Auswirkung der Kathodendegradation auf die Degradation des Gesamtsystems zu untersuchen, sowie weitere Vergiftungsquellen und schädliche Bedingungen wie beispielsweise Salzwasser, Wassergehalt, Vereisung und Auftauen zu behandeln. Es bietet sich besonders in Hinblick auf die Vorhersagen zur Langzeitstabilität realer SOFC-Anwendungen an, das Modell zusätzlich dahingehend weiterzuentwickeln, dass eine orts aufgelöste Vorhersage der Vergiftungserscheinungen in einer Zelle bzw. Stack möglich ist. Damit ließen sich ungleichmäßig verteilte Vergiftungserscheinungen und ihre direkten Auswirkungen wie ungleichmäßig verteilte Stromdichte und Folgeauswirkungen (lokale Temperaturunterschiede, thermomechanische Verformungen/Belastungen, Kriechverhalten, Alterung der Materialien) beschreiben. Ein weiterer interessanter Aspekt wäre die Vernetzung des Kathodenvergiftungsmodells mit AVLs THDA (Total Harmonic Distortion Analysis) Diagnose-Tool für Brennstoffzellen-Stacks, um Vergiftungsprozesse an der Kathode im laufenden Betrieb vorzeitig zu erkennen. Damit wäre es möglich (automatisiert) die Betriebsparameter/Betriebsstrategie dahingehend zu ändern, dass die Degradation vermindert bzw. die Lebensdauer erhöht wird.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- In enger Kooperation zwischen zweier Universitäten, einem Forschungsinstitut und einem Industrieunternehmen konnte eine Vielzahl von Faktoren, welche die Lebensdauer von SOFCs beeinflussen, grundlegend erforscht werden.
- Im Rahmen dieses Projektes konnte ein signifikanter Beitrag zur Verbesserung der Langzeitstabilität von SOFC Komponenten, Zellen und Stacks erzielt werden.
- Das Projekt stellt eine gute Basis für zukünftige Forschung bzw. Entwicklung von SOFC-Systemen mit deutlich erhöhter Langzeitstabilität dar.

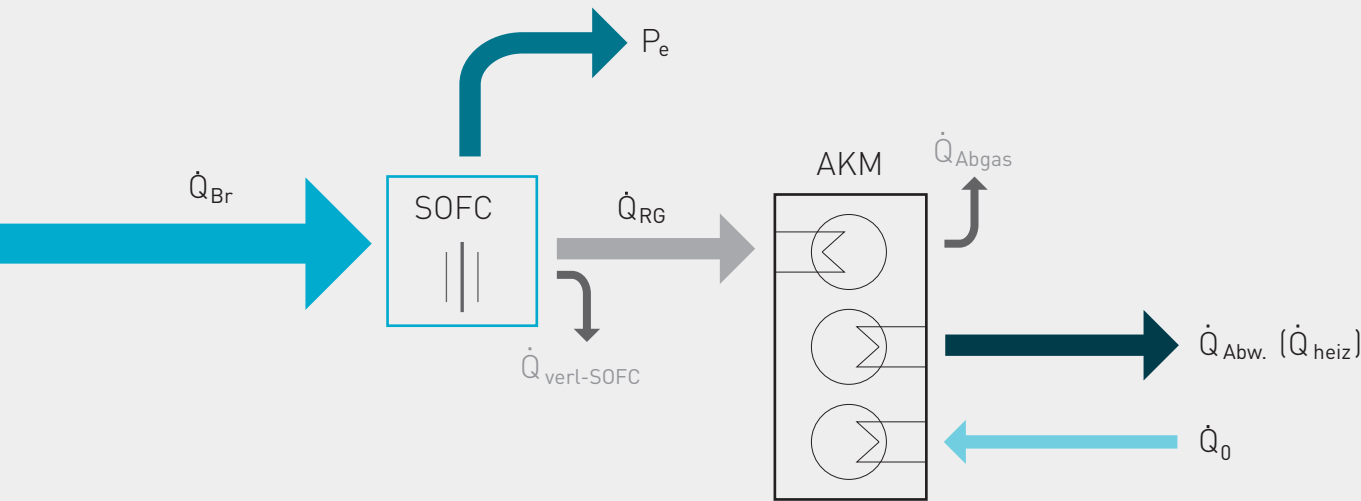




Projektleitung: MARTIN HAUTH, AVL List GmbH

Energiebilanz des SOFCool Systems

ABBILDUNG 1



SOFCool

Entwicklung einer SOFC CCHP Anlage mit Multi-Fuel Konzept für den Einsatz erneuerbarer Energieträger

Ausgangssituation

Moderne Kraftwerke müssen einen nachhaltigen Betrieb auf Basis erneuerbarer Energieträger ermöglichen und zugleich einen hohen Gesamtwirkungsgrad aufweisen, um den CO₂-Ausstoß zu senken und der Abhängigkeit von fossilen Brennstoffen entgegenzuwirken. Um diese Ziele zu erreichen, werden im Projekt „SOFCool“ die Technologien SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) und AKM (Absorptionskältemaschine) zu einem KWKK-System (Kraft-Wärme-Kälte-Kopplung) kombiniert. Dabei wird die in der SOFC in Form von heißem Abgas (~260°C) erzeugte Abwärme der AKM zugeführt und in dieser in Kälte umgewandelt (siehe Abbildung 1).

Diese Anlage ermöglicht einen elektrischen Wirkungsgrad von 60% bei gleichzeitiger Nutzung der SOFC Abwärme für Kühl- und Heizzwecke. Die AKM muss speziell auf das Temperaturniveau des Abgases ausgelegt werden, um hohe Leistungszahlen im Betrieb zu erzielen. Das Temperaturniveau ist insbesondere hinsichtlich des verwendeten Arbeitsstoffpaares bzw. der Wahl des Kälteprozesses zu berücksichtigen.

Des Weiteren soll die Anlage mit verschiedenen erneuerbaren Energieträgern (Biogas, synthetischer-/Bio-Diesel/Flüssigbrennstoff) betrieben werden können. Abhängig vom Brennstoff, der in der SOFC umgesetzt wird, bestehen daher unterschiedliche Anforderungen an die Gasaufbereitung (Gasreinigung, Reformierung) und an die Prozessführung des SOFC Systems.

Ziele des Projekts

- Betrieb einer SOFC KWKK Versuchsanlage
- Entwicklung des SOFC Systems für den Einsatz von Biogas und synthetischem Diesel (Gasreinigung, Dampfreformer, Startbrenner, Interkonnektor, Stackmodul)
- Entwicklung der AKM spezifisch für die Nutzung des SOFC Abgastemperaturniveaus
- Wirtschaftlichkeitsanalyse

Prozessentwicklung des SOFC-KWKK Systems

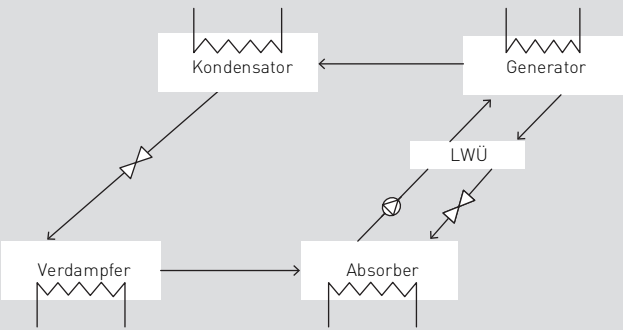
Prozesssimulationen zeigen einen elektrischen Wirkungsgrad des SOFC Systems bei Betrieb mit Biogas und synthetischem Diesel von >60%. Verglichen zu KWK-Anwendungen erlaubt das „SOFCool“ KWKK-System zusätzliche Nutzungsszenarien der SOFC Abwärme, da bei der Kombination mit der AKM ein Teil der Abgaswärme in Kälte umgewandelt werden kann. Das verbleibende, abgekühlte Abgas (80-100°C) kann nach wie vor für die Warmwassererzeugung verwendet werden. Die AKM selbst liefert ebenfalls Abwärme, jedoch bei einem niedrigen Temperaturniveau (30-40°C).

Die AKM wurde mit der Stoffpaarung Ammoniak/ Wasser ausgelegt und gebaut. Bedingt durch das hohe Temperaturniveau der Abwärme aus der SOFC können hohe Generatoraustrittstemperaturen (lösungsseitig) erreicht, aber auch komplexere, mehrstufige Prozesse realisiert werden. Mittels Simulationen wurden

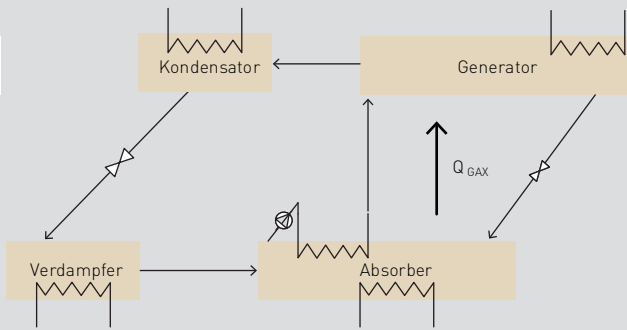
Untersuchte Kältekreislaufkonzepte

ABBILDUNG 2

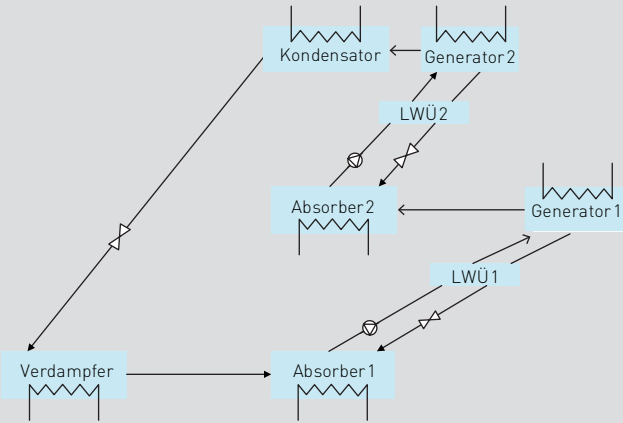
A Einstufiger Kreislauf



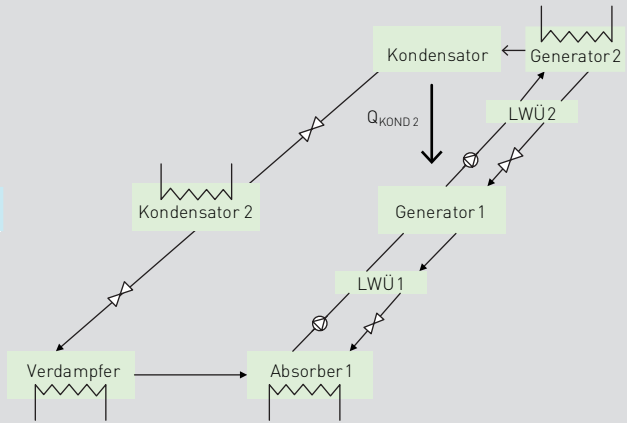
B GAX-Kreislauf



C Half Effect

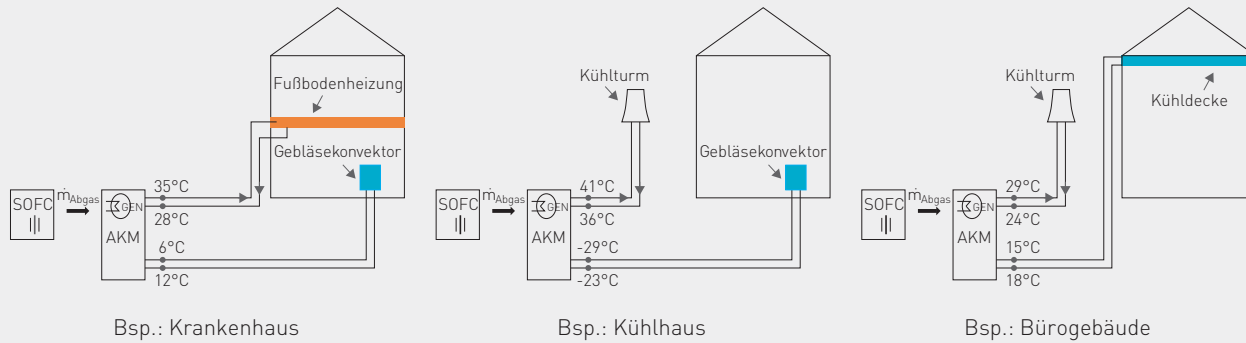


D Zweistufiger Kreislauf



Unterschiedliche Anwendungsfälle des SOFC-KWK Systems

ABBILDUNG 3



verschiedene Prozesse (1-stufig, 2-stufig, Half-Effect, GAX) miteinander verglichen (vgl. Abbildung 2). Dabei zeigt es sich, dass neben der Effizienz des Kältekreislaufes (Verhältnis von Verdampferleistung (Kälte) zu Generatorleistung) auch die Abkühlung des Rauchgases für die Effizienz des Gesamtsystems (Nutzleistung zu Brennstoffleistung) wichtig ist. Der einstufige Kreislauf bildet im Hinblick auf diese beiden Punkte und auch aus Kostensicht einen Kompromiss und wurde daher zur Darlegung des Proof of Concept gewählt. Abhängig von der AKM Prozessführung ergeben sich verschiedene Anwendungsszenarien, je nachdem welche Kälte- und Wärmeabnehmer bedient werden sollen (siehe Abbildung 3).

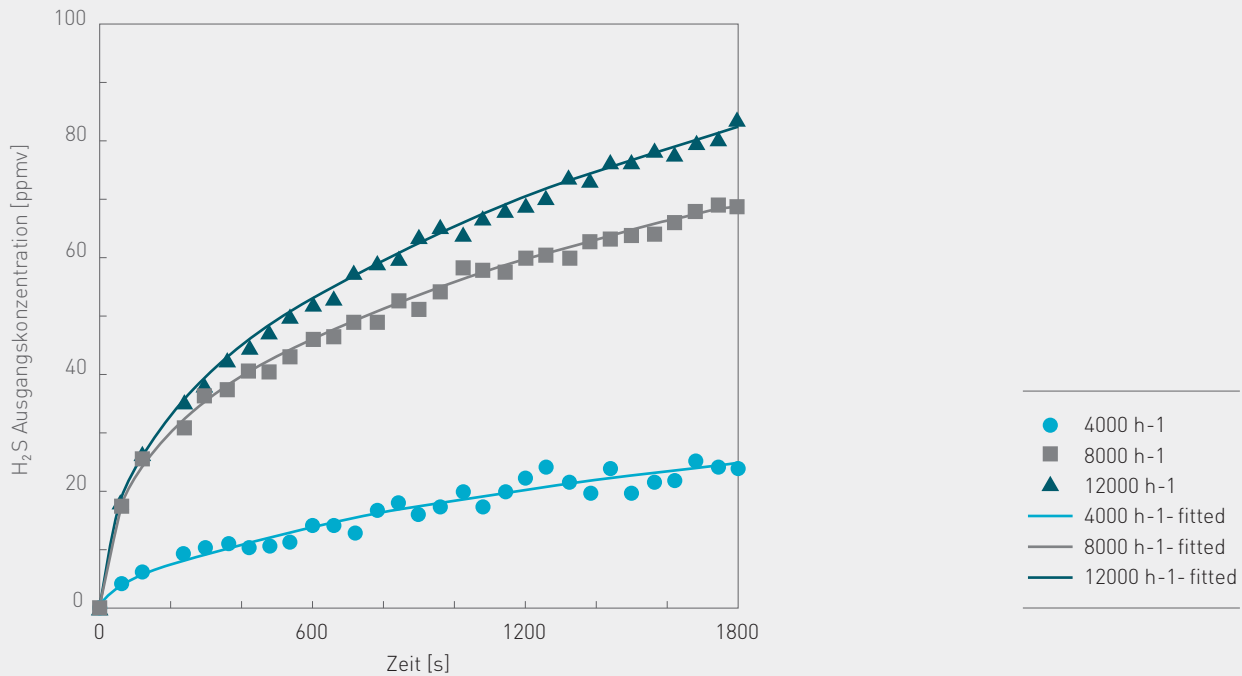
Je weiter die Temperaturniveaus der Kalt- und Kühlwassertemperatur der AKM auseinander liegen, desto weniger SOFC Abgasabwärme kann für die Kälteerzeugung genutzt werden. Das bedeutet, dass für eine definierte Kälteleistung das SOFC Systems größer dimensioniert werden muss. Daher ist eine sinnvolle Anpassung beider Systemgrößen (AKM und SOFC) sehr stark von der Kälteanwendung abhängig. Für den

Anwendungsfall „Bürogebäude“ mit einer Kaltwassertemperatur von 15/18°C und einer Kühlwassertemperatur von 24/29°C beträgt die erforderliche SOFC Systemgröße 19 kW_{el}, um eine Kälteleistung von 5 kW_{th} zu erzeugen. Das SOFC-Abgas wird in der AKM von 260 bis runter auf 79°C genutzt. Die somit verbleibende Abgaswärmeleistung beträgt noch 1,3 kW_{th} (40°C). Die AKM Abwärme des Kühlwassers beträgt knapp 12 kW_{th}, kann aber aufgrund der geringen Kühlwassertemperatur nur noch sehr eingeschränkt verwendet werden. Die AKM erreicht dabei ein Energy Efficiency Ratio (EER) von 0,74. Der elektrische Wirkungsgrad des SOFC Systems beträgt 60 % bezogen auf eine Brennstoffleistung von 32 kW. Für die gleiche Kälteleistung beträgt im Fall des Kühlhauses die Größe des SOFC Systems 160 kW_{el}. Der EER sinkt dabei auf 0,28 wodurch noch eine Abgastemperatur von 211°C nach der AKM zur Verfügung steht. Dadurch wird sehr schnell ersichtlich, dass die Gesamtsystemgröße sehr stark von der Kalt- und Kühlwassertemperatur beeinflusst wird.

Einfluss der Raumgeschwindigkeit auf die H₂S Ausgangskonzentration bei Zinkoxid-Adsorbent

Reaktionstemperatur 293 K; H₂S Eingangskonzentration 200 ppmv

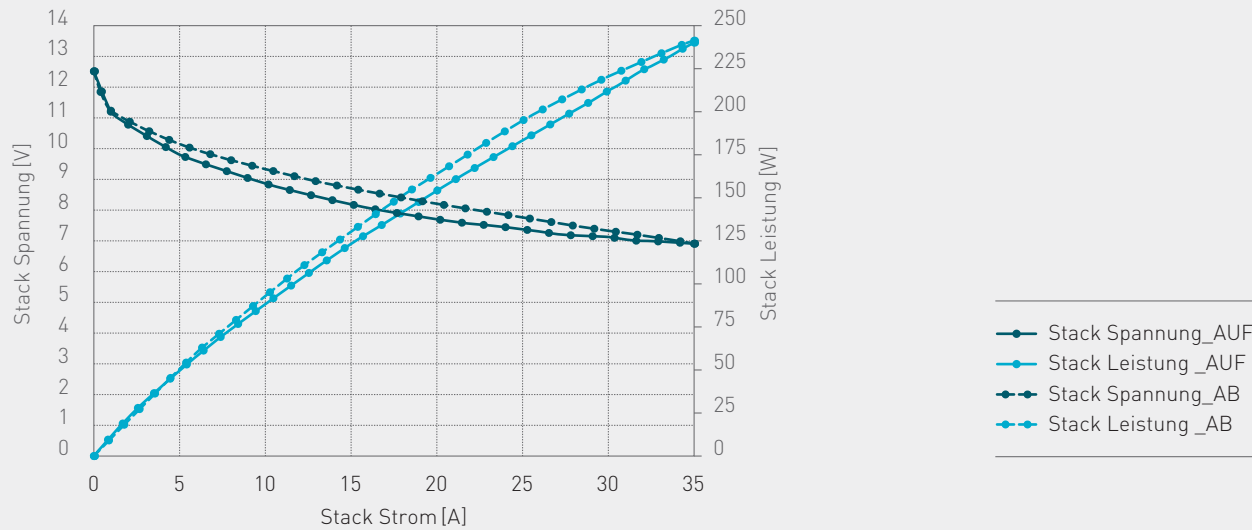
ABBILDUNG 4



„Zukünftige Energieversorgungssysteme erfordern eine höchst flexible, effiziente und umweltschonende Erzeugung von Strom, Wärme und Kälte. Die SOFC Technologie ermöglicht eine hocheffiziente Verstromung von erneuerbaren Energieträgern bei gleichzeitig niedrigen CO₂-, Schadstoff- und Lärmemissionen. Aufgrund des Prozesses werden praktisch kein CO, NO_x, SO_x und Partikel ausgestoßen. SOFC Systeme können in der Leistung von wenigen kW bis hin zu MW Anwendungen skaliert werden und weisen dabei im gesamten Bereich einen hohen elektrischen Wirkungsgrad bis 60% auf. Die Verknüpfung der SOFC mit einer Absorptionskältemaschine ist eine ideale Möglichkeit, die SOFC Abwärme ohne nennenswerten zusätzlichen Energieeinsatz auch für Kälteanwendungen nutzbar zu machen. Damit steigt zum einen die Gesamteffizienz der ganzen Anlage signifikant und erlaubt zum anderen eine bedarfsgerechte Bereitstellung der über das Jahr schwankenden Wärme- und Kälteleistung für die Klimatisierung von Gebäuden. Darüber hinaus öffnen sich auch neue Anwendungsfelder bei denen vorrangig Kälte anstatt Wärme benötigt werden.“ PROJEKTLEITER MARTIN HAUTH

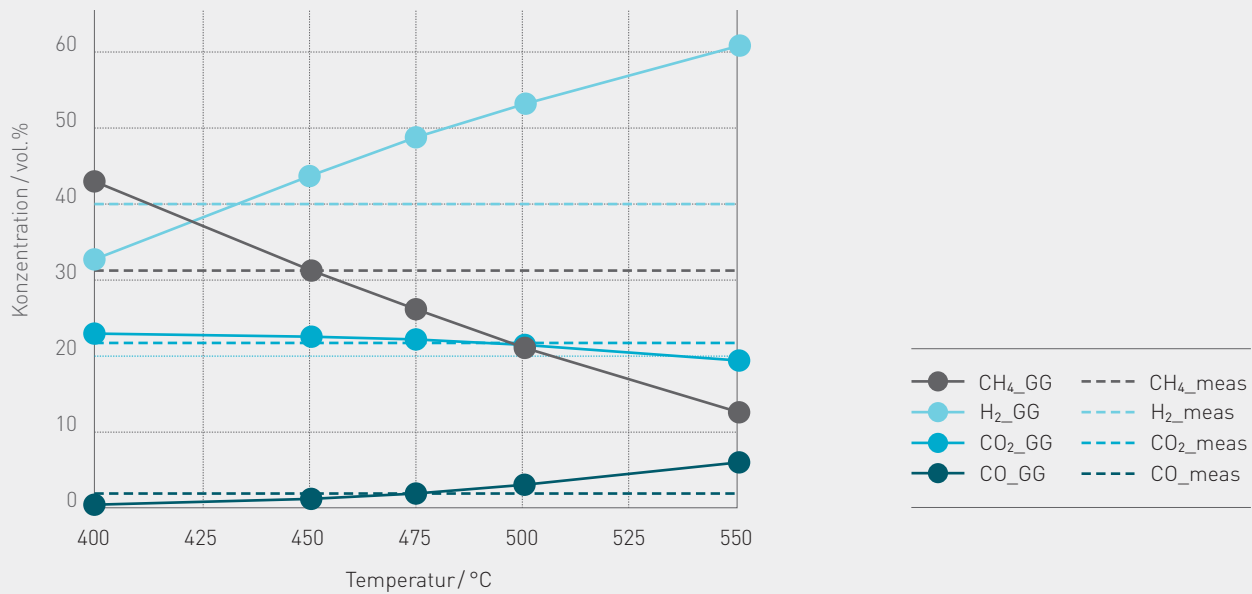
UI-Kennlinie des 10 Ebenen SOFC Stacks

ABBILDUNG 5



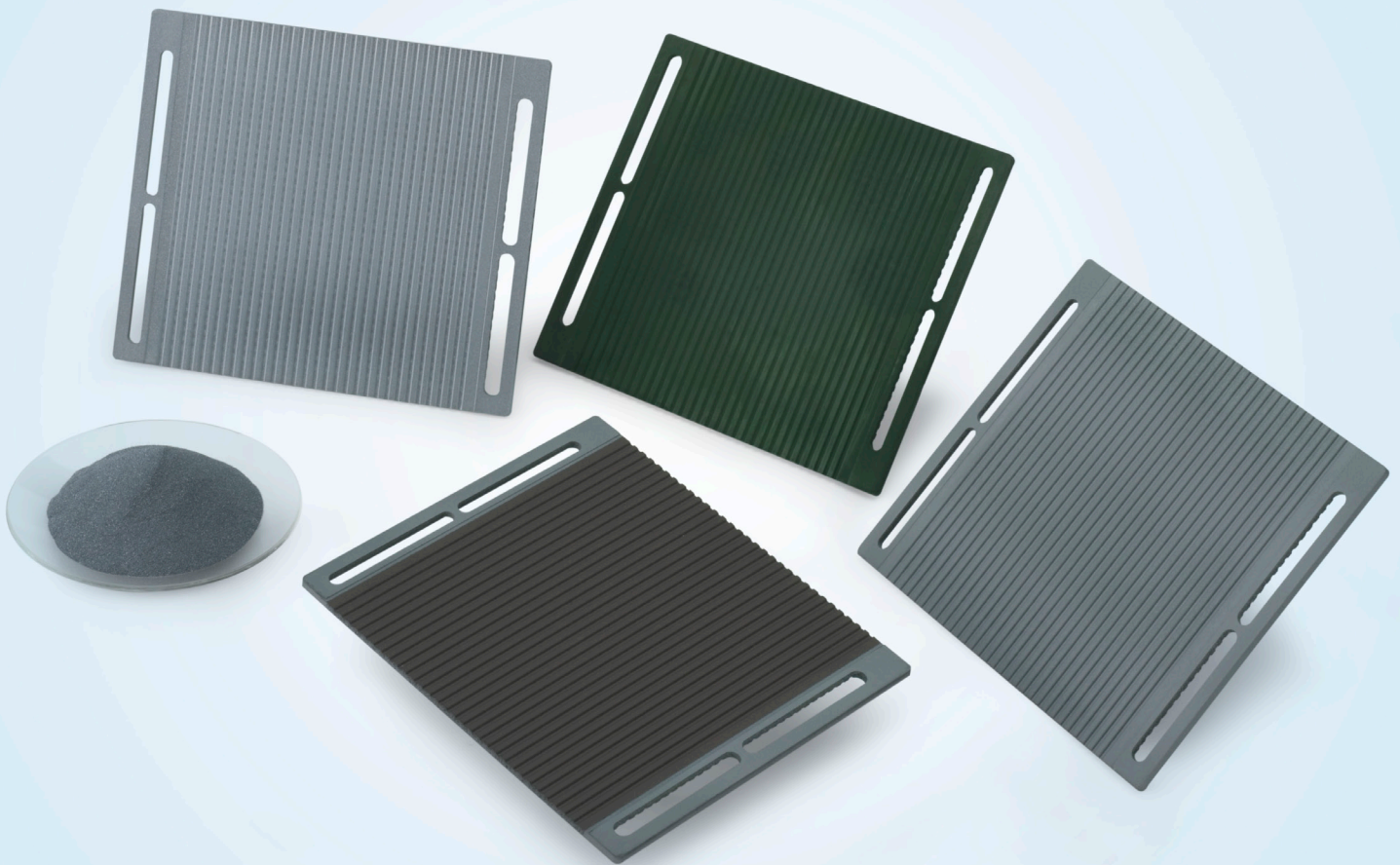
Vergleich gemessener (meas) und berechneter (GG) Gaszusammensetzung der Diesel-Dampfreformierung

ABBILDUNG 6



Verschiedenen Fertigungsstadien eines Interkonnektors vom Pulver bis zum beschichteten, einbaufertigen Produkt

ABBILDUNG 7



Schlüsselkomponenten- und Systementwicklung der Gesamtanlage

Gasreinigung für Biogas

Zur Abtrennung der unterschiedlichen Schadstoffe aus dem Biogas (Schwefel, Chlor) kommen verschiedene Adsorbentien wie bspw. imprägnierte Aktivkohlen oder Metalloxide zum Einsatz. Um eine geeignete Gasreinigungseinheit auslegen zu können, ist es notwendig, diese Adsorbentien bei unterschiedlichen Betriebsbedingungen zu validieren. Beispielsweise soll hier die Betriebstemperatur, die Eingangskonzentration an Schadstoff oder die Raumgeschwindigkeit (Abbildung 4) angeführt werden.

Auf Basis des Adsorbermaterial-Screenings wurde eine Gasreinigungseinheit in kleinem Maßstab aufgebaut und zur Validierung im realitätsnahen Betrieb mit einem 10 Ebenen SOFC-Stack des IKTS verbunden. Zuerst wurde der Stack separat mit Wasserstoff (ohne Verunreinigungen) für 1000 h fehlerfrei betrieben. Die dadurch gewonnenen Daten dienen einerseits der Validierung der Qualität der Gasreinigung und andererseits als Proof-of-Concept für eine mögliche Multi Fuel Anwendung auf Systemebene.

Startbrenner

Für den Einsatz von synthetischem Diesel musste der Startbrenner und der Dampfreformer des SOFC Systems neu entwickelt und integriert werden. Der Betrieb des Startbrenners erforderte eine umfangreiche Vermessung und eine anschließende Kalibration der Betriebsparameter (Luftverhältnis, Zündtemperatur, Leistungsmodulation) auf Systemebene. Im Unterschied zum bisher verwendeten Erdgasflammenbrenner zeigen sich wesentlich engere Zündgrenzen, die es beim Systemstart zu berücksichtigen gibt.

Dampfreformer

Das Betriebsfenster (Betriebstemperatur, Steam-to-Carbon Ratio, Raumgeschwindigkeit) des Dampfreformers beim Betrieb mit Diesel hat sich verglichen

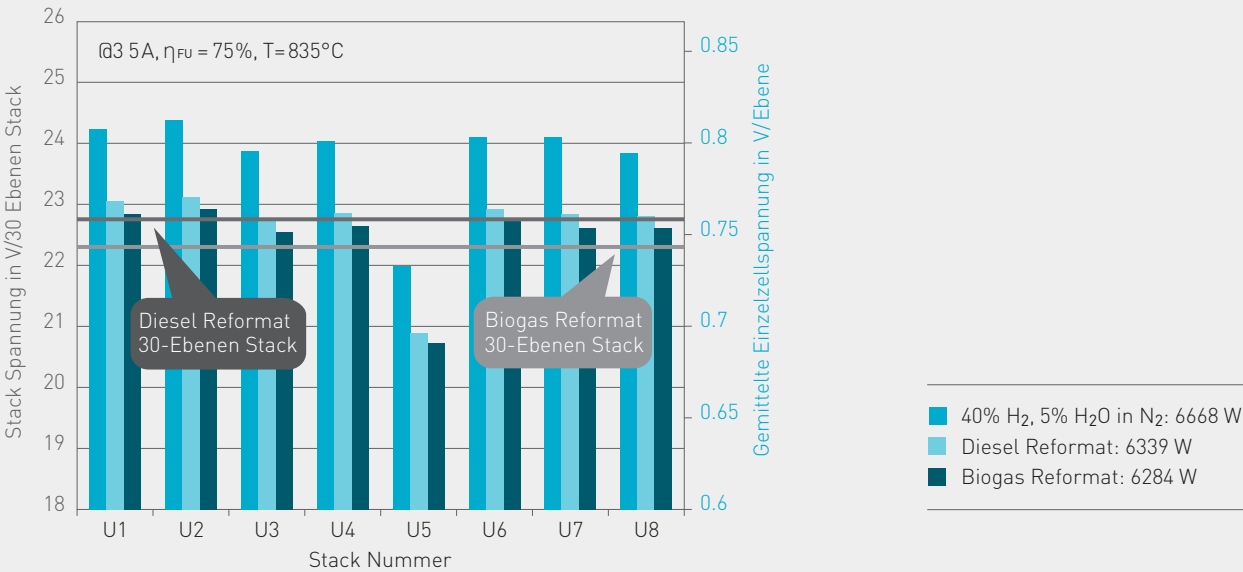
mit Erdgas hinsichtlich der Kohlenstoffbildung als wesentlich kritischer erwiesen. Die Einhaltung der Betriebsparameter im Systembetrieb erfordert eine Optimierung der Steuerungsalgorithmen. Speziell bei Über- bzw. Unterschreiten der kritischen Betriebstemperaturen kann es sehr schnell zu Kohlenstoffablagerungen bzw. zur Zerstörung des Katalysators führen.

Interkonnektor

Plansee SE entwickelt Interkonnektordesigns und deren pulvermetallurgische Herstellung auf Basis einer Cr-Fe-Y-Legierung (CFY) für Hochtemperaturbrennstoffzellen. Im Zuge des Projektes SOFCool werden einbaufertige Interkonnektoren, die mit einer Chromrückhalteschicht versehen werden, dem Projektpartner Fraunhofer IKTS bereitgestellt, der diese dann zu Brennstoffzellenstapeln (Stacks) aufbaut. Gemeinschaftlich werden im Projekt SOFCool zudem die Chromrückhalteschicht bzw. die Kontaktschicht im Hinblick auf eine Optimierung der Kontaktkette Zelle-Interkonnektor untersucht und für den Einsatz unterschiedlicher Brenngase optimiert. Weitere Untersuchungen betreffen die Erprobung des Einsatzes neuer Rohstoffe für die CFY-Legierung, die Optimierung der Prozessparameter im Hinblick auf eine verbesserte Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit und verringerte Übergangswiderstände sowie die Optimierung der Interkonnektorkomponenten im Design MK352 hinsichtlich der Stackleistung. Dieses Nachfolgedesign der MK35x-Stackplattform ermöglicht den Ausgleich fertigungsbedingter Stärkenvariationen beim Stapeln durch Verdrehen der symmetrischen Interkonnektoren um 180°. Durch die Symmetrie kann eine deutliche Qualitätsverbesserung beim Stackbau erzielt werden. Zudem konnte der kathodenseitige Druckverlust reduziert und eine vereinfachte Integration der Stacks speziell durch einen modularen Aufbau erreicht werden.

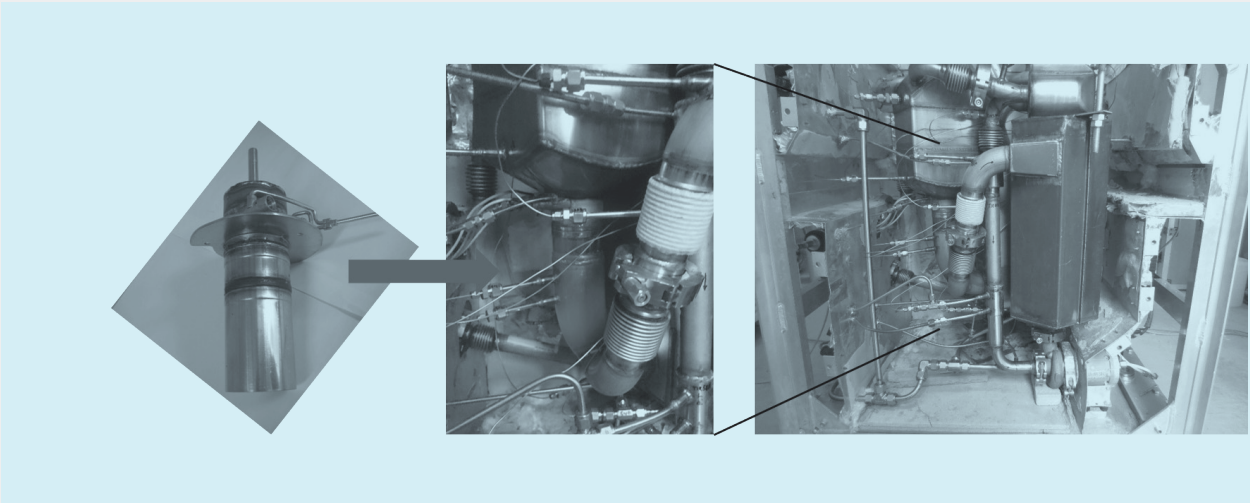
Stackmodul-Messungen im Referenzpunkt bei 35 A, $\eta_{FU} = 75\%$ und $T = 835^\circ\text{C}$
und vergleichbaren Bedingungen mit verschiedenen Gaszusammensetzungen

ABBILDUNG 8



Integration des Diesel-Startbrenners (links) in das SOFC System (rechts)

ABBILDUNG 9



SOFC Stack

In den letzten 6 Jahren wurde am IKTS intensiv an Stackmodulen mit einem Leistungsbereich >5 kWel durch Zusammenschaltung mehrerer Stacks geforscht. Basierend auf diesen Ergebnissen konnte im SOFCool Projekt eine Verbesserung der MK35x Stacks mit elektrolytgetragenen Zellen und CFY Interkonnektoren durch Design- und Qualitätsoptimierungen in enger Zusammenarbeit mit Plansee erreicht werden. Die aktuellen MK352 Stacks zeigen in ihren Leistungskennfeldern mit verschiedenen Brenngasen, dass sie die Anforderungen eines flexiblen Systembetriebs ausgezeichnet erfüllen können und sogar eine Leistungssteigerung gegenüber dem derzeitigen MK351 Standard erreicht werden kann. In Langzeit- und Systemzyklentests wurden folgende niedrige Degradationsraten nachgewiesen: (i) $\Delta P/P_0 = 0,7\%/1.000h > 20.000h @ 35A$; (ii) $\Delta P/P_0 = 0,5\%/10$ Systemzyklen (nach 120 Systemzyklen gesamt).

SOFC Stackmodul

Parallel zur Stackentwicklung wurden Verbesserungsmaßnahmen am Stackmodul bei der Anbindung von Strom und Gas durchgeführt. Der Hauptfokus war jedoch auf die Kostensenkung gerichtet, die durch Vereinfachung der Sensorik, des Zusammenbaus und einzelner Komponenten erreicht wurde. Das erste Stackmodul mit MK351 Stacks zeigte in einem Funktionstest am IKTS sehr positive Ergebnisse und wurde daher bereits in das System integriert. Für die nächste Generation wird noch ein Qualitätsanstieg erwartet, da dann MK352 Stacks eingesetzt werden.

SOFC System

Auf Basis der Prozesssimulation wurden die restlichen Komponenten des SOFC Systems (Wärmetauscher, Nachbrenner, Gebläse, etc.) ausgelegt und für das Systemdesign bzw. -aufbau verwendet. Derzeit werden

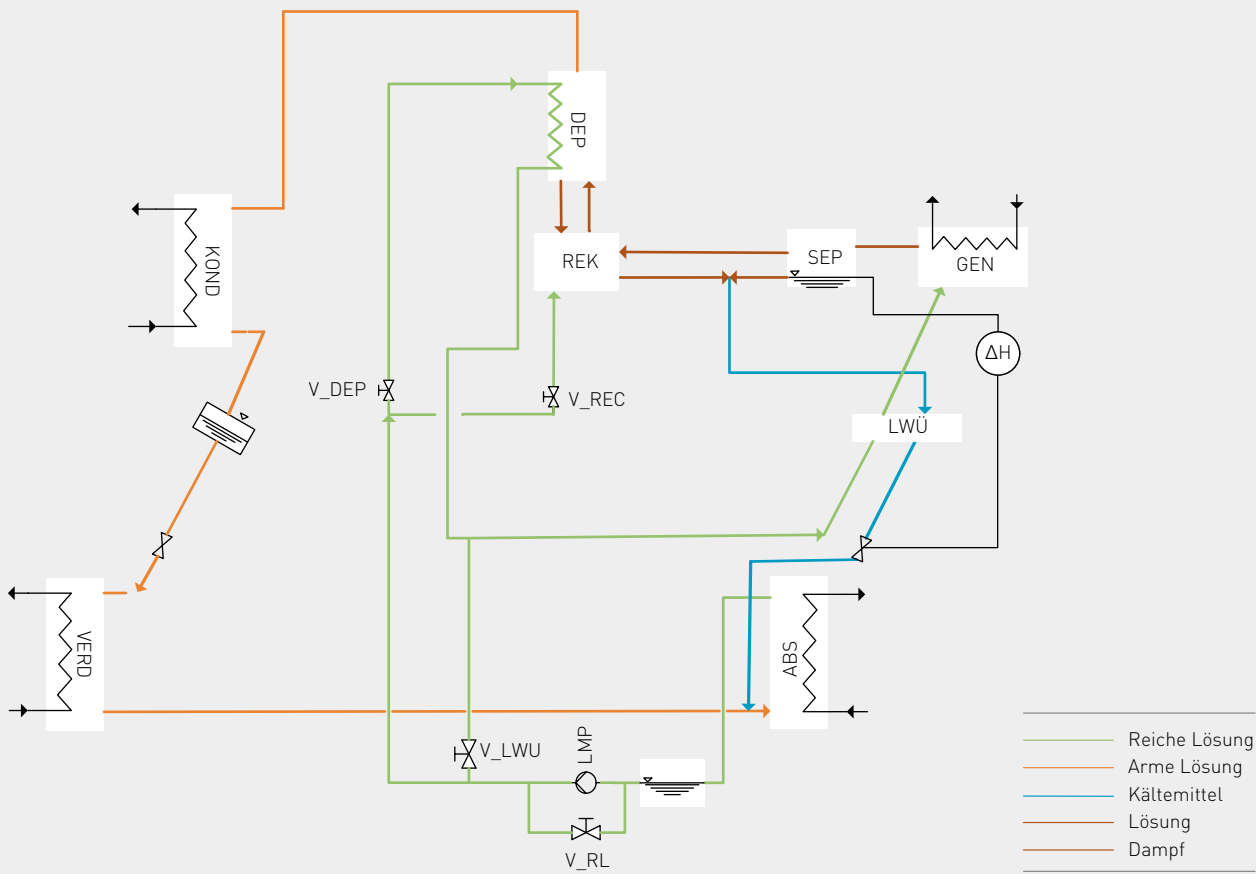
die Inbetriebnahmetests des SOFC Systems durchgeführt, um die neuen Komponenten und die Steuerungssoftware auf Systemebene zu validieren.

Absorptionskältemaschine

Bei der Ammoniak/Wasser AKM führen die hohen Generatöraustrittstemperaturen bei der Desorption, bedingt durch den nicht vernachlässigbaren Dampfdruck des Wassers, zu einem verstärkten Eintrag des Lösungsmittels in das Kältemittel. Aus diesem Grund wurden Konzepte untersucht, die es ermöglichen, die Kältemittelreinheit zu erhöhen und damit die SOFC-Abwärme effizient im einstufigen Kreislauf zu nutzen. Ergebnis dieser Untersuchungen ist der in Abbildung 10 dargestellte Kreislauf, der im Rahmen des Projektes auch experimentell untersucht wird. Die Komponenten Verdampfer (VERD), Absorber (ABS), Kondensator (KOND), Lösungswärmeübertrager (LWÜ) und Dephlegmator (DEP) sind als Plattenwärmeübertrager ausgeführt. Die Kopplung der SOFC mit der AKM (Kälteleistung von ca. 5 kW) erfolgt über einen Rohrbündelwärmeübertrager, den Generator (GEN). Zur Reduzierung des Wasseranteils im Kältemitteldampf wurde eine Rektifikationskolonne (REC), gefüllt mit Raschig-Ringen und ein Dephlegmator in den Kreislauf integriert. Die Führung der reichen Lösung erlaubt es, der Rektifikationskolonne je nach Betriebspunkt zusätzlichen Rücklauf zuzuführen oder aber die Aufbereitung komplett zu umgehen (vgl. Ventile V_{LWU} , V_{DEP} , V_{REC} in Abbildung 10). Erste Betriebserfahrungen bestätigen die Ergebnisse aus der Simulation. Bei hohen Austreibertemperaturen (lösungsseitig) liegt das Maximum der Effizienz bei größerem Rücklauf in den Kolonnenkopf (durch Öffnung von V_{REC}) im Vergleich zu niedrigeren Austreibertemperaturen. Hier gilt es, das Optimum aus Austreibertemperatur und Bypass zu finden.

„SOFCool“ AKM Kreislauf

ABBILDUNG 10



Zusammenfassung und Ausblick

Die Kombination einer SOFC mit einer Absorptionskältemaschine bietet eine attraktive Möglichkeit, den Einsatzbereich und die jährlichen Betriebsstunden eines SOFC KWKK Systems zu erweitern bzw. zu erhöhen. Die SOFC eignet sich optimal, um erneuerbare Brennstoffe wie Biogas oder synthetischen Diesel bei Wirkungsgraden $> 60\%$ zu verstromen. Das Abgas-temperaturniveau liegt mit ca. 260°C in einem sehr günstigen Bereich, um die Abwärme in einer AKM in Kälte umzuwandeln. Die Dimensionierung der Systemgröße zeigt eine starke Abhängigkeit von den

angestrebten Temperaturniveaus der Kälteanwendung. Derzeit wird die separate Validierung des SOFC- bzw. AKM-Systems durchgeführt. Als nächster Schritt werden beide Systeme miteinander verbunden und als Gesamtsystem betrieben. Dabei werden die Betriebsgrenzen bzw. der Modulationsbereich der gleichzeitigen Erzeugung von Strom, Wärme und Kälte ermittelt. Basierend darauf werden spezifische Anwendungsfälle identifiziert, die mit dieser Technologie besonders vorteilhaft bedient werden können. Neben der technischen Einsetzbarkeit wird das System abschließend auch auf seine Wirtschaftlichkeit untersucht.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Die Kombination eines SOFC Systems mit einer Absorptionskältemaschine ermöglicht eine flexible Bereitstellung von Strom, Wärme und Kälte und erweitert sowohl den Bereich potentieller Anwendungsgebiete als auch die Anzahl der jährlichen Volllaststunden eines SOFC-KWKK Systems bspw. für Gebäudeanwendungen.
- Die Stromerzeugung basierend auf erneuerbaren Energieträgern mit einem SOFC System bei elektrischen Wirkungsgraden von 60% ist ein wichtiger Meilenstein für eine zukünftig CO_2 neutrale und ressourcenschonende Energieversorgung.
- Das Projekt ermöglicht es österreichischen Unternehmen, ihre international führende Rolle in den Schlüsseltechnologien SOFC und Absorptionskältemaschine weiter auszubauen.

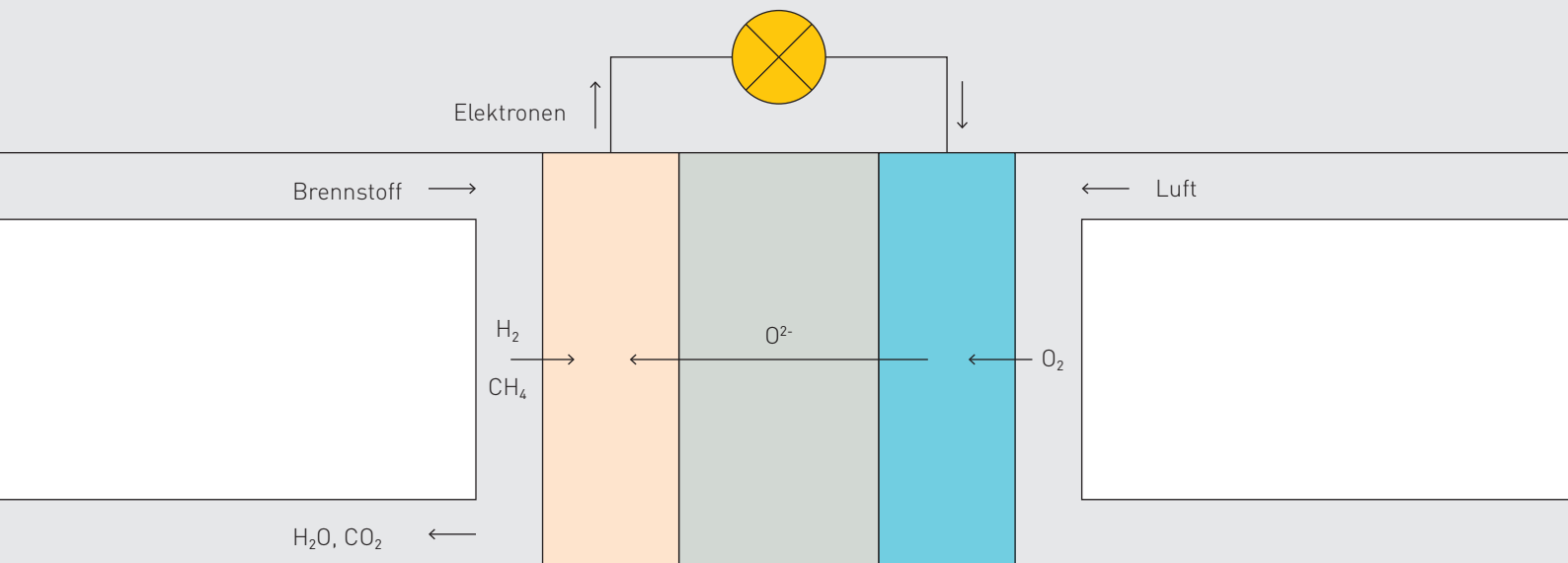




-----> **Projektleitung:** PD DR. SIMON PENNER,
Universität Innsbruck

Schematischer Aufbau einer Festoxidbrennstoffzelle

ABBILDUNG 1



PVD-Technologie

Modell-Mikro-Festoxid-Brennstoffzelle

Motivation

In einer Brennstoffzelle wird ein Brennstoff (zB. Wasserstoff oder Methan) elektrochemisch oxidiert, wodurch die chemische Energie in elektrische umgewandelt wird. Der Wirkungsgrad ist dabei mit bis zu 85 % erheblich höher als für Verbrennungsgeneratoren. Brennstoffzellen bestehen immer aus drei Teilen: der Anode, an welcher die Oxidation des Brennstoffes stattfindet, der Kathode, an der meistens Sauerstoff reduziert wird, und dem dazwischenliegenden Elektrolyten, welcher den Transport einer Ionensorte (entweder der oxidierten Brennstoffspezies, beispielsweise in Form von Protonen, oder des reduzierten Oxidationsmittels, zB. O^{2-}) zwischen den Elektroden ermöglicht. Bei Festoxidbrennstoffzellen (solid oxide fuel cells, SOFCs) besteht der Elektrolyt aus einem anorganischen, festen Oxid, im Regelfall aus Yttria-stabilisiertem Zirkonoxid (YSZ), welches bei hohen Temperaturen ($> 800\text{ }^{\circ}\text{C}$) eine Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweist.¹ In Abbildung 1 sind der schematische Aufbau sowie die Funktion der SOFC skizziert. An der Kathode (häufig aus einem Perowskiten wie Lanthanstrontiummanganit) wird hierbei Sauerstoff reduziert, und die O^{2-} -Ionen können dann durch den Elektrolyten zur Anode gelangen. Dieser kommt eine besondere Bedeutung zu, da sie neben der elektrochemischen Funktion auch eine katalytische besitzen kann, um die Brennstoffe besser zu aktivieren. Als Material dient in der Regel ein Nickel/YSZ Cermet, also eine fein verteilte Mischung aus einer Keramik (YSZ) und einem Metall (Ni).² An der sogenannten Dreiphasengrenz-

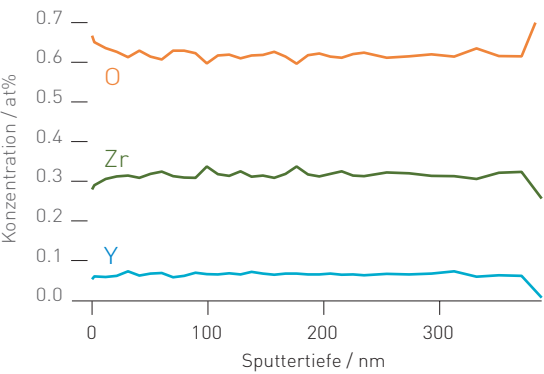
fläche, also den Kontakten zwischen Nickel, YSZ und der Gasphase, kann dann die Reaktion stattfinden. Wird Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt, eignen sich die Nickelteilchen sehr gut, bei Einsatz von Kohlenwasserstoffen wie Methan, was aufgrund der schwierigen Wasserstofflagerung und der Tatsache, dass Wasserstoff industriell aus Kohlenwasserstoffen (per Dampfreformierung) hergestellt wird, vorteilhaft wäre, jedoch nicht, da es sich bei Nickel um einen ausgezeichneten Katalysator für das Graphit- und Nanotube-/Nanofilament-Wachstum handelt.³ Dies bedeutet, dass die ganze Anode innerhalb kürzester Zeit mit Kohlenstoff bedeckt wird und damit gegenüber jeglicher weiterer Reaktivität deaktiviert ist. Um dem entgegenzuwirken, kann gemäß einiger Studien eine Nickel-Kupfer Legierung anstelle von reinem Ni eingesetzt werden, da das Kupfer die Kohlenstoffablagerung unterbindet.⁴ Um zu untersuchen, ob die Legierungen eine zukunftsweisende Anodenmaterialklasse darstellen können, wurden in diesem Projekt NiCu Dünnschichten (mit 1:1 Stöchiometrie) anstelle von reinem Nickel eingesetzt.

Neben der Brennstofftauglichkeit ist ein weiteres Problem, das die Verbreitung von SOFCs derzeit noch hemmt, die hohe Einsatztemperatur von üblicherweise $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$, was insbesondere für mobile Anwendungen nicht praktikabel ist. Es gibt diverse Ansätze, um die Temperatur zu erniedrigen. Beispielsweise kann der YSZ-Elektrolyt durch dotierte Ceroxide ersetzt werden, welche zwar bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ eine hohe

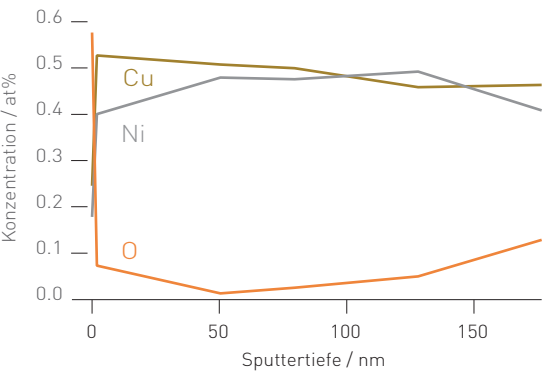
XPS Tiefenprofile für die NiCu, YSZ und NiCu/YSZ Proben

ABBILDUNG 2

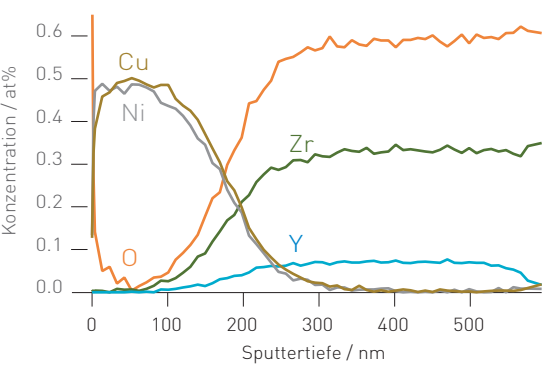
a) YSZ



a) NiCu



a) NiCu/YSZ



Ionenleitfähigkeit besitzen, aber in reduzierbaren Umgebungen nicht beständig sind und damit die Lebensdauer der Brennstoffzellen reduzieren.² Ein anderer Weg ist es, die Dicke der Elektrolyte zu reduzieren (in der Regel bis in den Mikrometerbereich), wodurch ein Betrieb bei Temperaturen ab bereits 700 °C möglich ist.⁵

Sämtliche dieser Punkte könnten durch eine Mikro-SOFC adressiert werden: durch den Einsatz von NiCu/YSZ als Anode dürfte das Problem der Kohlenstoffdeposition verringert werden, die Schichtdicken von mehreren hundert Nanometern könnte eine weitere Temperaturreduktion erlauben, was der Lebensdauer sowie der Betriebssicherheit dienlich ist. Weiters würde die geringe Größe für niedrige Betriebskosten sorgen, und auch mobile Anwendungen wären damit erleichtert.

In diesem Projekt wurden Realisierbarkeitsstudien angestellt, mit dem Ziel, eine NiCu/YSZ-Modellanode herzustellen und zu charakterisieren. Als Präparationsmethode diente eine physikalische Gasphasenabscheidung (physical vapour deposition, PVD), nämlich das Magnetronspütern, wobei als Targets YSZ mit 8 mol % Y_2O_3 und NiCu eingesetzt wurden.

Materialcharakterisierung der Modellanoden

Zur Analyse der hergestellten YSZ, NiCu und NiCu/YSZ Dünnschichten wurden die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Pulver-Röntgendiffraktometrie (XRD) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM) herangezogen – sowohl im Ausgangszustand, als auch nach Methanbehandlung (siehe Abbildung 2).

In Abbildung 2 sind die Ergebnisse von Sputter-Tiefenprofilanalysen mittels XPS angeführt. In (a) ist die Zusammensetzung des reinen YSZ-Dünnschicht als Funktion der Tiefe angeführt. Man erkennt an der Oberfläche eine erhöhte Sauerstoffkonzentration, welche sich anschließend einpendelt. Dies liegt daran, dass beim Sputter-Prozess, bei dem mittels hochenergetischer Argonionen Schicht für Schicht abgetragen

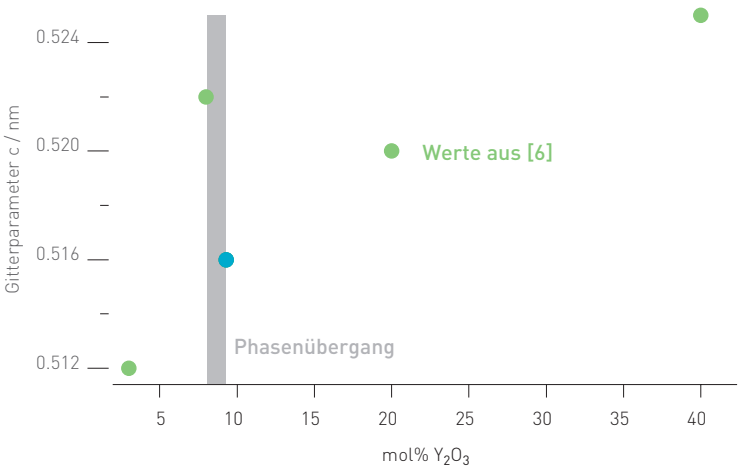
wird, bevorzugt Sauerstoff aus dem Gitter entfernt wird, was bedeutet, dass man durch diese Methode die Probe etwas reduziert. Abgesehen davon sind allerdings keine Konzentrationsänderungen zu erkennen, das heißt, es findet keine Segregation von Yttrium an die Oberfläche oder in den Bulk statt, und die Probe ist hinsichtlich der Tiefe homogen. Dass der Sauerstoffgehalt gegen Ende der Filmdicke wieder zunimmt, liegt am Silicium-Substrat, welches eine natürliche Oxidschicht besitzt. Anhand der Quantifizierung lässt sich auch die mittlere Yttriumoxid-Konzentration berechnen, welche sich auf 9,3(4) mol % beläuft.

Beim Nickel-Kupfer System in (b) erkennt man einerseits eine extrem hohe Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche, was daher rührt, dass die Probe an Luft transportiert wurde und die beiden Metalle leicht oxidierbar sind. Bereits bei einer Tiefe von 2 nm ist der Sauerstoffgehalt unter 10 at % gesunken. Man erkennt auch, dass an der Oberfläche und in der oberflächennahen Region ein höherer Kupferanteil vorliegt (entspricht in etwa Ni_3Cu_4), dh. das Kupfer segregiert an die Oberfläche, was theoretische Berechnungen bestätigt.⁷ Das Nickel-zu-Kupfer Verhältnis liegt über die gesamte Dicke gemittelt bei 0,93(13), stimmt also mit der idealen Zusammensetzung gut überein. Das Tiefenprofil des NiCu/YSZ Dünnschicht offenbart ebenfalls eine sehr hohe Homogenität in beiden Schichten. Was sich gegenüber dem reinen NiCu Film ändert ist, dass an der Oberfläche nun eine geringfügig erhöhte Nickelkonzentration vorliegt. Daraus lässt sich schließen, dass das darunterliegende YSZ einen elektronischen Einfluss auf die Bimetallschicht hat, sodass nun die Segregation von Ni energetisch begünstigt ist.

Eine weitere Erkenntnis aus diesen Studien betrifft die Kristallographie der YSZ Schicht. YSZ kann nämlich in zwei verschiedenen Kristallklassen auftreten: entweder tetragonal oder kubisch. Für gewöhnlich ist es beinahe unmöglich, die beiden mittels Beugungsmethoden zu unterscheiden, da beide Strukturen gleich große Gitternetzabstände aufweisen. In einer früheren

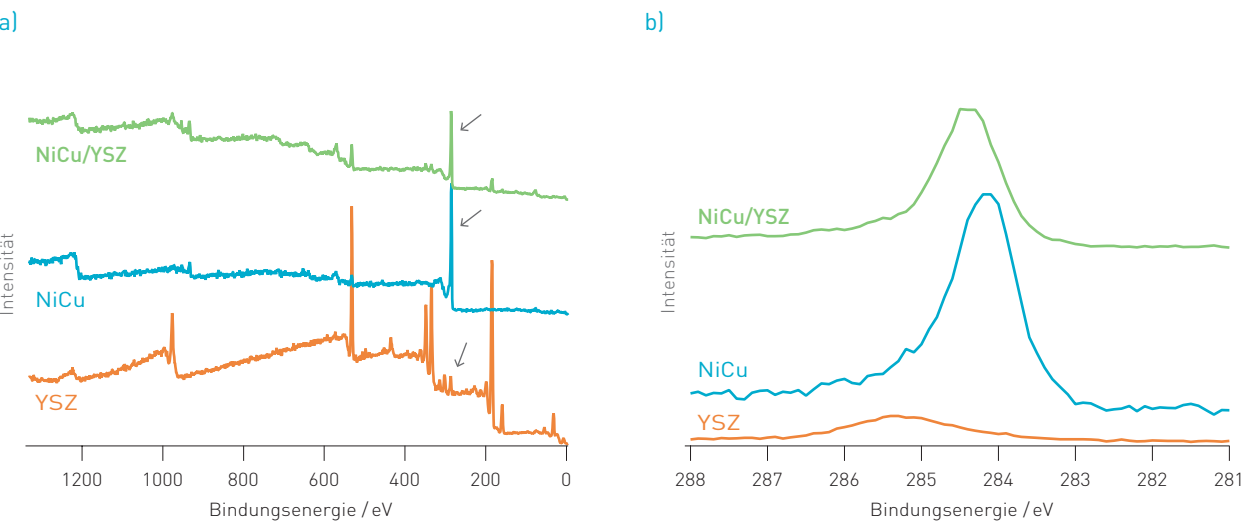
Verlauf der YSZ-Einheitszellenhöhe mit dem Y_2O_3 -Gehalt
Vergleich mit Daten aus [6]

ABBILDUNG 3



Röntgenphotoelektronenspektren der Proben nach Methanbehandlung

ABBILDUNG 4



Studie konnten wir die Kristallstrukturen über die Expansion der Einheitszelle mit steigendem Gehalt an Yttriumoxid zuweisen.⁶ Dort konnte der Phasenübergang auf den Bereich zwischen 8 mol % und 20 mol % an Y_2O_3 eingegrenzt werden, da dort die Einheitszellenhöhe stagnierte, was nicht möglich ist, wenn eine größere Menge des größeren Ions (Y^{3+}) vorliegt – die einzige Erklärung ist, dass die Einheitszelle ihr Volumen durch laterale Expansion in a- und b-Richtungen vergrößert: d.h. es findet ein Phasenübergang vom tetragonalen zum kubischen System statt. Dank der mittels Magnetron gesputterten Filme konnten wir in diesem Projekt diese Spanne drastisch eingrenzen: Wie im Plot der Einheitszellenhöhe, c, in Abbildung 3 zu sehen, ist der Gitterparameter, der sowohl aus Elektronenbeugung (im TEM), als auch durch Röntgenbeugung ermittelt wurde, bei 9,3 mol % deutlich geringer als jener bei 8 mol %, was dafür spricht, dass hier das kubische Polymorph vorliegt. Damit konnte bestimmt werden, dass die Phasengrenze zwischen tetragonalem und kubischem YSZ zwischen 8 mol % und 9,3 mol % Y_2O_3 liegt.

Toleranz der Anoden gegenüber dem Brennstoff Methan

Alle Proben wurden für eine Stunde bei 800 °C in Methan behandelt, um Erkenntnisse über die Kompatibilität der Modellanode gegenüber dem Brennstoff zu finden. In Abbildung 4 (a) sieht man die Übersichtsspektren (XPS), welche für alle drei Proben deutliche Kohlenstoffsignale zeigen, wobei die NiCu-hältigen Proben deutlich mehr C-Ablagerungen aufweisen. Die hochaufgelösten Spektren in (b) offenbaren, dass es sich beim Kohlenstoff auf YSZ um sp^3 -hybridisierte Spezies handelt, während auf dem bimetalischen Film sowie der Doppelschicht Graphit vorliegt (sp^2 Hybridisierung). Anhand eines Sputter-Tiefenprofils auf der NiCu Probe (nicht gezeigt) konnte festgestellt werden, dass auch nach einer Tiefe von 70 nm noch Kohlenstoffsignal vorhanden ist, wobei bereits an der Oberfläche die beiden Metallsignale sichtbar sind

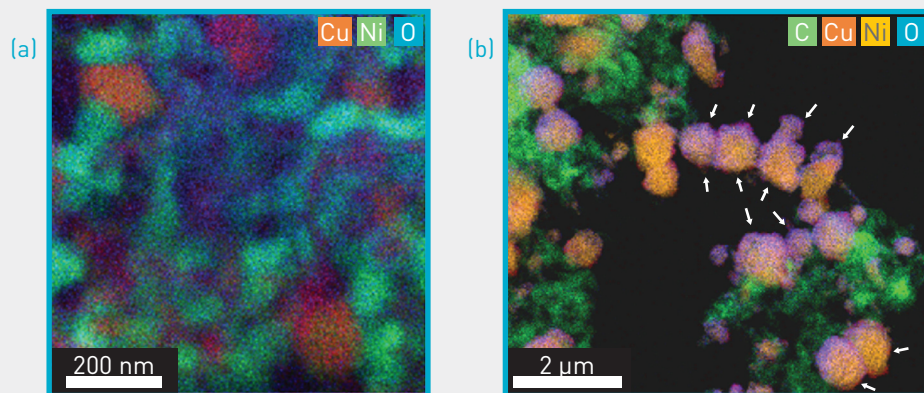
(mit einem Ni/Cu Verhältnis von ca. 0,23), was gemäß der Austrittstiefen der entsprechenden Photoelektronen (im Bereich von 1,5 nm) nicht möglich sein dürfte. Die einzige Erklärung ist, dass Cu-reiche Kristallite (mit Ni/Cu = 0,23) vorliegen, welche nur eine dünne Kohlenstoffschicht aufweisen, wohingegen jene Teilchen mit höherem Nickelgehalt deutlich dickere Depositionen an Graphit und Kohlenstoff-Nanotubes zeigen, was durch TEM-Bilder bestätigt wurde.

In Abbildung 5 sind Element-Mappings (erstellt mittels TEM-EDX) für die NiCu/YSZ Probe vor (a) und nach (b) der Methanbehandlung zu sehen. Für die unbehandelte Probe (a) sieht man eine laterale Inhomogenität, d.h. es liegen Teilchen mit sehr großen Ni- und Cu-Überschüssen, sowie Mischteilchen vor. Insgesamt ist das Ni/Cu-Verhältnis bei 0,96, also sehr nah im idealen 1:1 Wert. Es lässt sich ebenfalls erkennen, dass die kupferreichen Teilchen wesentlich weniger stark oxidiert sind als die Mischpartikel.

In (b) sieht man dieselbe Probe nach dem Temperaturprogramm in CH_4 . Dabei fällt einerseits auf, dass sich die Kristallite erheblich vergrößern (von etwa 100 nm auf über 1000 nm), und andererseits, dass sich eine Art Core-Shell Struktur ausgebildet hat, bei welcher das Nickel vorwiegend im Inneren der Teilchen sitzt (Ni/Cu = 7), während das Kupfer eine Hülle um das Nickel herum bildet. Diese Schalen weisen jedoch nicht überall dieselbe Zusammensetzung auf: jene Oberflächen, an welchen Kohlenstoff abgeschieden wurde, haben ein Nickel-zu-Kupfer Verhältnis zwischen 3,5 und 5, während die Oberflächen, welche die Kohlenstoffablagerungen unterbanden, kupferreicher sind, mit Ni/Cu-Verhältnissen von rund 0,5. Somit zeigt sich, dass eine Ni-Cu Legierung die Kohlenstoffabscheidung sehr wohl verhindern kann, wenn sie – zumindest an den Oberflächen – kupferreicher ist, was sich zum Beispiel durch ein Aufheizen der Elektrode in reduzierender Umgebung (um die Oxidation zu verhindern) für eine gewisse Zeit realisieren lassen könnte, da das System dann den energetisch günstigeren Zustand (Cu-angereicherte Oberfläche) einnehmen kann.⁴

**Elementverteilung der NiCu/YSZ Proben vor
(a) und nach (b) dem Heizprogramm in CH_4**

ABBILDUNG 5



Referenzen

- ¹ Atkinson, A.; Barnett, S.; Gorte, R. J.; Irvine, J. T. S.; McEvoy, A. J.; Mogensen, M.; Singhal, S. C.; Vohs, J. Nat. Mater. 2004, 3, 17–27
- ² Ormerod, R. M. Chem. Soc. Rev. 2003, 32, 17–28
- ³ Toebe, M. L.; Bitter, J. H.; van Dillen, A. J.; de Jong, K. P. Catal. Today 2002, 76, 33–42
- ⁴ Kim, H.; Lu, C.; Worrell, W. L.; Vohs, J. M.; Gorte, R. J. J. Electrochem. Soc. 2002, 149, A247–A250
- ⁵ Holtappels, P.; Stimming, U. in Handbook of Fuel Cells; Vielstich, W., Gasteiger, A., Eds.; John Wiley & Sons, Ltd., 2010
- ⁶ Götsch, T.; Wallisch, W.; Stöger-Pollach, M.; Klötzer, B.; Penner, S. AIP Adv. 2016, 6, 025199
- ⁷ Wolfbeisser, A.; Kovács, G.; Kozlov, S. M.; Föttinger, K.; Bernardi, J.; Klötzer, B.; Neymann, K. M.; Rupprechter, G. Catal. Today 2016, available online

Ausblick

Es konnten grundlegende Erkenntnisse über die Tauglichkeit von Mikro-SOFC Anoden gewonnen werden. Die NiCu Filme erwiesen sich als zum Teil Kohlenstoffabscheidungs-inhibierende Elektroden, deren Kupfer-angereicherte Oberflächen den unerwünschten Prozess unterbinden konnten. Zudem konnte mit der Eingrenzung des Phasenüberganges von tetragonalem zu kubischem YSZ ein äußerst anwendungsrelevantes Ergebnis erhalten werden, das einerseits für alle von großer Bedeutung ist, welche aufgrund der Leitfähigkeit kubisches YSZ einsetzen wollen, und andererseits auch die häufig anzutreffende Diskrepanz zwischen den Kristallklassen für YSZ mit 8 mol% Y_2O_3 erklärt: durch die Nähe zur Phasengrenze reichen kleine

Abweichungen in der Zusammensetzung, beziehungsweise geringfügige Kontaminationen, um die Verbindung in die andere Kristallstruktur transformieren zu lassen.

Es konnte gezeigt werden, dass sich Mikro-SOFC Anoden realisieren lassen, was in Zukunft für die Konstruktion von ganzen Mikro-SOFC Zellen von Bedeutung sein wird. Die Materialcharakterisierung demonstrierte, dass die PVD-Technik ideal zum Herstellen der dafür benötigten homogenen Filme ist, und lässt sich auch auf ein Anode/Elektrolyt/Kathode-System erweitern, was dann große Platzersparnisse gegenüber herkömmlichen SOFCs liefern wird.

DREI GUTE GRÜNDE FÜR DAS PROJEKT

- Kosten, Lebensdauer, Betriebssicherheit und Dimensionierung einer Festoxidbrennstoffzelle können durch eine Mikro-SOFC verbessert werden.
- PVD Dünnschichttechnologie ist perfekt dafür geeignet.
- Neue grundlegende Erkenntnisse der Herstellung und Optimierung von Ni-Cu/YSZ-basierten Mikro-SOFCs.





Österreichische Initiative zur Forcierung von regenerativem Wasserstoff

Keynote: Horst Steinmüller, Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz



WIVA P&G: Wasserstoffinitiative Vorzeigeregion Austria Power & Gas

Projektnummer	855835
Koordinator	Energieinstitut an der Johannes Kepler Universität Linz HyCentA Research GmbH
Projektleitung	Horst Steinmüller: steinmueller@energieinstitut-linz.at
Partner	Manfred Klell: klell@hycenta.at K1-Met GmbH, EVN AG, Fronius International GmbH, OMV Refining & Marketing GmbH, Rohöl-Aufsuchungs AG, Verbund Solutions GmbH, voestalpine Stahl GmbH, Wiener Stadtwerke Holding AG
Förderprogramm	Vorzeigeregion Energie, 1. Ausschreibung
Dauer	1.7.2016 - 31.3.2017
Budget	286.829 €



H2desorb: H2 Speicher aus mikro- und nanostrukturiertem Magnesium für optimale De- und Adsorption

Projektnummer	838668
Koordinator	PROFACTOR GmbH
Projektleitung	Iris Bergmair, Jürgen Danzberger
Partner	Fronius International GmbH, MAGNA STEYR Engineering AG & Co KG, OMV RM GmbH, Universität Wien - Forschungsgruppe Physik Nanostrukturierter und Funktioneller Materialien, Johannes Kepler Universität Linz - Zentrum für Oberflächen und Nanoanalytik
Förderprogramm	e!Mission.at 2012, 1. Ausschreibung
Dauer	01.05.2013 - 01.05.2015
Budget	1.096.030 €



ELTSECCS: Ausdehnung der Lebensdauer von SOFC Elektrolyten, Kathoden, Zellen und Stacks

Projektnummer	834431
Koordinator	Montanuniversität Leoben - Lehrstuhl für Physikalische Chemie
Projektleitung	Wolfgang Preis: wolfgang.preis@unileoben.ac.at Werner Sitte: werner.sitte@unileoben.ac.at
Partner	AVL List GmbH, TU-Graz - Institut für Wärmetechnik, Fraunhofer IKTS, Dresden/Hermsdorf
Förderprogramm	Neue Energien 2020, 5. Ausschreibung
Dauer	01.03.2012 - 31.08.2015
Budget	1.600.456 €



SOFCool: Entwicklung einer SOFC CCHP Anlage mit Multi-Fuel Konzept für den Einsatz erneuerbarer Energieträger

Projektnummer	843835
Koordinator	AVL List GmbH
Projektleitung	Martin Hauth: martin.hauth@avl.com
Partner	TU Graz, Institut für Wärmetechnik, Plansee SE, Fraunhofer IKTS
Förderprogramm	e!MISSION 2013, 4. Ausschreibung
Dauer	01.06.2014 - 31.05.2017
Budget	2.981.798 €



PVD-Technologie: Modell-Mikro-Festoxid-Brennstoffzelle

Projektnummer	848825
Koordinator	Universität Innsbruck
Projektleitung	Simon Penner: simon.penner@uibk.ac.at
Partner	Joanneum Research
Förderprogramm	e!MISSION, 1. Ausschreibung
Dauer	01.03.2015 - 29.02.2016
Budget	164.173 €

Medieninhaber

Klima- und Energiefonds

Gumpendorfer Straße 5/22, 1060 Wien

Tel: (+43 1) 585 03 90, Fax: (+43 1) 585 03 90-11

office@klimafonds.gv.at

www.klimafonds.gv.at

Für den Inhalt verantwortlich

Die AutorInnen tragen die alleinige Verantwortung für den Inhalt dieser Broschüre. Er spiegelt nicht notwendigerweise die Meinung des Klima- und Energiefonds wider. Weder der Klima- und Energiefonds noch das Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie (bmvit) oder die Forschungsförderungsgesellschaft (FFG) sind für die Weiter-nutzung der hier enthaltenen Informationen verantwortlich.

Gestaltung

www.angieneering.net

Druck

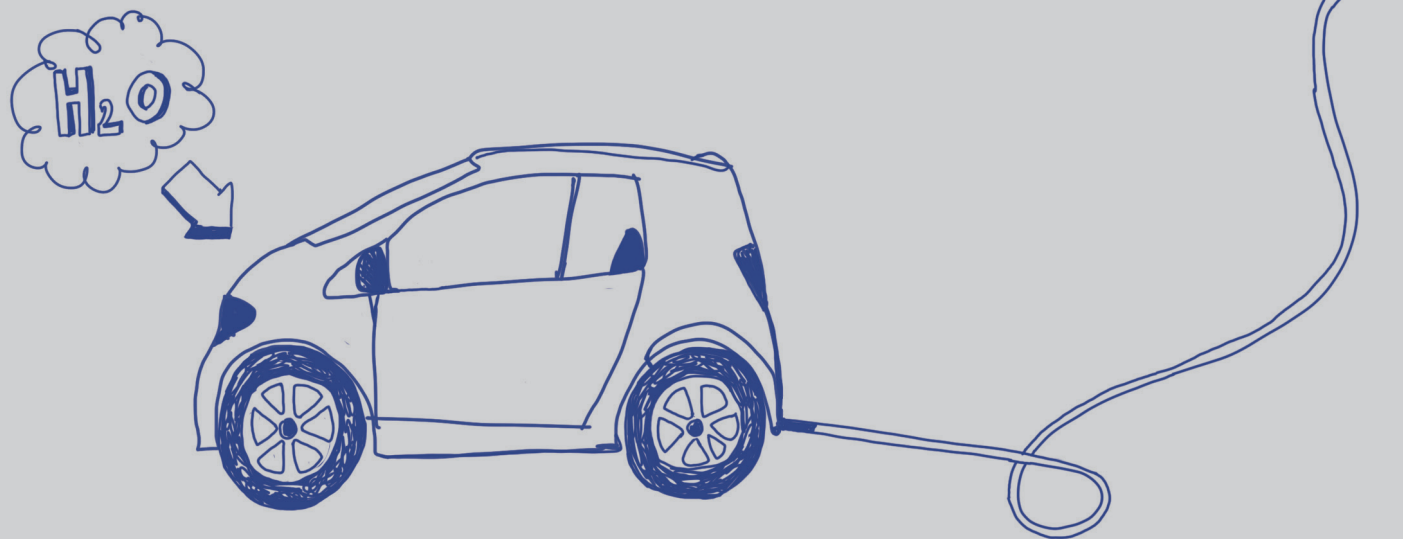
Druckerei Janetschek GmbH. Bei der mit Ökostrom durchgeführten Produktion wurden die Anforderungen des Österreichischen Umweltzeichens erfüllt. Sämtliche während des Herstellungsprozesses anfallenden Emissionen wurden im Sinne einer klimaneutralen Druckproduktion neutralisiert.

Verlags- und Herstellungsort: Wien

Wir haben diese Broschüre mit größtmöglicher Sorgfalt erstellt und die Daten überprüft. Rundungs-, Satz- oder Druckfehler können wir dennoch nicht ausschließen.

www.klimafonds.gv.at





In Kooperation mit:



FFG

