

AixCellSys GmbH

**Untersuchungen zum Einfluss von Methanol-Reformat
und Schadgasen auf die Membran-Elektroden-Einheit
von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen
im Kurz- und Langzeitbetrieb**

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az: 29412 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Dipl.-Ing. Dipl.-Wirt.Ing. Thomas Huck
Dipl.-Ing. Philip Engelhardt

Mai 2013

1 Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	29412	Referat	24 / 0	Fördersumme	170.383 €
Antragstitel	Untersuchungen zum Einfluss von Methanol-Reformat und Schadgasen auf die Membran-Elektroden-Einheit von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen im Kurz- und Langzeitbetrieb				
Stichworte	HT-PEM, MEA, Brennstoffzellen, Reformat, Reformer, Methanol				
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
14 Monate	01.01.2012	28.02.2013	1		
Zwischenberichte					
Bewilligungsempfänger	AixCellSys GmbH Technologiepark Bauabschnitt II Kaiserstr. 100 52134 Herzogenrath			Tel 02407 / 568278-1	
				Fax 02407 / 568278-9	
				Projektleitung Sabine Lucka	
				Bearbeiter Thomas Huck	
Kooperationspartner	OWI Oel-Waerme-Institut GmbH Technologiepark Bauabschnitt II Kaiserstr. 100 52134 Herzogenrath				

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Das Ziel ist die Entwicklung eines kompakten, leistungsstarken und Reformat tauglichen Brennstoffzellenstapels des Typs HT-PEM basierend auf dem Energieträger Methanol. Für den Betrieb der Brennstoffzelle ist die Herstellung eines wasserstoffreichen Gases (Reformat) erforderlich. Durchgeführte Untersuchungen haben gezeigt, dass für die Lebensdauer von HT-PEM Brennstoffzellen die Einflüsse von CO und von Kohlenwasserstoffen, wie sie in realem Reformat insbesondere in dynamischen Betriebsphasen vorkommen, eine hohe Relevanz haben, aber bisher wenig dokumentiert sind. Der Anlass des Vorhabens ist daher die detaillierte Untersuchung der Auswirkungen von Methanol-Reformat auf unterschiedliche HT-PEM MEA's. Der Beitrag zur Umweltentlastung erfolgt, neben einer Steigerung des Wirkungsgrades, durch die Identifikation der die Lebensdauer einschränkenden Störgrößen. Durch deren Kenntnis kann eine deutliche Verlängerung der Lebensdauer erzielt werden und somit die Austauschfrequenz reduziert werden. Weiter kann durch die Kenntnis von Schadgasgrenzwerten der Prozessbetrieb optimiert werden, wodurch die bei der Reformierung erforderliche Anzahl an Edelmetallkatalysatorblechen verringert werden kann.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur Erreichung des Projektziels sind 4 Arbeitspakete (AP) geplant in denen ein Benchmark von kommerziell erhältlichen Membranen, verschiedener Hersteller, durchgeführt wird. Dazu wird mit realem und synthetischem Reformat der Einfluss von Schadgasen untersucht. Neben dem AP Administration, das Projekt begleitend die Arbeiten zwischen den Projektpartnern koordiniert, gibt es drei weitere, aufeinander aufbauende Arbeitspakete. Im AP 2 erfolgen die für die Versuche erforderliche Auslegung und der Aufbau des Reformers sowie der Teststände. Das 3. AP umfasst die Untersuchungen zur Dauerstabilität der MEAs mit synthetischen Gasgemischen zur Simulation von realem Reformat. Neben einem Kurzscreening werden Dauerläufe durchgeführt um eine Referenz für die Versuche mit realem Reformat zu schaffen. Im AP 4 werden die MEA's unter realen Betriebsbedingungen mit Reformat auf Basis von Methanol aus dem Reformer beaufschlagt. In einem weiteren Schritt werden dann die in einem System auftretenden dynamischen Betriebsphasen und die damit verbundenen Schadgaskonzentrationen untersucht.

Ergebnisse und Diskussion

Das in diesem Projekt geplante Screening kommerzieller MEA's mit synthetischem Reformat und die Kopplung mit einem Methanol-Dampfreformer konnten erfolgreich durchgeführt werden. Dabei lagen die erzielten Ergebnisse des Projektes im erfolgreichen Vergrößern der aktiven Fläche einer Reformierstufe um den Faktor 5,5. Gleichzeitig konnte durch die Optimierung der Strömungsführung die Anzahl der erforderlichen Bohrungen und die Anzahl der unterschiedlichen Blechtypen reduziert werden. Mit der Vergrößerung der beschichteten Katalysatorfläche ging bei gleichbleibender zulässiger Raumgeschwindigkeit eine Reduktion der Beschichtungsvorgänge der Reformierbleche einher. Da für die vergrößerte Beschichtungsfläche bei den vorliegenden kleinen Stückzahlen keine Mehrkosten pro Beschichtungsvorgang entstanden, konnte im Rahmen der Anpassung der Reformiergeometrie eine signifikante Kostenreduktion erreicht werden. Durch das Screening mit synthetischem Reformat konnten der Einfluss unterschiedlicher Gaszusammensetzungen, der Temperatur und einer veränderten Stöchiometrie auf die Zellspannung der kommerziell verfügbaren MEA-Typen bestimmt werden. Anhand dieser Untersuchungen konnte die für einen Betrieb mit Methanol-Reformat am besten geeignete MEA identifiziert und der, in einer Systemanwendung, mögliche Betriebsbereich eingegrenzt werden. Der identifizierte MEA-Typ weist zudem die höchste elektrische Leistung bei minimalem Katalysatoreinsatz auf. Außerdem wurde in Dauerzyklentests die Lebensdauer der MEA's im Hinblick auf den geplanten Systembetrieb untersucht. Dazu wurden Betriebszeiten von jeweils 300 Stunden, davon 125 unter Last, mit 50 Start-Stopp-Zyklen erfolgreich durchgeführt und die Degradation bestimmt. Im Anschluss wurde die Zelle erfolgreich mit einem Methanol-Dampf-Reformer gekoppelt und der Einfluss des Reformats auf die Zellspannung untersucht. Die erzielten Ergebnisse der Versuche mit synthetischem Reformat konnten jedoch nicht vollständig durch die Versuche mit Methanol-Reformat verifiziert werden. Die Ursache lag in der gegenüber dem berechneten Gleichgewicht erhöhten CO-Konzentration im Reformat. Es wurde daher kein gekoppelter Langzeitbetrieb durchgeführt. Ein potentieller Grund für die erhöhte CO-Konzentration ist eine überhöhte Temperatur am Reformierkatalysator. Durch eine Optimierung der Luftmenge auf der Brennerseite besteht die Möglichkeit diese lokalen Temperaturspitzen abzusenken. Die grundsätzliche Erkenntnis aus den Kopplungsversuchen ist aber die Robustheit der ausgewählten HT-PEM-MEA gegenüber Methanol-Dampf-Reformat mit einer CO-Konzentration von etwa 5 Vol.-% (trocken). Die erfolgreiche Regeneration der MEA im reinen Wasserstoffbetrieb deutet auf eine reversible teilweise Blockierung des Brennstoffzellenkatalysators durch CO hin. Nach Abschluss dieses Projektes sind zur Entwicklung eines effektiven Energiewandlers, auf Brennstoffzellenbasis, anhand der hier erzielten Ergebnisse die folgenden weiteren Schritte daher als vielversprechend zu erachten: erstens die Optimierung des Reformierbetriebs zur Absenkung der CO-Konzentrationen bis zum Gleichgewichtspunkt und zweitens Auslegung und Aufbau eines Brennstoffzellenstacks sowie dessen Kopplung mit einem Reformer zu einem Gesamtsystem.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Der Projektfortschritt und erste Entwicklungsergebnisse wurden auf dem 7. Ölwärme-Kolloquium am 26. – 27. September 2012 in Aachen und auf dem 6. Workshop „Brennstoffzellen-Allianz“ 2013, der am 23. und 24. April 2013 im Zentrum für Brennstoffzellen Technik (ZBT) in Duisburg stattfand präsentiert. Die vorgestellten Ergebnisse sind am ZBT dauerhaft in Form eines Posters ausgestellt und werden zukünftig auf der Internetseite des ZBT, des OWI und der Aixcellsys als Download verfügbar sein. Weitere Präsentationen der Ergebnisse erfolgen auf dem 4th European PEFC & H₂ Forum am 02. – 05. Juli 2013 in Luzern, Schweiz, sowie bei dem HYCELTEC – IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and advanced Batteries am 26. – 28. Juni 2013 in Estoril, Portugal. Darüber hinaus ist es geplant, die Ergebnisse in Form einer Dissertation zu veröffentlichen

Fazit

Das Screening kommerzieller MEA's mit synthetischem Reformat und die Kopplung mit einem Methanol-Dampfreformer konnten erfolgreich durchgeführt werden. Anhand der Versuche konnten die Einflüsse der Zelltemperatur, der Gaszusammensetzung und einer veränderten Stöchiometrie auf die Zellspannung untersucht werden. Die erzielten Ergebnisse ermöglichten die Identifikation des MEA-Typs mit der höchsten elektrischen Leistung bei minimalem Katalysatoreinsatz und der geringsten Degradation. Die erzielten Ergebnisse der Versuche mit synthetischem Reformat konnten jedoch aufgrund erhöhter CO-Konzentrationen nicht vollständig durch die Versuche mit Methanol-Reformat verifiziert werden. Daher erscheinen nach erfolgreicher Reformieroptimierung in Bezug auf eine Verringerung der CO-Konzentration der Aufbau eines Brennstoffzellenstacks mit der ausgewählten HT-PEM-MEA und der Betrieb eines langzeitstabilen Gesamtsystems als aussichtsreich. Die genannten Aspekte sollen im Rahmen eines geplanten Folgeprojekts behandelt werden.

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung.....	3
3	Hauptteil	7
3.1	Arbeitspaket 1: Administration.....	7
3.2	Arbeitspaket 2: Prüfstandsplanung.....	7
3.2.1	AP 2.1: Teststandsauslegung.....	7
3.2.2	AP 2.2: Teststandsumbau und Steuerungsanpassung.....	9
3.2.3	AP 2.3: Reformerauslegung und Bestellung der Komponenten.....	10
3.2.4	AP 2.4: Fertigung und Montage des Reformers	14
3.3	Arbeitspaket 3: Untersuchungen mit synthetischem Reformat	17
3.3.1	AP 3.1: Definition des Betriebsfeldes für Screening und Dauerläufe	19
3.3.2	AP 3.2: Durchführung des Screenings	23
3.3.3	AP 3.3: Durchführung der Dauerläufe	30
3.4	Arbeitspaket 4: Untersuchungen mit realem Reformat	34
3.4.1	AP 4.1: Experimentelle Ermittlung Betriebsfeld Reformer.....	34
3.4.2	AP 4.2: Definition Betriebspunkte.....	36
3.4.3	AP 4.3: Durchführung der Dauerläufe, Zyklisierung mit voraussichtlichem Betriebsablauf.....	37
3.5	Maßnahmen zur Veröffentlichung der Vorhabensergebnisse	41
4	Fazit	43
5	Literaturverzeichnis.....	45
A.	Anhang	1

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1	Fließbild des Brennstoffzellenprüfstands mit der Einzelzellenaufnahme	8
Abbildung 3-2	Fließbild des Reformers-/Gesamtsystemprüfstands	9
Abbildung 3-3	Reformerprüfstand mit Medienbereitstellung über MFC und Methanol-Pumpe sowie Brenngaserzeuger und Methanol/Wasser-Tank	10
Abbildung 3-4	Optimiertes Design der Reformerplatten mit einer Beschichtungsgrundfläche von 50 cm ² und aufgelegter strömungsführender Graphitdichtung.....	11
Abbildung 3-5	Strömungsführung im Reformer und Position der Temperaturmessstellen.....	13
Abbildung 3-6	Werkzeug zur Fertigung der Reformerbleche mittels Hydroforming.....	14
Abbildung 3-7	Beschichtung der Reformerbleche mit Brennerkatalysator (links) und Reformerkatalysator (rechts).....	15
Abbildung 3-8	Montage des Brenngaserzeugers (hier katalytische Brennerkanäle) mit seitlichen Führungsstiften	15
Abbildung 3-9	Vollständig montierter Brenngaserzeuger mit Schraubenfedern zur Verspannung der Endplatten.....	16
Abbildung 3-10	Explosionszeichnung der Einzelzellenaufnahme [Bas07]	18
Abbildung 3-11	Druckmessfolien: Drehmoment der Schrauben links 7 Nm / rechts 5 Nm.....	19
Abbildung 3-12	Ermittlung des Wertebereiches für die Luftzahl System für den Fall der katalytischen Verbrennung des Brennstoffzellenabgases ohne Zudosierung von Luft [Wic10].....	21
Abbildung 3-13	links: Einlaufkennlinie der Zelle B5 / rechts: Veränderung der Zellspannung aller MEA's im Einlaufbetrieb.....	24
Abbildung 3-14	Zellspannungskennlinien mit reinem H ₂ und Luft ($\lambda_{H_2} = 1,4 / \lambda_{Luft} = 2,1$) (links Zelltemperatur 160°C / rechts 170 °C).....	25
Abbildung 3-15	links Zellspannungskennlinie mit reinem H ₂ und Luft ($\lambda_{H_2} = 1,4 / \lambda_{Luft} = 2,1$) (Temperatur 180°C) / rechts Referenzkennlinie zu DPS-Versuchen mit einem konstanten Volumenstrom aus reinem H ₂ und Luft (Temperatur 160°C).....	25
Abbildung 3-16	links Referenzkennlinie zu den ZBT-Versuchen mit einer Stöchiometrie von $\lambda_{H_2} = 1,35$ und $\lambda_{Luft} = 2,5$ (Zelltemperatur 165°C) / Kennlinie der am ZBT durchgeführten Versuche	27
Abbildung 3-17	Zellspannungsdifferenz gebildet aus der Spannung der Anodenstöchiometriekennlinie mit $\lambda_{H_2} = 1,1$ und einer Stöchiometrievariation von $\lambda_{H_2} = 1,1$ bis 2.....	27
Abbildung 3-18	Zellspannungsdifferenz gebildet aus der Spannung der Kathodenstöchiometriekennlinie mit $\lambda_{Luft} = 2$ und einer Stöchiometrievariation von $\lambda_{Luft} = 2$ bis 6.....	28
Abbildung 3-19	Zellspannungsdifferenz zwischen der Kennlinie mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat mit unterschiedlichen CO-Gehalten bei 180°C	29
Abbildung 3-20	Zellspannungsdifferenz zwischen der Kennlinie mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat mit unterschiedlichen CO-Gehalten bei 170°C	29

Abbildung 3-21	Zellspannungsdifferenz zwischen der Kennlinie mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat mit unterschiedlichen CO-Gehalten bei 160°C	30
Abbildung 3-22	Erster Start-Stopp-Zyklus der MEA B4 mit einer aktiven Fläche von 45,15cm ² sowie einem λ_{H_2} von 1,4 und einem λ_{Luft} von 2,1	31
Abbildung 3-23	Zellspannungsverlauf der MEA´s über die durchgeführten Start-Stopp-Zyklen (Stromdichte $i^*=0,4$ A/cm ²)	32
Abbildung 3-24	Reformerstart bei $P_{th} = 200$ W und SCR = 2, GHSV = 8700 h ⁻¹	35
Abbildung 3-25	Referenzversuch bei $P_{th,Refo} = 250$ W für Kopplung mit Brennstoffzelle	36
Abbildung 3-26	Reformatzusammensetzung im Referenzversuch bei $P_{th,Refo} = 250$ W	37
Abbildung 3-27	Reformertemperaturen und –leistung im gekoppelten Systembetrieb	38
Abbildung 3-28	Leistungsvariation der Brennstoffzelle im gekoppelten Systembetrieb	39
Abbildung 3-29	Referenzversuch nach dem gekoppelten Systembetrieb	40
Abbildung 3-30	Referenzkennlinien vor und nach der Beaufschlagung mit Methanol-Reformat mit $\lambda_{H_2} = 1,4$ und $\lambda_{Luft} = 2,1$. Links synthetisches Reformat / Rechts mit reinem Wasserstoff	40
Abbildung A-1	Oberfläche des Reformerprüfstands	1
Abbildung A-2	Blechtypen Reformerbleche	1
Abbildung A-3	Zellspannungsverlauf der ZBT Kennlinie [Ban12]	2

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3-1	MEA´s der Hersteller mit Angaben zur aktiven Fläche und geforderten Drehmomenten der Verspannungsschrauben	17
Tabelle 3-2	Zellspannungsabfall pro Start-Stopp-Zyklus über 50 Zyklen gemittelt.....	32

Abkürzungen

AP	Arbeitspaket
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CO	Kohlenmonoxid
CO ₂	Kohlendioxid
DBU	Deutschen Bundesstiftung Umwelt
DPS	Danish Power Systems
GDL	Gas Diffusion Layer
GHSV	Gas hourly space velocity
GSA	geometric surface area
H ₂	Wasserstoff
H ₂ O	Wasser
HT-PEM	High Temperature Polymer Electrolyte Membrane
LT-PEM	Low Temperature Polymer Electrolyte Membrane
MEA	Membrane Electrode Assembly
MeOH	Methanol
MFC	Mass Flow Controller
MiMeMiZ	Neuartiger Mikroreformer für Methanol in Verbindung mit einer gewichts-, preis- und volumenoptimierten Mikrobrennstoffzelle
N ₂	Stickstoff
O ₂	Sauerstoff
OCV	Open cell voltage
OWI	Oel-Waerme-Institut
SCR	Steam to carbon ratio
SDM	Schwebekörperdurchflussmesser
UBZ	Umsatz Brennstoffzelle
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellen Technik

Indizes

aus	Austritt
BZ	Brennstoffzelle
ein	Eintritt
el	elektrisch
Refo	Reformer
stöch	Stöchiometrie
th	thermisch
WÜ	Wärmeübertrager

Zeichen	Bezeichnung der Größe	Einheit
\dot{n}	Stoffstrom	Mol/s
λ	Anoden-, Kathodenverhältnis	-
i''	Stromdichte	A/cm ²
L	Luftbedarf	-
m	Masse	kg
P	Leistung	W
ϑ	Temperatur	°C

1 Zusammenfassung

Ziel dieses 14 monatigen Forschungsprojektes war ein Screening kommerzieller MEA's (Membrane Electrode Assembly) mit synthetischem Reformat und Reformat aus einem Methanol-Dampf-Reformer. Die durchgeführten Untersuchungen dienen der Weiterentwicklung eines kompakten, leistungsstarken und Reformat tauglichen Brennstoffzellenstapels des Typs HT-PEM (High Temperature Polymer Electrolyte Membrane), basierend auf dem Energieträger Methanol. Dazu wurden die Auswirkungen von Reformat auf die in Brennstoffzellen eingesetzten HT-PEM MEA's untersucht. Bisherige Untersuchungen haben gezeigt, dass für die Lebensdauer von HT-PEM Brennstoffzellen die Einflüsse von CO und von Kohlenwasserstoffen, wie sie in Methanol-Reformat insbesondere in dynamischen Betriebsphasen vorkommen, eine hohe Relevanz haben, aber bisher wenig dokumentiert sind. Deshalb wurden in diesem Projekt kommerziell erhältlichen Membranen verschiedener Hersteller mit synthetischem Reformat und Reformat aus einem Methanol-Dampf-Reformer betrieben. Dabei waren insbesondere die Identifikation der am besten, für den Systembetrieb aus Stack und Reformer, geeigneten MEA sowie die Anpassung des Methanol-Reformers an die erforderliche Systemleistung Gegenstand der Untersuchungen. Die erzielten Ergebnisse des Projektes liegen im erfolgreichen Vergrößern der aktiven Fläche einer Reformerstufe um den Faktor 5,5. Gleichzeitig konnte durch die Optimierung der Strömungsführung die Anzahl der erforderlichen Bohrungen und die Anzahl der unterschiedlichen Blechtypen reduziert werden. Mit der Vergrößerung der beschichteten Katalysatorfläche ging bei gleichbleibender zulässiger Raumgeschwindigkeit eine Reduktion der Beschichtungsvorgänge der Reformerbleche einher. Da für die vergrößerte Beschichtungsfläche bei den vorliegenden kleinen Stückzahlen keine Mehrkosten pro Beschichtungsvorgang entstanden, konnte im Rahmen der Anpassung der Reformergeometrie eine signifikante Kostenreduktion erreicht werden. Durch die Screening Versuche mit synthetischem Reformat konnten der Einfluss unterschiedlicher Gaszusammensetzungen, der Temperatur und einer veränderten Stöchiometrie auf die Zellspannung der kommerziell verfügbaren MEA-Typen bestimmt werden. Anhand dieser Untersuchungen konnte die für einen Betrieb mit Methanol-Reformat am besten geeignete MEA identifiziert werden und der, in einer Systemanwendung, mögliche Betriebsbereich eingegrenzt werden. Der identifizierte MEA- Typ weist zudem die höchste elektrische Leistung bei minimalem Katalysatoreinsatz auf.

Außerdem wurde in Dauerzyklentests die Lebensdauer der MEA's im Hinblick auf den geplanten Systembetrieb untersucht. Dazu wurden Betriebszeiten von jeweils 300 Stunden, davon 125 unter Last, mit 50 Start-Stopp-Zyklen erfolgreich durchgeführt und die Degradation bestimmt. Im Anschluss wurde die Zelle erfolgreich mit einem Methanol-Dampf-Reformer gekoppelt und der Einfluss des Reformats auf die Zellspannung untersucht.

Nach Abschluss dieses Projektes sind anhand der hier erzielten Ergebnisse die folgenden weiteren Schritte als vielversprechend zu erachten: erstens die Optimierung des Reformerbetriebs zur Absenkung der CO-Konzentrationen bis zum Gleichgewichtspunkt und zweitens Auslegung und Aufbau eines Brennstoffzellenstacks sowie dessen Kopplung mit einem Reformer zu einem Gesamtsystem.

Das Projekt ist in einer gemeinschaftlichen Kooperation durch die Firma Aixcellsys mit dem Oel-Waerme-Institut (OWI) entstanden und wurde durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt mit dem Aktenzeichen: 29412 gefördert.

2 Einleitung

Vor dem Hintergrund steigender globaler CO₂-Konzentrationen und knapper werdender Ressourcen sowie einem gestiegenen gesellschaftlichen Bewusstsein für die Umwelt, steht die Suche nach effizienten Energiewandlern im Focus von Forschung und Industrie. Zur Entwicklung dieser effizienten Energiewandler wird die HT-PEM Brennstoffzelle mit ihrem potenziell hohen elektrischen Wirkungsgrad und niedrigen Schadstoffemissionen, im Vergleich mit konventionellen Antrieben, intensiv erforscht. Dabei besteht der enorme Vorteil der Brennstoffzelle gegenüber einem Verbrennungsprozess in der direkten Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie. Somit hängt der Wirkungsgrad nicht wie bei Wärmekraftmaschinen vom Carnot-Prozess ab und ist dadurch besonders bei niedrigen Temperaturen deutlich höher. Gerade Brennstoffzellen basierend auf der HT-PEM Technologie besitzen aufgrund ihrer relativ niedrigen Betriebstemperatur von ca. 180°C und eines Zellwirkungsgrades von 50% – 60% ein erhebliches Potential. Daher kann ein positiver Beitrag durch die Substitution vorhandener Systeme mit schlechteren Wirkungsgraden und starken Emissionen, z.B. motorischen Generatoren, geleistet werden. Weitere Vorteile ergeben sich durch die Möglichkeit, regenerative Brennstoffe einzusetzen und die durch diese Technologie bedingten geringen Schallemissionen.

Zurzeit sind Brennstoffzellensysteme in mobilen, stationären und portablen Anwendungen zu finden. Die Verwendung flüssiger Energieträger ist dabei wegen der guten Speicherbarkeit, der hohen Energiedichte und wegen der zum Teil schon vorhandenen Infrastruktur vielversprechend.

Trotz intensiver Bemühungen ist jedoch eine breite Markteinführung in Massenmärkten noch nicht in Sicht. Der Grund hierfür liegt vor allem in der Konkurrenz zu bereits etablierten Technologien wie Verbrennungsmotoren, Blockheizkraftwerken und der konventionellen Heizgerätetechnik für stationäre Anwendungen. Auch stellen die hohen Anforderungen hinsichtlich der Kosten und die Realisierung einer ausreichenden Dauerstabilität und Zyklrierbarkeit von Brennstoffzellensystemen im Wettbewerb um Marktanteile eine große Hürde dar, die erst durch die Lösung noch offener technischer Fragestellungen zu überwinden ist. Daher ist ein deutlich günstigeres Markteintrittsszenario für Brennstoffzellensysteme in den Nischenmärkten zu sehen, die sich aufgrund moderaterer Anforderungen an Lebensdauer und Zielpreis ergeben.

Aktuelle Forschungsaktivitäten an der Aixcellsys GmbH und der Oel-Wärme-Institut GmbH zielen auf die Entwicklung kompakter, leistungsstarker und Reformat tauglicher Brennstoffzellenstapel des Typs HT-PEM mit einer elektrischen Leistung von bis zu 500 W im Systembetrieb basierend auf dem Energieträger Methanol. Mit dieser Technologie könnte eine umweltfreundliche Alternative zu tragbaren motorischen Stromgeneratoren auf Basis von Diesel oder Benzin geschaffen werden, so dass mit Methanol ein regenerativ herstellbarer Energieträger nutzbar ist, durch den Schadstoff- und CO₂-Emissionen reduziert werden.

Das sich zurzeit in der Entwicklung befindende Mikrobrennstoffzellensystem lässt sich in die Kategorie der kleinen mobilen und der portablen Brennstoffzellensysteme einordnen, die in Nischenmärkten eine gute Chance auf eine erfolgreiche Markteinführung haben.

Bei der Kommerzialisierung von Brennstoffzellensystemen ist insbesondere ein flüssiger Energieträger wie Methanol aufgrund der hohen Energiedichte und der guten Speicherbarkeit von entscheidender Bedeutung. Um diesen in Brennstoffzellen nutzen zu können, ist die Herstellung eines wasserstoffreichen Gases (Reformat) erfor-

derlich. Dabei ist insbesondere die Reformatzusammensetzung für die Auswahl der Brennstoffzelle und die grundsätzliche Machbarkeit des Systems wichtig. Für den Systembetrieb mit einer Brenngaserzeugung aus flüssigen Energieträgern ist wegen der CO-Toleranz vor allem der Brennstoffzellentyp HT-PEM geeignet. Bei optimaler Prozessführung ergibt sich, im Vergleich zum Stand der Technik etablierter LT-PEM-Brennstoffzellen, nicht die Notwendigkeit, das erzeugte wasserstoffreiche Synthesegas durch aufwendige Systemtechnik zu reinigen. Auch kann eine Befeuchtung der Membran entfallen, so dass sich entsprechende Brennstoffzellensysteme entscheidend vereinfachen lassen. Daraus ergibt sich durch die Kombination der HT-PEM und des Brenngaserzeugers mit dem flüssigen Energieträger Methanol ein gutes Potenzial für hohe Energiedichte, geringe Komplexität und gute Anwendbarkeit bei gleichzeitiger Steigerung des Wirkungsgrades und Reduktion der Emissionen.

Das angestrebte Reformer-Brennstoffzellensystem weist ein hohes Potential in der mobilen Energieversorgung als Hybridsystem mit elektrischen Energiespeichern auf und baut auf den Erfahrungen aus dem Projekt „Neuartiger **Mikroreformer für Methanol** in Verbindung mit einer gewichts-, preis- und volumenoptimierten **Mikrobrennstoffzelle**“ (MiMeMiZ) auf. Inhalt dieses Projektes war die Herstellung eines wasserstoffreichen Synthesegases aus Methanol und dessen Verstromung in einer Brennstoffzelle des Typs HT-PEM mit einer Leistung von ca. 30 W. Das Projekt wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) im Rahmenkonzept „Forschung für die Produktion von morgen“ gefördert. Aus den durchgeführten Untersuchungen hat sich gezeigt, dass im Hinblick auf die Dauerstabilität und Lebensdauer von HT-PEM Brennstoffzellen der Einfluss von Kohlenmonoxid und von Kohlenwasserstoffen, wie sie in realem Reformat insbesondere in dynamischen Betriebsphasen vorkommen eine hohe Relevanz hat.

Eine Lebensdaueroptimierung von Gesamtsystemen basierend auf flüssigen Energieträgern und die Charakterisierung der Leistungsgrenzen von HT-PEM-Stapeln in kundennahen Anwendungen waren bisher nicht in ausreichendem Maße möglich. Jedoch sind, vor dem Hintergrund eines Markteintritts und einer Steigerung der elektrischen Leistung, und somit des Wirkungsgrades, die genauen Einflüsse realen Reformats auf die Lebensdauer der verwendeten HT-PEM MEA's zu identifizieren. Auf Grund dieser nicht klar abzugrenzenden Einflüsse beträgt die Lebensdauer des zurzeit entwickelten Mikrobrennstoffzellensystems nur wenige hundert Stunden. Dadurch ergibt sich vor dem Hintergrund einer Effizienzsteigerung durch größere, leistungsstarke und noch kompaktere Systeme ein Entwicklungshemmnis, dass durch eine gezielte Untersuchung der Störgrößen identifiziert und beseitigt werden kann.

Die Zielsetzung in diesem Projekt bestand daher in der Untersuchung von HT-PEM Brennstoffzellen mit realem Reformat, das in dieser Form nicht Stand der Technik ist. Insbesondere die bei einem Reformer-Betrieb auftretenden dynamischen Betriebsphasen sind nicht in ihrer Wirkung auf die Lebensdauer von HT-PEM Brennstoffzellen ausreichend untersucht worden. Um diese technische Herausforderung zu lösen, wurde ein Benchmark von kommerziell erhältlichen Membranen für die Anwendung mit Methanol-Reformat durchgeführt. Dazu wurde in Versuchsreihen mit realem und synthetischem Reformat der Einfluss von Kohlenmonoxid und Methanol verschiedener Konzentrationen auf die Lebensdauer der MEA's untersucht. Die Untersuchung erfolgte, in dem die verschiedenen MEAs mit unterschiedlichen synthetischen Gasgemischen beaufschlagt wurden, um die Zusammensetzung von realem Reformat zu simulieren. Neben den Hauptkomponenten wurden einzelne Minoritätenspezies gezielt in den Gasstrom zudosiert, um so deren Einfluss auf die Performance der MEA

darzustellen. Hauptaugenmerk lag dabei auf nicht umgesetzten Komponenten aus den Ausgangsstoffen der Reformierung, wie z.B. Methanol. Neben einem Kurz-Screening zur Bewertung der Einflussfaktoren wurden Dauerläufe durchgeführt, um hierdurch die Langzeitstabilität nachzuweisen und Schadgasgrenzwerte festzulegen. Diese Untersuchungen dienen dazu, die Leistungsfähigkeit der entwickelten Brennstoffzellen und das Potenzial zur Einbindung in ein Gesamtsystem darzustellen. Dabei wurde berücksichtigt, dass die derzeit verfügbaren Reformersysteme aufgrund von instationären Betriebsbedingungen und Degradationseffekten kein konstantes Umsatzverhalten aufweisen.

In einem weiteren Schritt wurden dann die in einem Gesamtsystem auftretenden dynamischen Betriebsphasen und die damit verbundenen Schadgas-Konzentrationspitzen mit realem Reformat untersucht. Dazu wurde, die beste MEA unter realen Betriebsbedingungen mit Reformat beaufschlagt.

Zur Erzeugung des Reformats wurde auf Basis der Erfahrungen aus dem vorangegangenen Projekt „MiMEMiZ“ ein Reformer entwickelt, der als Edukt ein Methanol-Wasser-Gemisch nutzt.

Gemäß dem im Projektantrag beschriebenen Projektablauf wurden die durchzuführenden Aufgaben in 4 Arbeitspakete (AP) mit einer gesamten Bearbeitungsdauer von 14 Monaten aufgeteilt.

Das AP 1 umfasste die das ganze Projekt begleitenden Projektadministration. Inhalt war die Koordination der Arbeiten zwischen den Projektpartnern Aixcellsys und OWI sowie die Kommunikation mit der DBU und die Erstellung der Berichte. Das zweite Arbeitspaket befasste sich mit der Prüfstandsplanung und war auf eine Bearbeitungsdauer von 5 Monaten ausgelegt und in 4 Teilpakete aufgeteilt.

In AP 2.1 erfolgten die spezifische Auslegung des am OWI verfügbaren Brennstoffzellenprüfstands sowie die Anpassung der Messtechnik an die geplanten Untersuchungen. Steuerungsseitig erfolgte eine Anpassung der vorhandenen Prüfstandssteuerung an den erforderlichen Betriebsablauf. Der Schwerpunkt lag auf der Minimierung des Aufwands bei der Umstellung von synthetischem auf Methanol-Reformat.

Die ermittelten konstruktiven Modifikationen des Prüfstands wurden in AP 2.2 umgesetzt und die steuerungsseitigen Anpassungen vorgenommen.

Der für die Versuche mit realem Reformat benötigte Reformer wurde in AP2.3 dimensioniert. Die erforderlichen Auslegungsrechnungen zur Reaktordimensionierung wurden gemeinsam von Aixcellsys und OWI durchgeführt. Das hierbei verwendete Reformerkonzept besteht aus einem katalytisch beschichteten mikrostrukturierten Platten-Wärmeübertrager, bei dem die Platten zur verbesserten Strömungsführung als Mikrokanalstruktur ausgeführt wurden. Schwerpunkt der Reformerauslegung war die Dimensionierung der aktiven Reaktionsfläche und der Strömungsführung im Hinblick auf Umsatz und Druckverluste und die Eignung für die geplanten Dauerläufe.

In AP 2.4 wurde der Reformer gefertigt und montiert. Die strukturierten Platten des als Wärmeübertrager ausgeführten Reformers wurden mittels des Verfahrens des Hochdruck-Hydroformings durch die Firma Borit gefertigt. Die katalytische Beschichtung der ausgeformten Bleche erfolgte durch die Firma BASF. Die Endmontage des Reformers und die Integration auf dem Prüfstand erfolgten in Zusammenarbeit von Aixcellsys und OWI.

Das auf 6 Monate geplante dritte Arbeitspaket beinhaltete die Grundlagenuntersuchungen zur Dauerstabilität von kommerziell erhältlichen MEAs mit synthetischem Reformat aufgeteilt in 3 Teilpakete. Die Untersuchungen erfolgten in einer Einzelzel-

lenaufnahme und die erzielten Ergebnisse wurden als Referenz für die Versuche aus AP4 verwendet.

Das AP 3.1 befasste sich mit der Definition des im Reformerbetrieb zu erwartenden Betriebsfeldes für das Screening und der Dauerläufe sowie die Festlegung des Versuchsprogramms. Die zu untersuchenden HT-PEM-MEAs wurden von allen namhaften europäischen Herstellern (BASF, Advent, Elcomax und Danish Power Systems, (DPS)) bezogen und wiesen eine aktive Fläche mit der Standardgröße von 50 cm² auf. Für die Untersuchungen standen zusätzlich MEA's der Firma DPS mit zwei unterschiedlichen Platin-Gehalten zur Verfügung.

Das in AP 3.2 durchgeführte Screening sollte zunächst die Eignung der Zellen für einen Systembetrieb mit Methanol-Reformat zeigen. Dazu wurden die CO-Gehalte, die Anoden- und Kathodenstöchiometrie sowie die Betriebstemperatur variiert. Auch konnten durch die gezielte Wahl ungünstiger synthetischer Reformat-Zusammensetzungen die Leistungsgrenzen identifiziert werden.

Mit den am besten geeigneten MEAs wurden in AP 3.3 Dauerläufe von mehreren hundert Betriebsstunden durchgeführt. Dabei lag der Fokus auf Langzeiteffekten der im Methanol-Reformat zu erwartenden Schadgase.

Inhalt des ebenfalls auf 6 Monate ausgelegten Arbeitspakets 4 war die Kopplung des Reformers mit der Einzelzellenaufnahme sowie die Untersuchung der Auswirkungen des Methanol-Reformats auf die Lebensdauer der Zellen. Die Tätigkeiten wurden auf 3 Teilpakete aufgeteilt. Der entwickelte Reformer wurde im AP 4.1 im Hinblick auf Strömungsverhalten und Druckverluste untersucht. Um das Betriebsfeld des Reformers zu optimieren und Schadgaskonzentrationsspitzen zu reduzieren, wurde die Reformatgas-Zusammensetzung kontinuierlich gemessen. Anhand des dadurch ermittelten Reformer-Betriebsfeldes wurde im AP 4.2 die Betriebspunkte des Reformers für einen gekoppelten Betrieb festgelegt. Um die Langzeitstabilität der eingesetzten Katalysatoren und Werkstoffe zu prüfen, wurden im Rahmen des AP 4.3 Versuche im gekoppelten Betrieb von Reformer und Brennstoffzelle durchgeführt. Dadurch konnte die Stabilität der Reformerbeschichtung sowie die Beständigkeit der ausgewählten MEAs bewertet werden. Die zyklischen Betriebsabläufe sollten hierbei einen Start-Stopp-Betrieb des Reformer-Brennstoffzellensystems simulieren und potentielle Standzeiten sowie mögliche Betriebsstrategien für die Zielanwendung aufzeigen.

3 Hauptteil

3.1 Arbeitspaket 1: Administration

Dieses Arbeitspaket umfasste die das ganze Projekt begleitenden Projektadministration. Inhalt war die Koordination der Arbeiten zwischen den Projektpartnern Aixcellsys und OWI sowie die Kommunikation mit der DBU. Weiter Tätigkeiten waren die Organisation der regelmäßigen Besprechungen und das Berichtswesen.

3.2 Arbeitspaket 2: Prüfstandsplanung

Die im Arbeitspaket 2 zu bearbeitenden Inhalte bestanden in der Anpassung der Prüfstände und der Messapparaturen an die geplanten Versuche. Hierzu war eine duale Nutzung der Prüfstände, sowohl mit synthetischem Reformat als auch mit Methanol-Reformat aus einem Dampfreformer zu berücksichtigen. Teil der Arbeiten war auch die Auslegung und Fertigung des Reformers.

3.2.1 AP 2.1: Teststandsauslegung

Der am OWI verfügbare Brennstoffzellen-Prüfstand wurde für die Untersuchungen mit synthetischem Reformat umgebaut. Dazu musste der vorhandene Brennstoffzellenprüfstand an die veränderten Durchflüsse und Gasgemische angepasst werden. Die zur Dosierung der Gase verbauten Flow Controller (MFC) eigneten sich aufgrund der geringeren Durchflüsse des Vorgängersystems nur bedingt für die geplanten Untersuchungen und mussten daher ausgetauscht werden. Zusätzlich war zur Bestimmung des Einflusses von Schadgasen der Anschluss für weitere Gaskomponenten (CO und CO₂) vorzusehen. Vorgesehen war auch der Einbau eines Spülanschlusses mit Stickstoff um im Fall von Anlagenstandzeiten die Gasmischstrecke und die Zelle mit Stickstoff zu spülen und somit eine ungewollte Alterung der Zelle zu vermeiden. Alle MFC wurden vor dem Einbau in einer Prüfeinrichtung kalibriert, so dass eine exakte Gasdosierung sichergestellt werden konnte.

Neben der Gasversorgung wurde auch die für kleine Abmessungen bestimmte Einzelzellenaufnahme ausgebaut und mit einer Einzelzellenaufnahme für eine aktive Fläche von 50 cm² ersetzt. Die Einzelzellenaufnahme wurde in den Prüfstands Aufbau integriert und die Heizelemente von Anode und Kathode steuerungsseitig implementiert, um für jeden Betriebspunkt die entsprechende Temperatur einzustellen.

Abbildung 3-1 zeigt das Fließbild des angepassten Brennstoffzellenprüfstands mit den für die Konditionierung des synthetischen Reformats nötigen Heizungen und Sensoren. Die zur Untersuchung des Reformatgases erforderliche Anschlussstelle zur Gasanalyse, im folgenden Messturm genannt, befand sich direkt vor dem Zelleintritt und ist auf der Zeichnung nicht dargestellt. Der Messturm diente primär zur Analyse des Methanol-Reformats und wurde bei den Versuchen mit synthetischem Gas nur zur Kontrolle der Dosierelemente genutzt. Auch sind die zur Temperierung der Brennstoffzelle vorhandenen Heizungen von Anoden- und Kathodenseite nicht abgebildet.

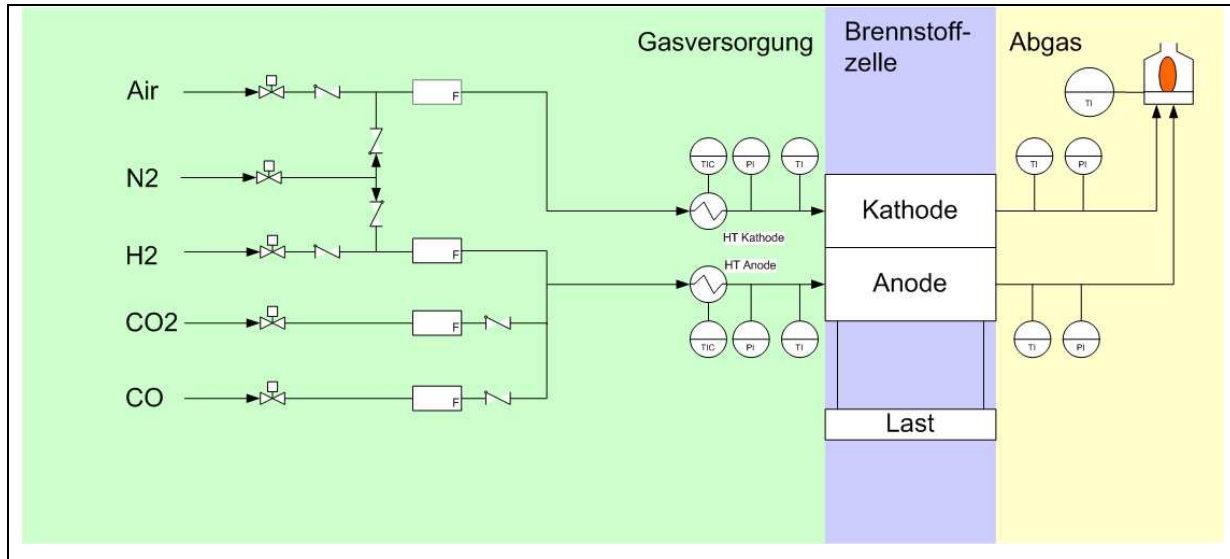


Abbildung 3-1 Fließbild des Brennstoffzellenprüfstands mit der Einzelzellenaufnahme

Für die Inbetriebnahme des Reformers wurde ein separater Prüfstand ausgelegt, der den Brenngaserzeuger bestehend aus Verdampfer, Reformer und Wärmeübertrager beinhaltet und sowohl den Einzelbetrieb des Reformers als auch die Kopplung mit der Brennstoffzelle erlaubt. Um im Reformer die für die Verdampfung und Dampfreformierung des Methanol-Wasser-Gemischs benötigte Energie bereitzustellen, wurden katalytische Brenner zur Verbrennung von simuliertem Brennstoffzellenabgas eingesetzt, wobei das Brennstoffzellenabgas vereinfacht als Gemisch aus H₂, N₂ und Luft dargestellt wurde, welches über eine elektrische Heizung auf die Arbeitstemperatur der HT-PEM-Brennstoffzelle von 160 °C bis 180 °C vorgewärmt werden konnte. Zur Dosierung wurden Mass Flow Controller (MFC) für das Brennereduktgemisch aus H₂, N₂ und Luft sowie ein Schwebekörperdurchflussmesser (SDM) mit Nadelventil für die Kathodenluft vorgesehen. Für das Methanol/Wasser-Gemisch wurde die Dosierung mit einer Pumpe vorgesehen. Zur Überwachung der relevanten Systemtemperaturen wurden Thermoelemente am Eintritt der katalytischen Brenner und am Austritt der Brenner, des Reformers und des Wärmeübertragers installiert. Im dargestellten Prüfstandsaufbau konnte im Falle des reinen Reformerbetriebs das Reformat und die Kathodenluft zu einem externen Abflammer geleitet werden. Im gekoppelten Betrieb konnten beide Teilströme über die Brennstoffzelle geführt und das Brennstoffzellenabgas im Abflammer umgesetzt werden. Abbildung 3-2 zeigt das Fließbild des Reformer-/Gesamtsystemprüfstands mit allen Aktoren und Sensoren, wobei die Brennstoffzelle die Anoden- und Kathodenheizungen und die entsprechenden Temperaturregler beinhaltet.

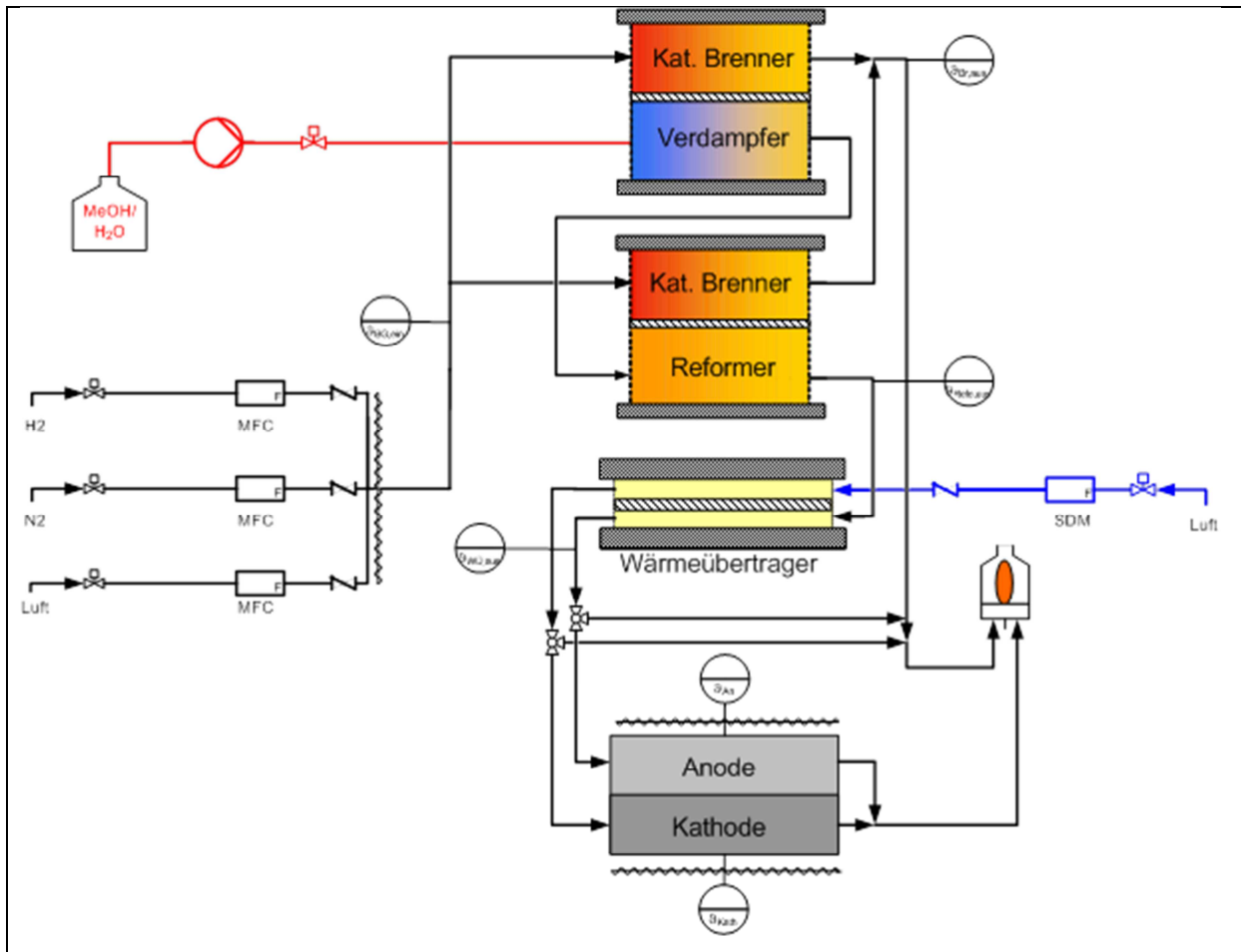


Abbildung 3-2 Fließbild des Reformer-/Gesamtsystemprüfstands

3.2.2 AP 2.2: Teststandumbau und Steuerungsanpassung

Am Reformerprüfstand wurde das Brennstoffzellenabgas als synthetisches Gemisch aus H₂, N₂ und Luft über Mass Flow Controller (MFC) der Firma Bronkhorst Mättig GmbH vorgemischt und vor Eintritt in den Brenngaserzeuger elektrisch vorgeheizt. Für den Systembetrieb ist die Rückführung von Brennstoffzellenabgas in die Brennerkanäle des Brenngaserzeugers vorgesehen. Das Methanol-Wasser-Gemisch wurde in einem Tank vorgemischt und mit einer Membran-Dosierpumpe der Firma KNF in den Brenngaserzeuger eindosiert. Die Dosierung der Kühlluft im Wärmeübertrager erfolgte manuell über Druckluft und ein Nadelventil mit Schwebekörperdurchflussmesser. Abbildung 3-3 zeigt den Prüfaufbau mit Brennstofftank, Medienbereitstellung, Mischkammer und Brenngaserzeuger.

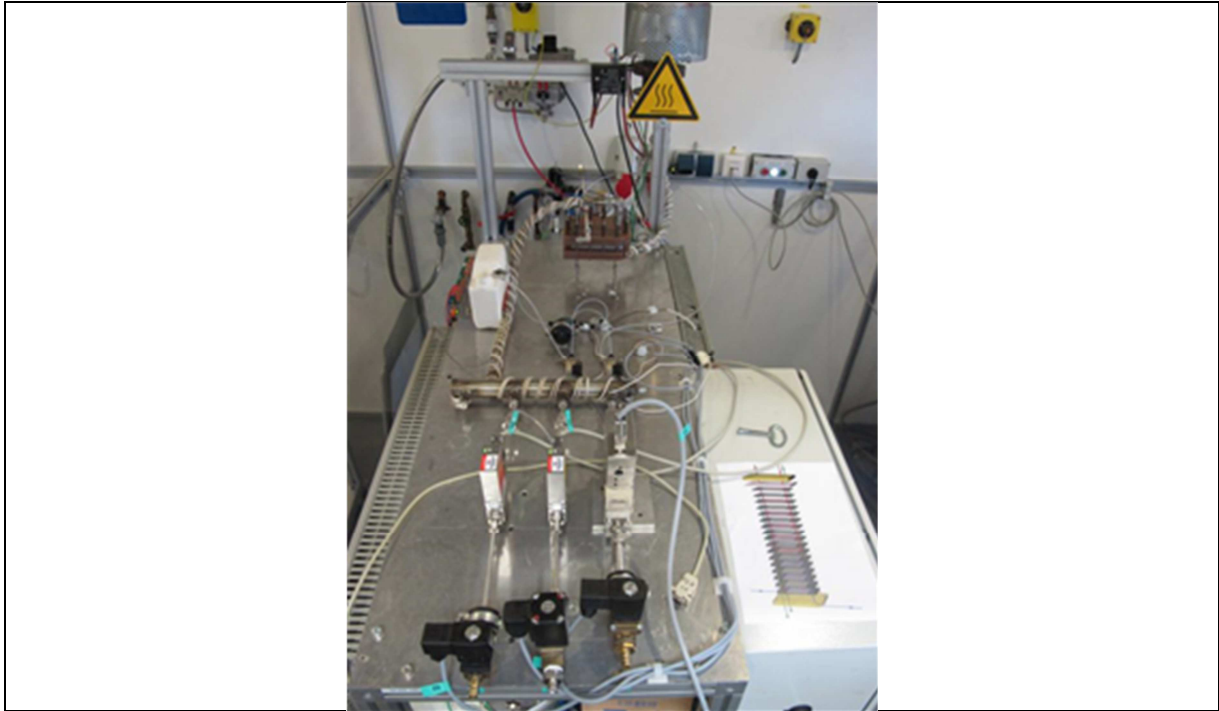


Abbildung 3-3 Reformierprüfstand mit Medienbereitstellung über MFC und Methanol-Pumpe sowie Brenngaserzeuger und Methanol/Wasser-Tank

Im Einzelbetrieb des Reformers wurde das im Reformer erzeugte Reformat direkt in einem externen Abflammer umgesetzt. Im gekoppelten Betrieb wurde eine Verbindungsleitung zur Einzelzellenaufnahme so installiert, dass das angereicherte Anodenabgas erst nach der Durchströmung der Zelle zum Abflammer geleitet wurde. Die Steuerung wurde so angepasst, dass sowohl der einzelne Betrieb des Brenngaserzeugers als auch die Kopplung mit der Einzelzelle möglich waren. Die Dosierung und Vorwärmung des synthetischen Brennstoffzellenabgases und die Dosierung des MeOH/H₂O-Gemischs wurden steuerungsseitig implementiert. Eine Beheizung der Endplatten des Gesamtsystems wurde vorgesehen, im aktuellen Aufbau aber nicht genutzt. Für den externen Abflammer zur Umsetzung von Brennstoffzellenabgas bzw. Reformat wurde eine steuerungsseitige Überwachung implementiert. Eine Abbildung der Bedienoberfläche des Brenngaserzeugers mit optionalem Gesamtsystembetrieb ist im Anhang zu finden (Abbildung A-1).

3.2.3 AP 2.3: Reformerauslegung und Bestellung der Komponenten

Zur thermischen Kopplung der endothermen Dampfreformierung mit einer katalytischen Verbrennung wurde das Konzept eines katalytisch beschichteten Wärmeübertragers genutzt, dessen Funktionalität bereits im Projekt MIMEMIZ nachgewiesen wurde [Wic10]. Auf Basis des neuen Standard-Formats der Brennstoffzellen-MEA von etwa 50 cm² erfolgte zunächst eine Anpassung der Reformergeometrie auf die Abmessungen der Brennstoffzelle. Mit der Vergrößerung der beschichteten Katalysatorfläche auf ebenfalls 50 cm² ging bei gleichbleibender zulässiger Raumgeschwindigkeit eine Reduktion der Beschichtungsvorgänge der geformten Reformierbleche einher. Da für die vergrößerte Beschichtungsfläche bei den vorliegenden kleinen Stückzahlen keine Mehrkosten pro Beschichtungsvorgang entstanden, konnte im

Rahmen der Anpassung der Reformergeometrie eine signifikante Kostenreduktion für das Gesamtsystem erreicht werden. Daraus ergeben sich, für eine konstante Fläche, um den Faktor 5,5 reduzierte Kosten. In Abbildung 3-4 ist das optimierte Design der Reformierplatte mit der angepassten Graphitdichtung abgebildet

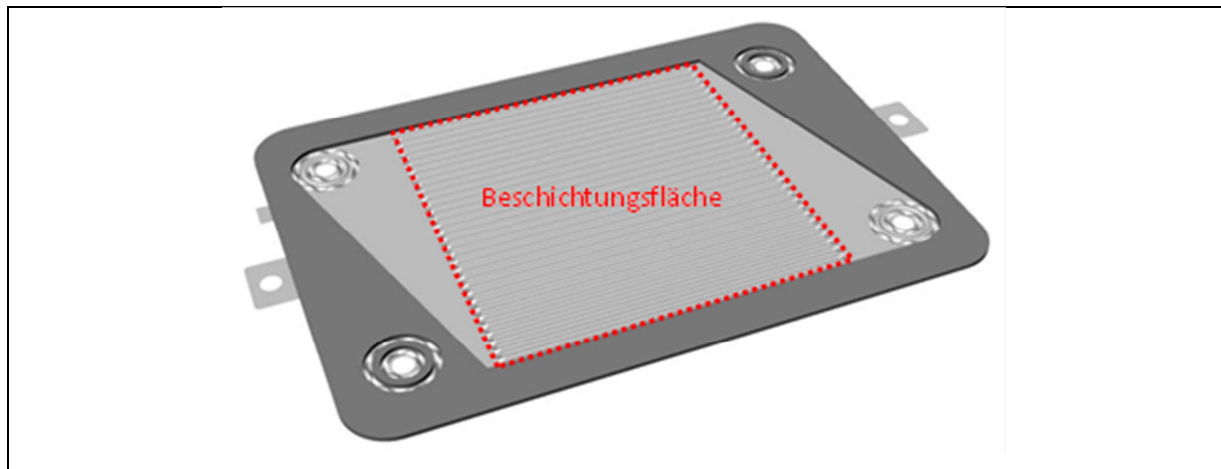


Abbildung 3-4 Optimiertes Design der Reformierplatten mit einer Beschichtungsgrundfläche von 50 cm² und aufgelegter strömungsführender Graphitdichtung

Unter Berücksichtigung der aktiven Katalysatorfläche von 50 cm² konnte eine Dimensionierung des Reformers erfolgen. Als Basis wurde eine maximal zulässige Raumgeschwindigkeit von GHSV = 10,000 h⁻¹ für einen Vergleichskatalysator auf Wabenbasis mit einer Zelldichte von 400 cpsi angenommen, die aus vorangegangenen Untersuchungen hervorging [Wic10], [CM98]. Durch die Hydroforming-Kontur der Reformierkanäle ergibt sich bei der Grundfläche von 50 cm² sogar eine aktive Katalysatorfläche von etwa 64 cm². Aus Sicherheitsgründen wurde zur Auslegung des Reformers eine aktive Katalysatorfläche von 60 cm² angesetzt, da in den Kontaktlinien einander gegenüberliegender Bleche eine minimale Reduzierung der aktiven Fläche nicht auszuschließen ist. Für eine Nennleistung des Reformers von $P_{th} = 200$ W und einer volumenbezogenen Katalysatorfläche (engl. geometric surface area, GSA) von GSA = 69,6 Zoll²/Zoll³ nach Cybulski et al. [CB98] wurde für die zulässige Raumgeschwindigkeit eine Mindestkatalysatorfläche von 208 cm² berechnet. Da auf den Reformierkanälen eine beidseitige Katalysatorbeschichtung zweier gegenüberliegender Reformierbleche erfolgte, wurde der Reformer als 2-stufiger Reaktor ausgelegt. Daraus ergibt sich für den Auslegungsfall von $P_{th} = 200$ W und SCR = 2 eine Raumgeschwindigkeit von GHSV = 8,700 h⁻¹.

Im Rahmen von AP 2.3 erfolgte eine Optimierung des Brenngaserzeugers im Hinblick auf eine vereinfachte Strömungsführung und die Minimierung beschichteter Katalysatorflächen. Die drei wesentlichen Komponenten des Brenngaserzeugers sind: ein 3-stufiger Verdampfer, ein 2-stufiger Reformer und ein 3-stufiger Wärmeübertrager. Die Verdampfung des Methanol-Wasser-Gemisches erfolgt in einem Wärmeübertrager, der einseitig beschichtet ist und eine katalytische Verbrennung ermöglicht, die wiederum die Wärme für den Verdampfungsprozess bereitstellt. Auf der Brennerseite wird im Betrieb ein synthetisches Gemisch aus H₂, N₂, und Luft entsprechend dem simulierten Brennstoffzellenabgas zugeführt. Für den späteren Systembetrieb ist die Rückführung von Brennstoffzellenabgas auf die katalytischen Brenner vorgesehen. Im Startfall soll ein Gemisch aus Methanol, Wasser und Luft

zugeführt werden, bis der Reformer gestartet werden kann und Reformat zur Rückführung und Verbrennung in den katalytischen Brennern bereitsteht.

Der Reformer ist ähnlich aufgebaut wie der Verdampfer. Der Wärmeübertrager, welcher als Grundlage für den Reformer dient, ist beidseitig beschichtet. Eine Seite wird zur Reformierung des Methanol-Wasserdampf-Gemisches genutzt, während die andere Seite wie bei dem Verdampfer für eine katalytische Verbrennung zur Beheizung des Reformierungsprozesses genutzt wird. Nach Inbetriebnahme des Verdampfers fließt das Dampfgemisch zum Reformereinlass. Die Brennerseite des Reformers wird mit der gleichen Gaszusammensetzung versorgt wie die Brennerseite des Verdampfers. Die Aufteilung der Brenngasströme zum verdampferseitigen und zum reformerseitigen Brenner erfolgt über den Druckverlust. Mit dem 3-stufigen Verdampferbrenner und dem 2-stufigen Reformerbrenner ergibt sich ein Verhältnis der Brenngasströme von:

$$m_{\text{Brenngas, Verdampfer}} / m_{\text{Brenngas, Reformer}} = 1,5$$

Die Abgasströme der beiden katalytischen Brenner werden gemischt und aus dem System abgeführt. Zur Annäherung an das Temperaturniveau der Brennstoffzelle wird das Reformat zum Wärmeübertrager geleitet, in dem das Reformat auf die Anodeneintrittstemperatur von 160 °C bis 180 °C abgekühlt und gleichzeitig ein Teilstrom der Kathodenluft vorgewärmt wird. Der verbleibende kalte Teilstrom der Kathodenluft wird unmittelbar vor Eintritt in die Brennstoffzelle über die untere Endplatte des Reformers eingebracht. Über die Einstellung des Verhältnisses der beiden Kathodenluft-Teilströme soll im späteren System eine Regelung der Brennstoffzellen-Temperatur erfolgen. Da im aktuellen Aufbau keine Rückführung des Brennstoffzellenabgases erfolgte, wurde das Reformat nach Verlassen des Wärmeübertragers in einem separaten Abflammer verbrannt. Ein Teil des Reformatstroms wurde zur Analyse in einen Messturm geleitet. Abbildung 3-5 zeigt die Strömungsführung des optimierten Brenngaserzeugers mit 3-stufiger Verdampfer/Brenner-Einheit, 2-stufiger Reformer/Brenner-Einheit und 3-stufigem Wärmeübertrager. Unterhalb der oberen Endplatte ist eine Teflon-Platte zur Aufnahme eines Heizelements für den Systemstart in der Abbildung dargestellt, die im aktuellen Aufbau nicht genutzt wurde, aber für das spätere Gesamtsystem vorgesehen ist. Die untere Endplatte ist so konfiguriert, dass in einem zukünftigen Gesamtsystem der Brennstoffzellen-Stack direkt angeschlossen werden kann.

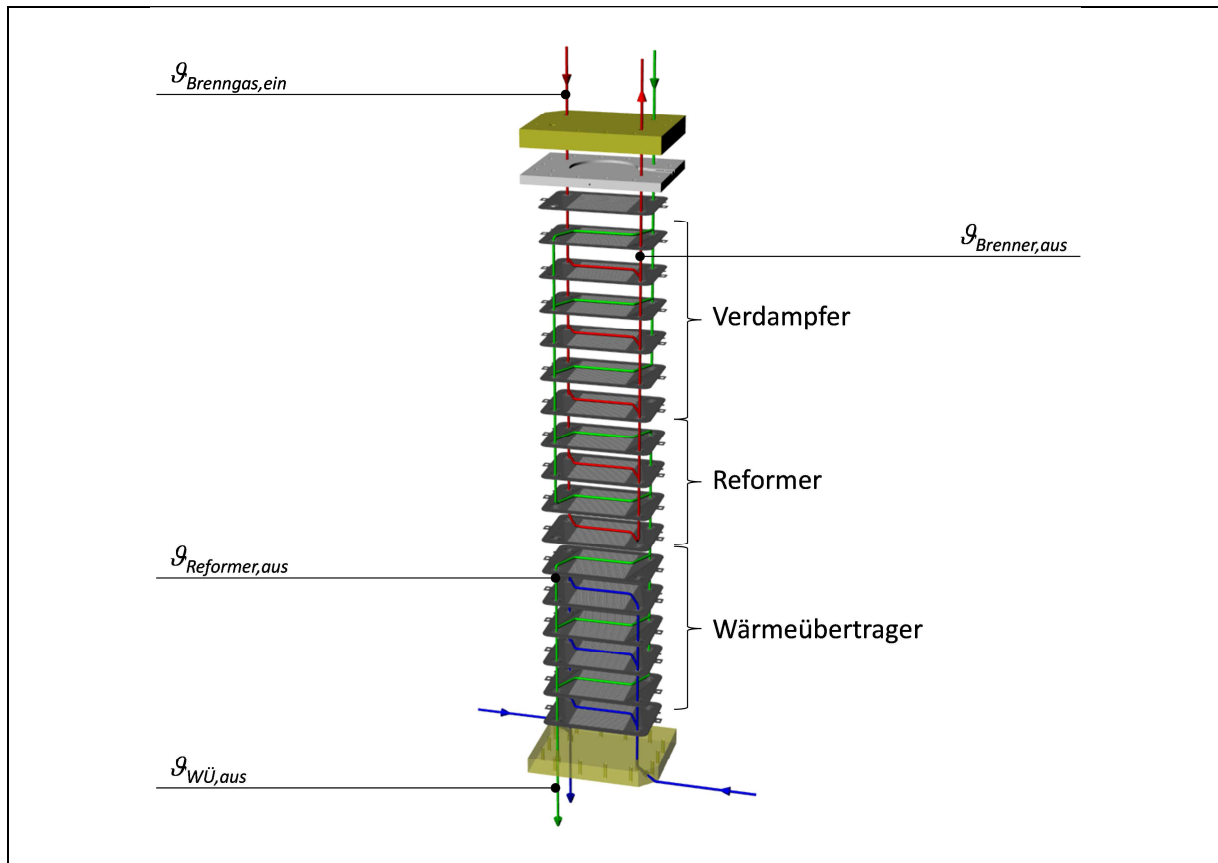


Abbildung 3-5 Strömungsführung im Reformer und Position der Temperaturmessstellen

Der Aufbau zeichnet sich durch einen hohen Integrationsgrad und eine vereinfachte Strömungsführung aus. Durch den Einsatz von 4 Bohrungen pro Reformerblech und das gezielte Verschließen einzelner Bohrungen kann mit nur einer Dichtungsgeometrie die gesamte Strömungsführung im Brenngaserzeuger realisiert werden. Somit sind jeweils ein Werkzeug zur Herstellung der Reformerbleche und ein Werkzeug zur Herstellung der Dichtungen notwendig, was die Fertigung des Gesamtsystems erheblich vereinfacht.

Die Eduktströme für die katalytischen Brenner im Verdampfer und Reformer wurden auf Basis einer Systemsimulation nach Wichmann berechnet [Wic10]. Als Auslegungspunkt wurde eine Nennleistung von $P_{th,Reformer} = 200 \text{ W}$ angenommen, was bei einem molaren Wasserdampf/Kohlenstoff-Verhältnis von $SCR = 2$ einer Raumgeschwindigkeit von $GHSV = 8,700 \text{ h}^{-1}$ entspricht. Im Hinblick auf den Systembetrieb, bei dem die katalytischen Brenner mit dem Gemisch aus Anoden- und Kathodenabgas betrieben werden sollen, wurde die Luftmenge am Systemeintritt, also am Eintritt der Kathode, über eine Systemluftzahl $\lambda_{O_2,system}$ bestimmt, die wie folgt definiert wurde:

$$\lambda_{O_2,system} = \frac{\dot{n}_{Luft,Kathode,ein}}{\dot{n}_{CH_3OH} * L_{stöch}}$$

mit der Kathodenluft $\dot{n}_{O_2,Kathode,ein}$, dem Methanoleduktstrom \dot{n}_{CH_3OH} und dem stöchiometrischen Luftbedarf $L_{stöch}$. Im Auslegungspunkt wurde eine Systemluftzahl von $\lambda_{O_2,system} = 1,4$ angenommen. Auf Basis eines Brennstoffzellenumsatzes von $UBZ =$

70 % konnte somit das Brennstoffzellenabgas, also der Eduktstrom für die katalytischen Brenner, als Gemisch aus H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CO und H_2O berechnet werden. Die ermittelten Eduktströme dienen als Grundlage für den Betrieb des Reformers, wobei das Gasgemisch vereinfacht als Gemisch aus H_2 , Luft und N_2 dargestellt wurde. Im Prüfstandsbetrieb wurde die Dosierung der Brenneredukte entsprechend auftretender Wärmeverluste angepasst. Auf Basis der Berechnung kann eine Anpassung für unterschiedliche Betriebspunkte des Gesamtsystems, beispielsweise unterschiedliche Brennstoffzellenumsätze erfolgen.

3.2.4 AP 2.4: Fertigung und Montage des Reformers

Der Aufbau des Reformers als Mikrokanalreaktor zeichnet sich durch eine hervorragende Wärmeübertragung und eine kompakte Bauform aus. Als Herstellungsverfahren bietet das Hydroforming dünner Metallbleche dabei die Grundlage für eine kostengünstige Fertigung. In Zusammenarbeit mit der Firma borit Leichtbau-Technik GmbH wurde das optimierte Reformerplattendesign (Abbildung 3-4) geprüft und ein Werkzeug für die Plattengeometrie gefertigt; das Werkzeug ist in Abbildung 3-6 abgebildet.



Abbildung 3-6 Werkzeug zur Fertigung der Reformerbleche mittels Hydroforming

Nach dem Hydroforming wurden die Kontur der Reformerbleche und die relevanten Öffnungen zur Strömungsführung durch Lasern der ausgeformten Bleche geschnitten. Das Plattendesign erlaubte durch das gezielte Öffnen und Verschließen bestimmter Bohrungen die interne Strömungsführung aller Medien. Auf Basis der mit dem Hydroforming-Werkzeug erzeugten Geometrie wurden 4 unterschiedliche Blechtypen gefertigt, die sich nur durch die Anordnung der Öffnungen zur Medienführung unterscheiden; ein Überblick der Blechtypen ist im Anhang zu finden (Abbildung 13). Im Anschluss an das Laserschneiden wurden die Bleche für den Verdampfer- und Reformerbrenner bzw. für den Reformer mit einem entsprechenden edelmetallbasierten Katalysator beschichtet (Abbildung 3-7). Die Verwendung beidseitig beschichteter Bleche im Reformer ermöglichte eine kompakte Bauform.



Abbildung 3-7 Beschichtung der Reformbleche mit Brennerkatalysator (links) und Reformkatalysator (rechts)

Zur Herstellung der Graphitdichtungen wurde ein Stanzwerkzeug gefertigt, das das einfache Herstellen von Dichtungen aus einer als Massenware erhältlichen Graphitfolie erlaubt. Durch die optimierte Strömungsführung im System war das Verwenden einer einzigen Dichtungsgeometrie möglich, welche bei der Montage des Brenngaserzeugers in alternierender Ausrichtung auf die einzelnen Bleche aufgelegt wurde. Abbildung 3-8 zeigt den Montageablauf mit Hilfe von seitlichen Führungsstiften, die die Montage von der unteren Endplatte aus erlaubte. Die Medienanschlüsse wurden in die Endplatten integriert, in der Abbildung ist die seitliche Zuführung für die Kathodenluft zu erkennen.

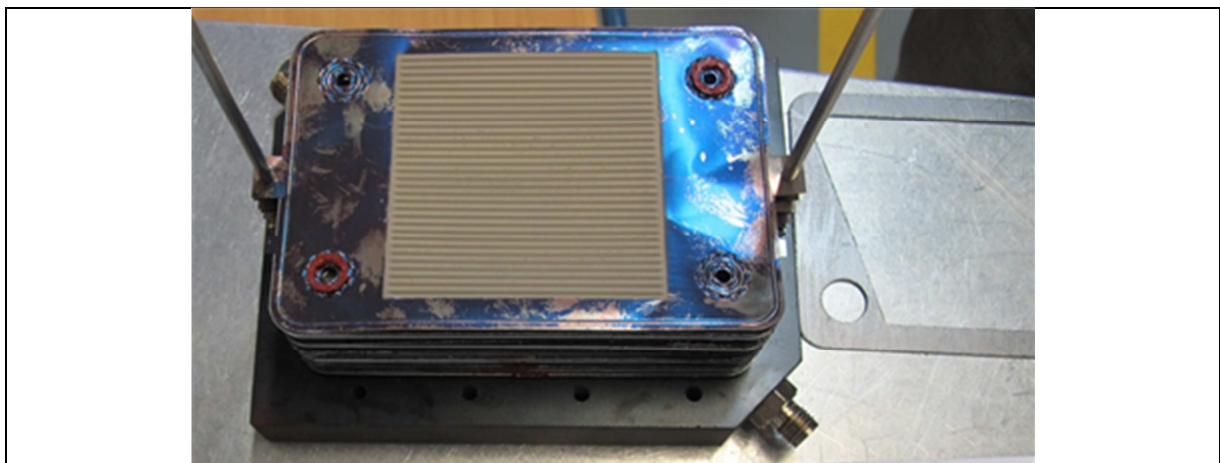


Abbildung 3-8 Montage des Brenngaserzeugers (hier katalytische Brennerkanäle) mit seitlichen Führungsstiften

Abbildung 3-9 zeigt den vollständig montierten Brenngaserzeuger mit Schraubenfedern und Anschlüssen für die Gasversorgung. Die zur Verspannung der Endplatten erforderlichen Schraubenfedern gewährleisten einen gleichmäßigen Anpressdruck über den gesamten Reformer. Dadurch ergibt sich die korrekte Ausformung der Strömungskanäle und es wird eine Dichtwirkung zur Umgebung auch bei Betriebstemperaturen gewährleistet. Der Reformer ist in dieser Abbildung noch ohne thermische Isolierung dargestellt.

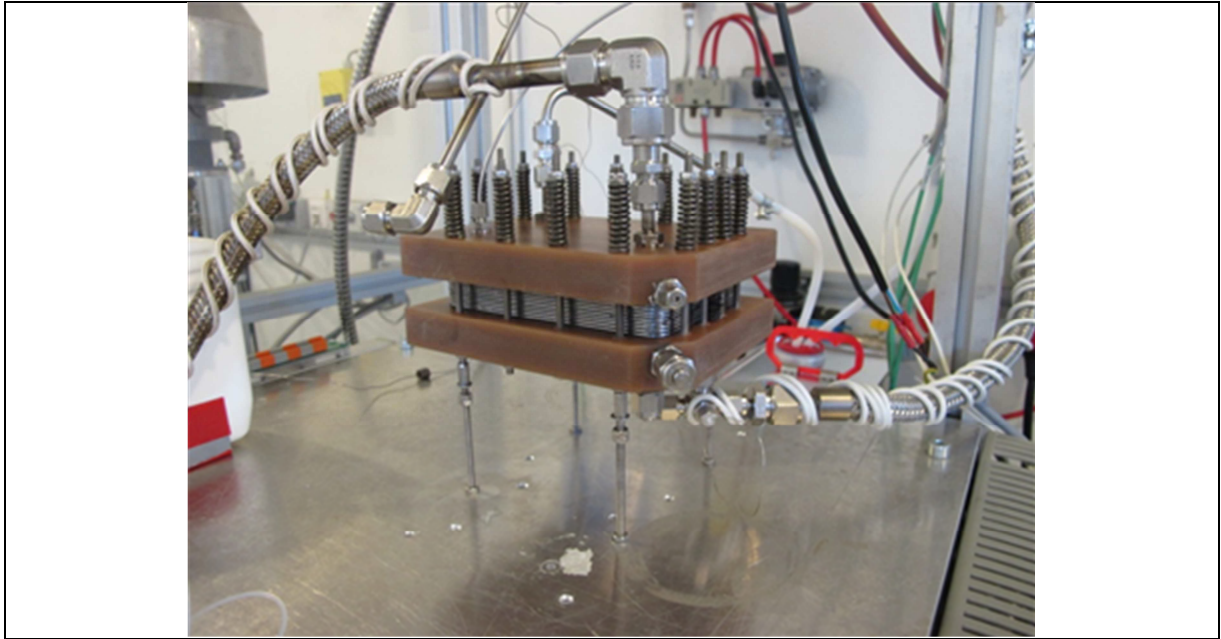


Abbildung 3-9 Vollständig montierter Brenngaserzeuger mit Schraubenfedern zur Verspannung der Endplatten

3.3 Arbeitspaket 3: Untersuchungen mit synthetischem Reformat

Die Zielsetzung der Tätigkeiten in diesem Arbeitspakets war die Beaufschlagung von HT-PEM MEA's mit synthetischem Reformat in einer Einzelzellenaufnahme. Dazu wurden nach einem Kurzscreening auch Dauerläufe durchgeführt um die Langzeitstabilität nachzuweisen bzw. die Auswirkungen auf die Lebensdauer zu bestimmen. Die so ermittelten Kennlinien dienen als Referenz für die Versuche mit Methanol-Reformat im Arbeitspaket 4.

Die in diesen Versuchen geplanten Einzelzellen-Screenings wurden mit kommerziell verfügbaren MEA's europäischer HT-PEM Hersteller (BASF, Advent, Elcomax und Danish Power Systems (DPS)) durchgeführt. Von der Firma DPS standen zwei MEA-Typen zur Verfügung, die sich durch den Gesamt-Platingehalt unterschieden. Beide Seiten der Membran – Anode, Kathode – wiesen den gleichen Platingehalt auf. Die für die Untersuchungen eingesetzten MEA's wurden als Standardgröße mit einer aktiven Fläche von 50 cm² bestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Fertigungsverfahren wich die tatsächliche aktive Fläche teilweise leicht von diesem Wert ab. In der nachfolgenden Tabelle 3-1 sind die zur Verfügung stehenden MEA's der jeweiligen Hersteller und die tatsächliche aktive Fläche aufgeführt. Außerdem zeigt die Tabelle die Herstellerangaben zum jeweiligen Platingehalt und das zur optimalen Anpressung angegebene Drehmoment der Verspannungsschrauben für die verschiedenen MEA's. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden für die Untersuchungen die Durchflüsse und die Lastströme an die tatsächlich vorhandene aktive Fläche angepasst.

Hersteller	Aktive Fläche in cm ²	Platingehalt	Schrauben Drehmomente
Advent	50	standard	4 Nm
BASF	45,15	standard	7 Nm
DPS 1	47,6	niedrig	keine Angaben
DPS 2	47,6	hoch	keine Angaben
Elcomax	50	standard	keine Angaben

Tabelle 3-1 MEA's der Hersteller mit Angaben zur aktiven Fläche und geforderten Drehmomenten der Verspannungsschrauben

Im Folgenden werden die MEA's mit dem Buchstabenkürzel der Firma und einer laufenden Nummer versehen. Hier zum Beispiel B4 für die vierte untersuchte BASF MEA.

Vor dem Versuchsbetrieb erfolgte die Montage der MEA's in einer Einzelzellenaufnahme, die in Abbildung 3-10 dargestellt ist. Hierbei waren die Positionierung der MEA und die richtige Ausrichtung zur Anoden- und Kathodenseite von großer Bedeutung. Dies ergibt sich aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der MEA-Katalysatoren, die an die Gaszusammensetzung der entsprechenden Seite angepasst sind.

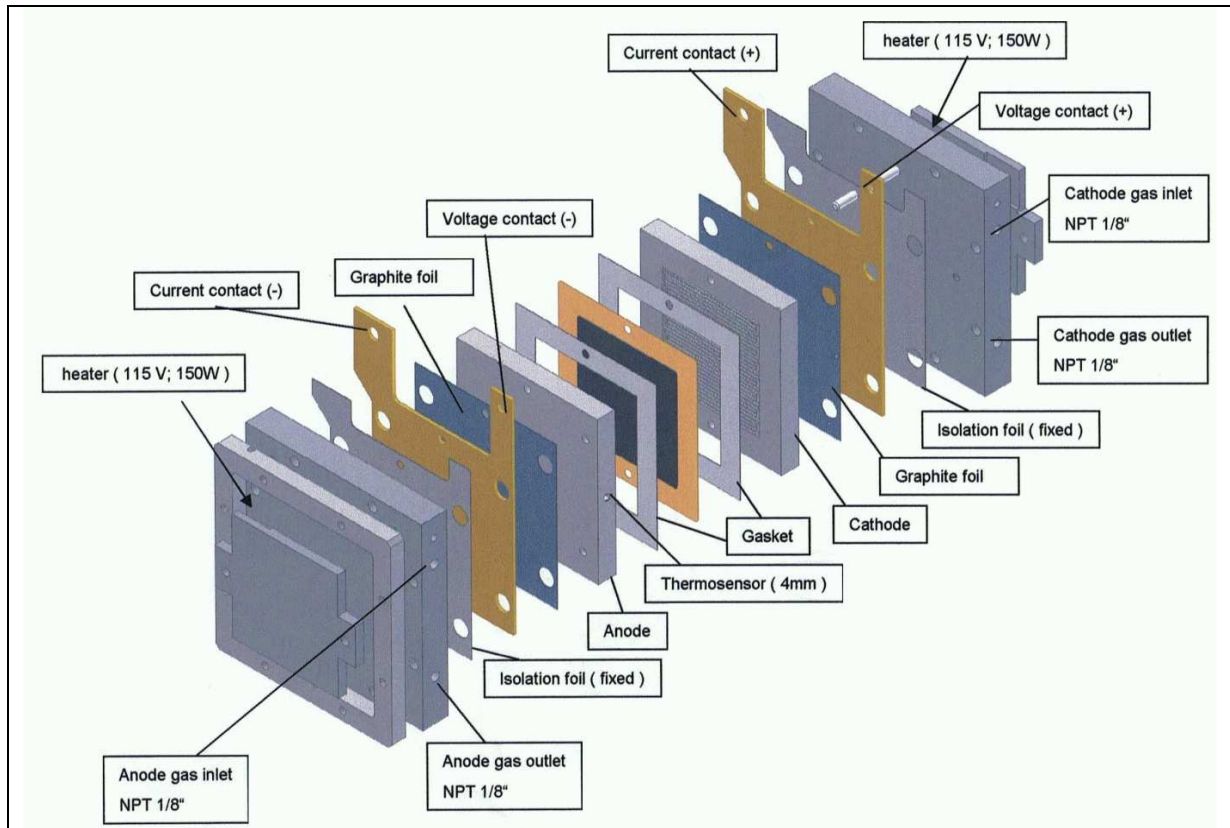


Abbildung 3-10 Explosionszeichnung der Einzelzellenaufnahme [Bas07]

Um die Dichtigkeit zur Umgebung sicherzustellen, sowie den Höhenunterschied zwischen der GDL (Gas Diffusion Layer), im Bereich der aktiven Fläche, und dem Randbereich auszugleichen, wird auf beiden Seiten der MEA im Randbereich je eine Randdichtung (Gasket) verbaut. Durch diese Maßnahme wird eine gleichmäßige Verteilung des Anpressdrucks über die Zelle sichergestellt. Die Stärke des Drucks und die gleichmäßige Verteilung über die gesamte Zelle sind für den optimalen Betrieb entscheidend. Kontaktwiderstände zwischen Bipolarplatte und GDL sowie das Strömungsverhalten des Gases zur und von der Membran werden maßgeblich durch den Anpressdruck beeinflusst. Aus diesem Grund ist eine korrekte Montage der Gaskets erforderlich, um Überlappungen und somit eine ungleichmäßige Druckverteilung zu vermeiden.

Neben der exakten Montage der MEA und der Gaskets ist die Höhe des Anpressdrucks für den optimalen Betrieb wichtig. Die herstellereitigen Angaben bezogen sich meist nur auf die erforderliche Kompression der Zelle, die im Mikrometer-Bereich liegt. Aufgrund der Dimension der Einzelzellenaufnahme und den Schwierigkeiten, die geforderte Kompression zu messen, eignet sich diese Maßangabe nicht. Aus montagetechnischer Sicht ist die Angabe des Anpressdrucks bzw. des Drehmoments der Verspannungsschrauben eine besser geeignete Führungsgröße. Auf Anfrage wurde von einem Hersteller ein Anpressdruck im Bereich 2 MPa genannt. Über das Drehmoment der Verspannungsschrauben konnte der Anpressdruck gut variiert werden. Um einen Zusammenhang zwischen Anpressdruck und Schraubendrehmoment herzustellen, wurde aus diesem Grund die Einzelzellenaufnahme vor dem Versuchsbetrieb mit einer Druckmessfolie der Firma FujiFilm vermessen. Die für die Messung verwendeten Druckmessfolien (Fuji Prescale Film – Super Low Pressure) erfassten einen Druckbereich von 0,5 bis 2,5 MPa. Zur Bestimmung des Drucks wurden zwei

unterschiedliche Folien auf die erforderlichen Maße angepasst und zwischen Bipolarplatte und MEA mit Gasket positioniert. Durch Aufbringen des Drucks wurden die in der einen Folie enthaltenen Mikrokapseln zerdrückt und der Farbeindruck auf der zweiten Folie durch die austretende Flüssigkeit erzeugt.

Abbildung 3-11 zeigt die Druckmessfolien für das Schraubendrehmoment für 5 Nm und 7 Nm. Deutlich zu erkennen ist in beiden Messungen eine hohe Druckverteilung im Bereich der Gaskets. Eine ausreichende Dichtwirkung zur Umgebung ist in beiden Fällen gewährleistet. Die beiden runden Aussparungen an der linken und rechten Seite ergaben sich aus den Hohlräumen der Führungsbohrungen und sind unkritisch. Im Bereich der aktiven Flächen wird deutlich, dass der Anpressdruck für ein Drehmoment von 5 Nm nicht ausreicht, um die geforderte Kontaktierung zwischen der GDL und der Bipolarplatte herzustellen. Die gleichmäßige und optimale Kontaktierung kann durch die Druckmessung erst in einem Bereich von 7 Nm festgestellt werden. Anhand der durchgeführten Messungen wurde daher für die Montage der MEA's ein Schraubendrehmoment von 7 Nm gewählt. Dies deckte sich auch mit den Angaben zum Schraubendrehmoment der Firma BASF für die entsprechende Einzelzellenaufnahme (Tabelle 3-1).

Eine Ausnahme stellt die MEA der Firma Advent dar. Von Seiten des Herstellers war zu der hier verwendeten Einzelzellenaufnahme ein Drehmoment von 4 Nm angegeben worden. Anhand der Druckmessung wurde jedoch sogar ein Drehmoment von 5 Nm als unzureichend eingestuft. Um eine Überkompression durch eine zu starke Abweichung von dem vom Hersteller angegebenen Wert zu vermeiden, wurde für die Zellen dieses Herstellers ein Drehmoment von 5,5 Nm gewählt.

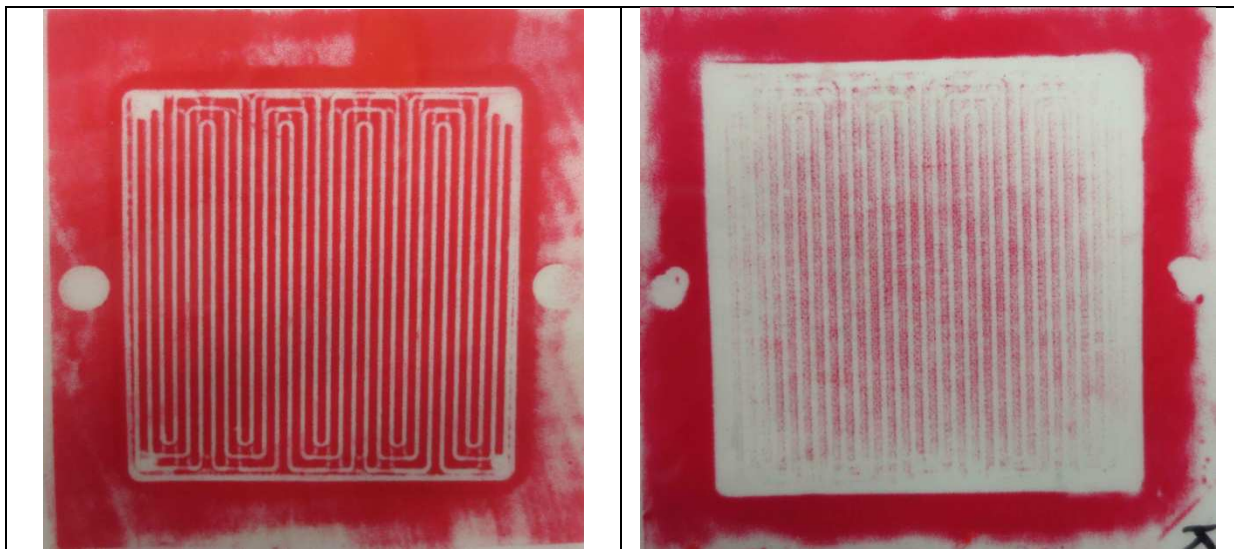


Abbildung 3-11 Druckmessfolien: Drehmoment der Schrauben links 7 Nm / rechts 5 Nm

3.3.1 AP 3.1: Definition des Betriebsfeldes für Screening und Dauerläufe

In diesem Arbeitsschritt wurde das für einen Systembetrieb zu erwartende Betriebsfeld definiert und das Versuchsprogramm für das Einzelzellen-Screening festgelegt.

Da die Brennstoffzelle zukünftig in einem Gesamtsystem im Verbund mit einem Reformer betrieben werden soll, ist das Betriebsfeld der Zelle so auszulegen, dass die Randbedingungen einem realistischen Systembetrieb entsprechen. Das Betriebsfeld wurde daher basierend auf den Auslegungsrechnungen des Projektes Mimemiz festgelegt [Wic10]. Abbildung 3-12 zeigt den ermittelten Wertebereich dieser Auslegungsrechnungen in Abhängigkeit von der Luftzahl des Systems ($\lambda_{O_2, System}$) (vgl. Kapitel 3.2.3), für den Fall der katalytischen Verbrennung des Brennstoffzellenabgases ohne Zudosierung von Luft, sowie des Wasserstoffumsatzes in der Zelle (U_{H_2}). Als weiteres Kennlinienfeld (Kurvenschar in Abbildung 3-12) ist die Kathodenluftzahl resultierend aus dem Wasserstoffumsatz und der Luftzahl des Systems eingetragen. Die Kathodenluftzahl $\lambda_{O_2, BZ}$ ist definiert als das Verhältnis des tatsächlich zugeführten Sauerstoffvolumenstroms zu dem stöchiometrischen Sauerstoffbedarf der Brennstoffzelle bezogen auf den elektrochemisch umgesetzten Wasserstoffvolumenstrom.

$$\lambda_{O_2, BZ} = \frac{\dot{n}_{O_2, BZ, Ein}}{(\dot{n}_{H_2, BZ, Ein} - \dot{n}_{H_2, BZ, Aus}) \cdot 0,5}$$

Die Kathodenluftzahl eignet sich nicht als Führungsgröße, mit der das System geregelt werden kann, da sie vom Wasserstoffumsatz der Zelle abhängt. Durch die Rückführung des Brennstoffzellenabgases in die katalytischen Brenner kann es bei einer geringen Belastung der Brennstoffzelle, also einem geringen Wasserstoffumsatz U_{H_2} , und bei hoher thermischer Leistung des Reformers auch bei scheinbar ausreichend hohen Kathodenluftzahlen in den Brennern zu einer Unterstöchiometrie kommen. Für die Luftdosierung im System ist daher die in Abschnitt 3.2.3 definierte Luftzahl zu verwenden. Wichmann gibt für die Kathodenluftzahl einen Mindestwert von 1,8 an und legt damit die Untergrenze der System-Luftzahl fest [Wic10].

Die Anodenstöchiometrie λ_{H_2} ist ein Faktor für den anodenseitigen Wasserstoffüberschuss, wiederum bezogen auf den im aktuellen Lastpunkt elektrochemisch umgesetzten Wasserstoffvolumenstrom. Reziprok zur Anodenstöchiometrie wird auch häufig der Wasserstoffumsatz der Brennstoffzelle U_{H_2} in Prozent angegeben.

$$U_{H_2} = \frac{1}{\lambda_{H_2}} = \frac{\dot{n}_{H_2, BZ, Ein} - \dot{n}_{H_2, BZ, Aus}}{\dot{n}_{H_2, BZ, Ein}}$$

Der Wasserstoffumsatz eines Brennstoffzellensystems wird in einer realen Systemanwendung durch die Last vorgegeben. Der sich dadurch ändernde Heizwert hat einen großen Einfluss auf die im Reformer freigesetzte Wärme. Daher besteht bei Wasserstoffumsätzen von weniger als 50% die Gefahr einer thermischen Überbeanspruchung des Reformers. Außerdem bedeutet eine Verringerung des Wasserstoffumsatzes auch direkt eine Verringerung des Systemwirkungsgrades, so dass hier eine Limitierung sinnvoll ist. Im Diagramm als Linie zum Systemwirkungsgrad markiert. Die von Wichmann durchgeführten Betrachtungen für eine geschlossene Energiebilanz führen zu einer Obergrenze für den Wasserstoffumsatz von 70%, bei der der Reformer die erforderliche Reaktionstemperatur aufrechterhalten kann. Markiert als Linie zur Energiebilanz.

Der Betriebsbereich des Systems wird durch die Obergrenze der Systemluftzahl abgeschlossen. Diese Grenze ergibt sich aus den mit steigenden Volumenströmen zunehmenden Druckverlusten, der damit verbundenen Limitierung der Dosierkomponenten und Wirkungsgradbetrachtungen. Zu hohe Luftzahlen sind daher zu vermei-

den. Für weitere und tiefer gehende Betrachtungen sei auf Wichmann verwiesen [Wic10].

Unter Berücksichtigung der Grenzen aus einer geschlossenen Energiebilanz und eines noch akzeptablen Systemwirkungsgrads, gibt der reziproke Wert für den Wasserstoffumsatz, in guter Näherung, eine Wasserstoffstöchiometrie von 1,4 bis 2 an. Anhand der Ober- und Untergrenzen für die Luftzahl des Systems ergibt sich für die Kathodenstöchiometrie ein Wertebereich von $\lambda_{O_2, BZ} = 2,1$ bis $\lambda_{O_2, BZ} = 4,5$.

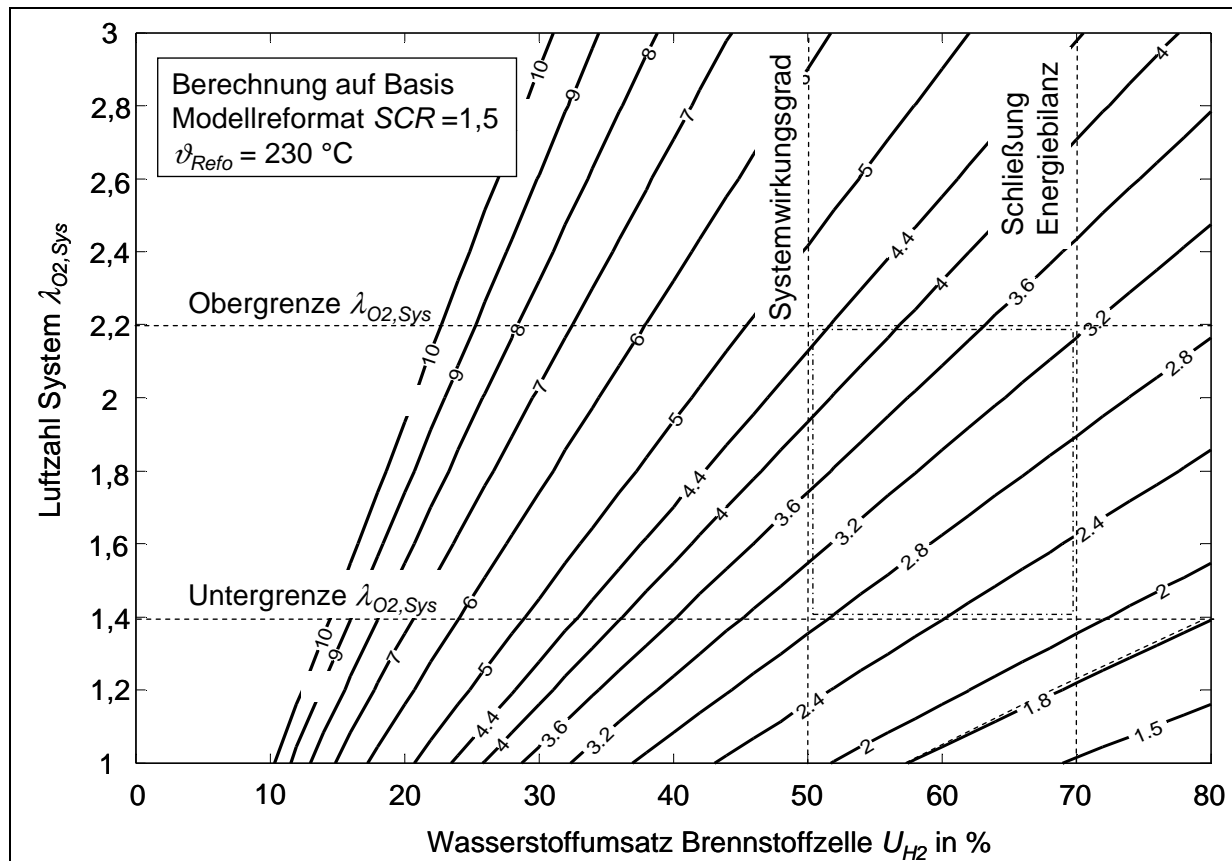


Abbildung 3-12 Ermittlung des Wertebereiches für die Luftzahl System für den Fall der katalytischen Verbrennung des Brennstoffzellenabgases ohne Zudosierung von Luft [Wic10]

Aus den oben durchgeführten Betrachtungen wurde die Stöchiometrie des Systems im Betriebspunkt (rechte untere Ecke im eingegrenzten Betriebsfeld) auf ($\lambda_{H_2} = 1,4$ / $\lambda_{O_2, BZ} = 2,1$) festgelegt. Die absoluten Volumenströme wurden dann an die tatsächlich vorhandene aktive Zellfläche angepasst.

Weitere für den Betrieb der Zelle festzulegende Größen sind die Zelltemperatur und die flächenbezogene Stromstärke in A/cm^2 . Für die Zelltemperatur wird von den Herstellern ein Betriebsbereich von $160^\circ C - 180^\circ C$ angegeben. Aufgrund des durch die Reformierung zu erwartenden Kohlenmonoxids wird die Zelltemperatur auf $180^\circ C$ festgelegt, da die negativen Einflüsse des Kohlenmonoxids auf die Zelle mit zunehmender Temperatur abnehmen bzw. höhere Konzentrationen vertragen werden können [KNR06]. Die für den Betrieb zu wählende Stromdichte kann grundsätzlich im Bereich der offenen Zellspannung bis zum Einbruch der Zellspannung durch eine

Unterversorgung der aktiven Fläche mit Eduktgasen variiert werden. Jedoch führt ein Systembetrieb bei den geforderten elektrischen Leistungen im Bereich der offenen Zellspannung zu großen Systemvolumina mit entsprechenden Kosten. Wird das System in einem Stromdichte-Bereich mit lokalen Unterversorgungen der aktiven Fläche betrieben, ergibt sich eine erheblich verkürzte Lebensdauer. Daher wurde hier für den Betriebspunkt ein Kompromiss zwischen den beiden Bereichen gewählt und eine Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ festgelegt.

Vor der Nutzung der HT-PEM MEA's im Systembetrieb oder in den Screening Versuchen wird von allen Herstellern die Inbetriebnahme der Zellen unter definierten Bedingungen vorgeschrieben. Für alle Versuche wurde daher hier eine Betriebstemperatur von 160°C bei einer Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ und einer Anodenstöchiometrie von 1,4 sowie einer Kathodenstöchiometrie von 2,1 gewählt. Das Anodengas bestand aus reinem Wasserstoff und das Kathodengas war Luft. Von den Herstellern wird eine Betriebszeit von 50-100 Stunden angegeben, um Einlaufeffekte, die sich in einer veränderten Zellspannung zeigen, auszuschließen. Für diese Versuche wurde daher die Einlaufzeit auf 100 Stunden festgelegt. Der Einlaufbetrieb stellte somit den ersten Versuch des Screening-Programms jeder Zelle dar.

Kennlinienfelder (Begin of Life):

Zur Beurteilung der Leistung und zum Vergleich unterschiedlicher Zellen wurden bei der ersten Inbetriebnahme sogenannte „Begin of Life“ Kennlinien mit reinem Wasserstoff aufgenommen. Dazu wurden die Temperaturniveaus von 160°C , 170°C und 180°C bei einer Anodenstöchiometrie von $\lambda_{\text{H}_2} = 1,4$ und einer Kathodenstöchiometrie von $\lambda_{\text{Luft}} = 2,1$ eingestellt sowie die Stromdichte schrittweise zwischen $i^{\text{c}}=0$ und $i^{\text{c}}=0,7 \text{ A/cm}^2$ variiert. Um eine Vergleichbarkeit der Versuche mit den Messungen der Firma DPS und des ZBT (Zentrum für Brennstoffzellen Technik) herzustellen, wurden die entsprechenden Messpunkte auch hier angefahren. Der Versuch der Firma DPS sah eine Temperatur von 160°C vor bei einem konstanten Volumenstrom von $0,01087 \text{ L}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ H_2 und einem Volumenstrom von $0,0652 \text{ L}/(\text{min}\cdot\text{cm}^2)$ Luft. Für die Versuche des ZBT wurde eine Zelltemperatur von 165°C eingestellt und die Anodenstöchiometrie von $\lambda_{\text{H}_2} = 1,35$ und eine Kathodenstöchiometrie von $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ gewählt.

Nach dem Betrieb mit reinem Wasserstoff wurde ein synthetisches Reformat mit einer Zusammensetzung von 74 Vol.-% H_2 , 24 Vol.-% CO_2 und 2 Vol.-% CO über die Zelle geleitet. Diese Gasmischung entsprach der zu erwartenden Zusammensetzung im Betriebspunkt des Reformers. Durch die Variation der Anoden- und Kathodenstöchiometrie sollte das Verhalten der Zelle im simulierten Reformerbetrieb untersucht werden. Um realistische Betriebszustände durch die Simulation erfassen zu können, wurde die Anodenstöchiometrie in einem Bereich von 1,1 bis 2 variiert. Hierbei wurde die definierte Grenze von 1,4 gezielt unterschritten, um eine Unterversorgung der Zelle zu simulieren und die Auswirkungen auf die Zelle zu beurteilen. Diese Unterversorgungen stellen keinen erwünschten Betriebszustand dar, können aber durch externe Störungen verursacht werden und treten in einem Systembetrieb auf. Die Kathodenstöchiometrie entsprach in allen Messpunkten 2,1, die Zelltemperatur 180°C und die Stromdichte wurde zwischen $i^{\text{c}}=0$ und $i^{\text{c}}=0,6 \text{ A/cm}^2$ variiert. In einem zweiten Schritt wurde die Anodenstöchiometrie mit 1,4 konstant gehalten und die Kathodenstöchiometrie zwischen 2 und 6 variiert. Die Kathodenstöchiometrie wurde hierbei über den als Obergrenze definierten Wert von 4,5 angehoben, um eine zellinterne Temperaturregelung zu simulieren und deren Auswirkung auf die Zelle zu erfassen. Die betrachtete Stöchiometrie scheint vor dem Hintergrund einer Wirkungsgradoptimierten Prozessführung zunächst nicht sinnvoll kann, aber in einer Sys-

temanwendung zur Regelung der Zelle- oder Reformertemperatur erforderlich sein. Die Zelltemperatur wurde auf 180°C gehalten und die Stromdichte in jedem Messpunkt zwischen $i''=0$ und $i''=0,6 \text{ A/cm}^2$ variiert.

Um die zu erwartenden unterschiedlich hohen CO-Konzentrationen und deren Auswirkungen auf die Zellspannung zu untersuchen, wurde als letzter Schritt der Kennlinienfelder der CO-Gehalt des synthetischen Reformats variiert. Die Anoden- und Kathodenstöchiometrie wurde auf $\lambda_{\text{H}_2} = 1,4$ und $\lambda_{\text{Luft}} = 2,1$ eingestellt. Der Wasserstoffgehalt des Gases wurde mit 74 Vol.-% H₂ konstant gehalten und die CO-Konzentration zwischen 1 und 5 Vol.-% variiert. Hierbei wurde die CO₂-Konzentration entsprechend von 25 nach 21 Vol.-% abgesenkt. Zur Erfassung des Temperatureinflusses wurde die Variation der Gaszusammensetzung jeweils bei 160°C, 170°C und 180°C durchgeführt. Für jeden Messpunkt wurde die Stromdichte zwischen $i''=0$ und $i''=0,6 \text{ A/cm}^2$ variiert.

Dauerlauf – Zyklusbetrieb:

Der Zyklusbetrieb sollte den Start und den Betrieb sowie das Abfahren des Reformers mit gekoppelter Zelle simulieren. Zur Simulation dieses Zyklus wurde die Zelle von Umgebungsbedingungen 30 Minuten lang elektrisch aufgeheizt. Nach Ablauf dieser Zeit lag die Zelltemperatur über 100°C, so dass ein Auskondensieren von Wasser in der Zelle vermieden wurde. Ab diesem Zeitpunkt wurde die Zelle mit Luft und synthetischem Reformat beaufschlagt. Bei einem Reformerstart sind am Anfang höhere CO-Gehalte im Reformat zu erwarten. Daher wurde beginnend bei einer CO-Konzentration von 7 Vol.-% die Konzentration über eine Zeit von 30 Minuten kontinuierlich bis auf einen Wert von 2 Vol.-% abgesenkt. Erst ab diesem Zeitpunkt wurde die Last zugeschaltet und über einen Zeitraum von 2,5 Stunden bei einer Stromdichte von $0,4 \text{ A/cm}^2$ Strom gezogen. Nach Ende dieser Zeit wurde die Gasversorgung unterbrochen und die Last getrennt. Die Zelle konnte in den darauffolgenden 2,5 Stunden auf Umgebungstemperatur abkühlen, bevor ein erneuter Zyklus gestartet wurde. Nach der Durchführung von 10 Zyklen wurde eine Referenzkennlinie durch eine Variation der Stromdichte von $i''=0$ bis $i''=0,6 \text{ A/cm}^2$ gemessen. Es wurden 50 Zyklen durchfahren.

Kennlinienfeld (End of Life):

Das Kennlinienfeld am Ende des Screenings entsprach vom Versuchsablauf dem Kennlinienfeld zu Beginn der Untersuchung. Es diente zur Bewertung der Veränderung durch den Zyklus-Betrieb.

Der Ablauf des Screenings sah vor, dass jede Zelle das gesamte Versuchsprogramm mit Einlauf, Kennlinienfeld (Beginn of Life), Zyklusbetrieb und Kennlinienfeld (End of Life) ohne Umbauten durchlief. Dadurch konnte eine Degradation durch Anlagenstillstand oder Umbauarbeiten minimiert werden.

3.3.2 AP 3.2: Durchführung des Screenings

Das Screening in diesem Arbeitspaket wurde durchgeführt, um die Eignung der MEA's für einen Dauerlauf mit realem Reformat zu untersuchen. Die hieraus gewonnenen Ergebnisse dienen im Folgenden als Referenz zu den Versuchen mit Methanol-Reformat. Durch die Variation einer Vielzahl an Parametern während des Screenings können die MEA's sowohl bei verschiedenen Temperaturen als auch bei ungünstigen synthetischen Reformat-Zusammensetzungen betrieben und Leistungs-

grenzen identifiziert werden. Durch den Vergleich der Referenzmessungen mit den Reformat-Messungen können dann Verbesserungspotentiale für den Systembetrieb ermittelt werden.

Aufgrund der Vielzahl an Messungen sind nachfolgend nur die wichtigsten Ergebnisse dargestellt.

Die erste Messung, die mit jeder Zelle durchgeführt wurde, war der Einlaufbetrieb von 100 Stunden im reinen Wasserstoffbetrieb. Die folgende Abbildung 3-13 linkes Bild zeigt beispielhaft den Zellspannungsverlauf über die Einlaufzeit der Zelle B5. Dabei stellt die Schwankung der Spannung in sehr kleinen Zeiteinheiten keinen unüblichen Verlauf dar. Dies führt in der Darstellung zu einer etwas aufgedickten Linie. Zu erkennen ist auch der zu erwartende Einlaufeffekt, der sich im Anstieg der Zellspannung niederschlägt.

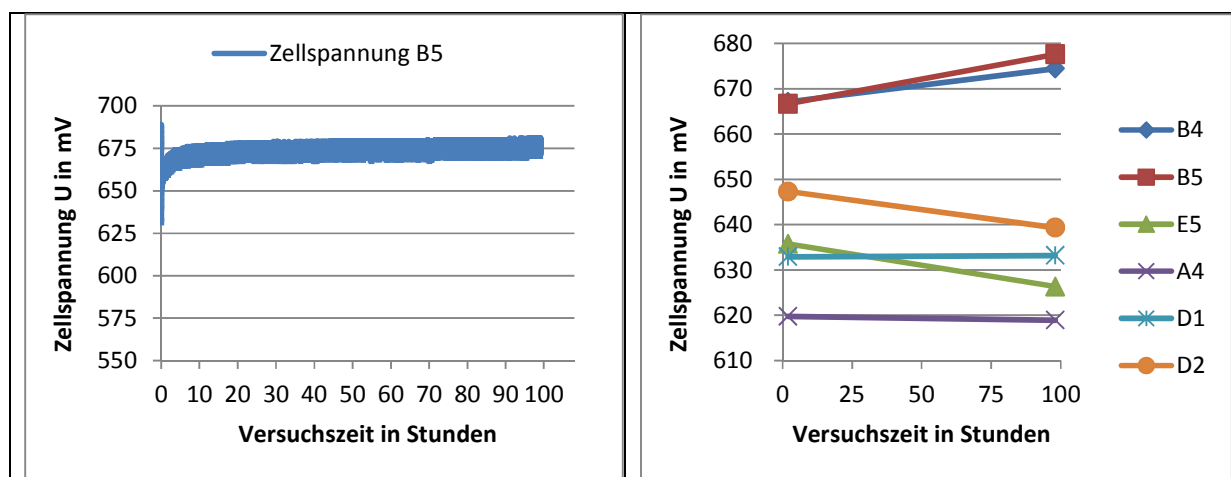


Abbildung 3-13 links: Einlaufkennlinie der Zelle B5 / rechts: Veränderung der Zellspannung aller MEA's im Einlaufbetrieb

Zur Verdeutlichung dieses Effektes und zum Vergleich der Zellen untereinander wurde der Zellspannungsmittelwert zwischen der ersten und der zweiten Stunde und der 99ten und 100ten Stunde gebildet. Die erste Stunde wurde aufgrund von noch nicht vollständig stationären Bedingungen vernachlässigt. Das rechte Bild zeigt die Zellspannungsveränderungen der getesteten Zellen. Deutlich zu erkennen ist, dass sich die Zellspannungen schon am Anfang der Untersuchung unterscheiden. Auch kann ein reproduzierbarer Verlauf der Zellspannung der BASF-Zellen festgestellt werden. Hier zeigt sich als einziges ein Anstieg der Spannung durch den Einlaufeffekt. Der unterschiedliche Verlauf der DPS-Zellen kann auf die verschiedenen Katalysatorbeladungen zurückgeführt werden. Es ergibt sich aber nach Ende der Einlaufzeit ein vergleichbares Spannungsniveau.

Abbildung 3-14 und Abbildung 3-15, linkes Bild, zeigt den Vergleich der Kennlinien für die Temperaturniveaus bei 160°C, 170°C und 180°C. Das Anodengas bestand aus reinem Wasserstoff und die Anoden- und Kathodenstöchiometrie wurde auf $\lambda_{H_2} = 1,4$ und $\lambda_{Luft} = 2,1$ eingestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass wie erwartet mit steigender Temperatur die Zellspannung zunimmt.

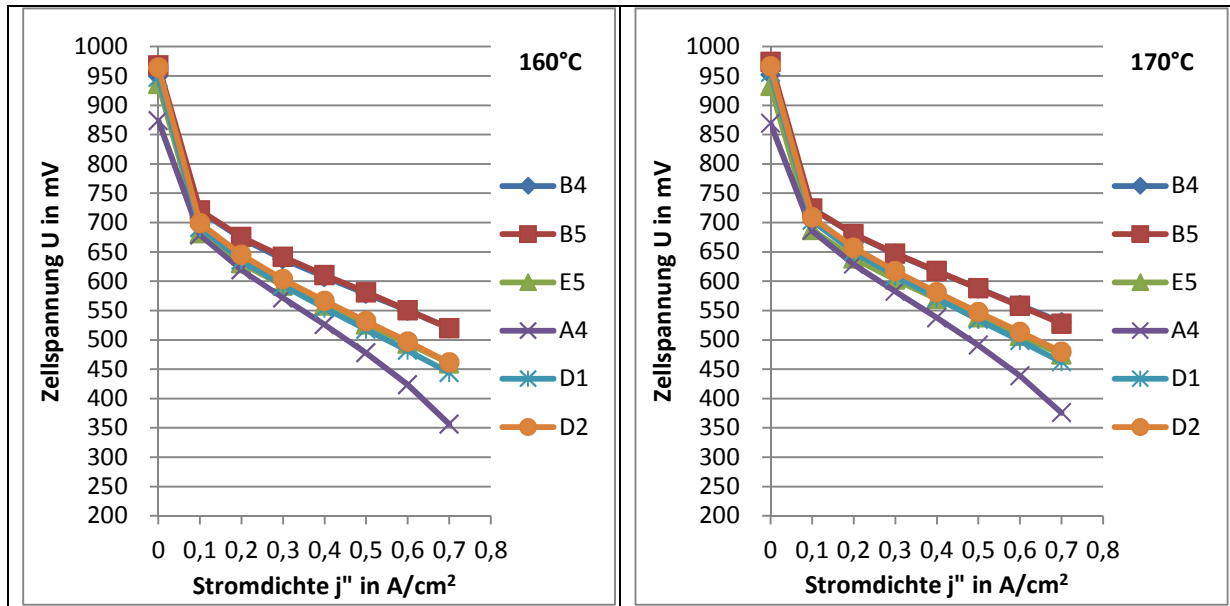


Abbildung 3-14 Zellspannungskennlinien mit reinem H₂ und Luft ($\lambda_{H_2} = 1,4 / \lambda_{Luft} = 2,1$) (links Zelltemperatur 160°C / rechts 170 °C)

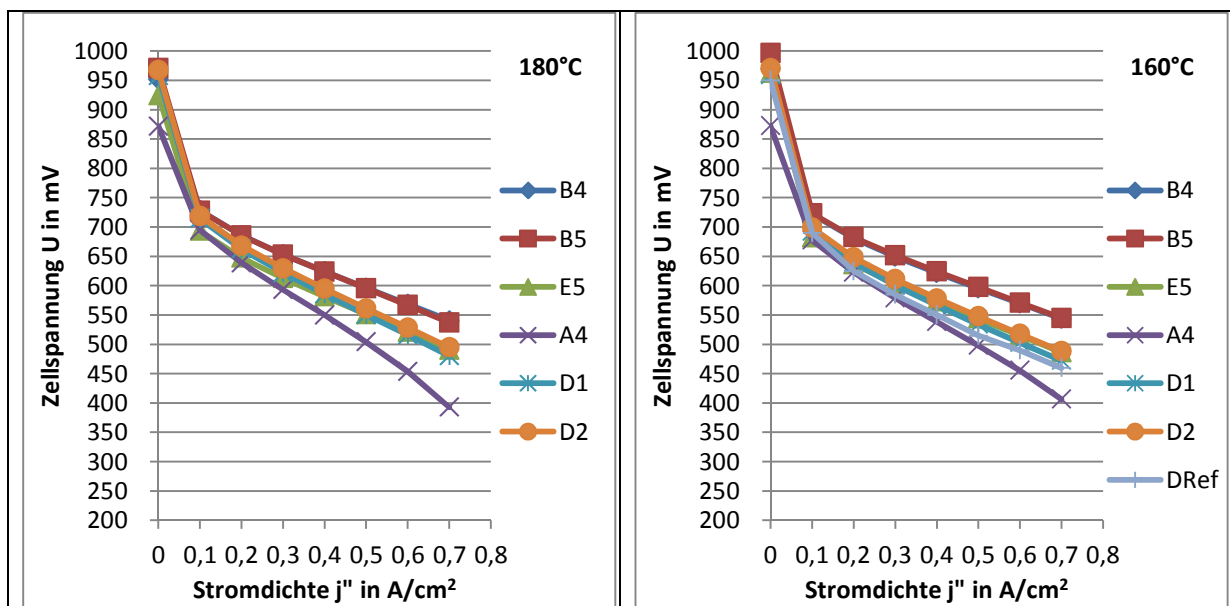


Abbildung 3-15 links Zellspannungskennlinie mit reinem H₂ und Luft ($\lambda_{H_2} = 1,4 / \lambda_{Luft} = 2,1$) (Temperatur 180°C) / rechts Referenzkennlinie zu DPS-Versuchen mit einem konstanten Volumenstrom aus reinem H₂ und Luft (Temperatur 160°C)

Zu erkennen sind drei Spannungsverlaufsniveaus. Das erste und höchste Spannungsniveau wird durch die beiden BASF-Zellen gebildet. Die Zellen B4 und B5 sind im Niveau auch während der Stromdichtenvariation so identisch, so dass die Kurven überlappen. Das zweite Spannungsverlaufsniveau wird durch die Zellen E5, D1 und D2 gebildet. Auch hier führt der Verlauf während der Stromdichtenvariation dazu, dass die Kennlinien hintereinander verschwinden. Das dritte und niedrigste Spannungsverlaufsniveau wird durch die MEA der Firma Advent gebildet. Im Bereich geringer Stromdichten ist der Verlauf nahezu identisch mit denen des zweiten Niveaus. Mit steigenden Stromdichten fällt die Spannung jedoch stark ab. Dies kann auf eine

schlechte MEA oder auf eine nicht optimale Anbindung zwischen GDL und Bipolarplatte hindeuten. Die Ursache kann, im Vergleich mit den anderen MEA's, an dem geringeren Anpressdruck liegen.

In Abbildung 3-15, rechtes Bild, wurden die Kennlinien mit den Versuchen der Firma DPS verglichen. Die Betriebsbedingungen sehen eine Temperatur von 160°C sowie einen konstanten Volumenstrom von 0,01087 L/(min*cm²) H₂ und einen Volumenstrom von 0,0652 L/(min*cm²) Luft vor. Die von der Firma DPS gemessenen Linien wurden zu einem Mittelwert zusammengefasst und sind in der Abbildung mit DRef gekennzeichnet. Es ist gut zu erkennen, dass die Referenzkennlinie in guter Näherung mit den hier durchgeführten Versuchen übereinstimmt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die hier gewonnenen Ergebnisse auch auf andere Versuchseinrichtungen übertragbar sind.

Die in Abbildung 3-16 dargestellten Kennlinien ermöglichen den Vergleich der Ergebnisse mit denen am ZBT. Dazu wurden die Zelltemperatur auf 165°C eingestellt und die Anodenstöchiometrie mit $\lambda_{\text{H}_2} = 1,35$ und die Kathodenstöchiometrie mit $\lambda_{\text{Luft}} = 2,5$ gewählt. Die Ursprungswerte der rechten Abbildung finden sich in Abbildung A-3 des Anhangs. Die am ZBT durchgeführten Versuche liegen einige Jahre zurück und geben daher einen Überblick zu den Entwicklungsfortschritten der Hersteller. Bei fast allen untersuchten MEA's lag die Kennlinie oberhalb der am ZBT aufgenommenen Kennlinie.

Die MEA E5 ist dabei mit der MEA Sat. zu vergleichen, da die Brennstoffzellensparte der Firma Sartorius von Elcomax übernommen wurde.

Der Vermutung, dass der niedrige Spannungsverlauf der Firma Advent weniger durch die Qualität der MEA, als vielmehr durch die Montage verursacht wurde wird durch den Vergleich der Ergebnisse mit denen des ZBT gestützt. Der Spannungsverlauf der Advent MEA liegt in den Messungen des ZBT etwas über dem Bereich der Firmen DPS und Sartorius. Es ist daher davon auszugehen, dass dies, bei einem Schraubendrehmoment der Verspannungsschrauben von 7 Nm, auch in den hier durchgeführten Versuchen der Fall gewesen wäre.

Der höchste Zellspannungsverlauf konnte anhand der Ergebnisse mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat bei den MEA's der Firma BASF beobachtet werden. Daher werden die Variation der Anoden- und Kathoden-Stöchiometrie und der CO-Konzentrationen im Folgenden beispielhaft nur für die MEA B4 dargestellt.

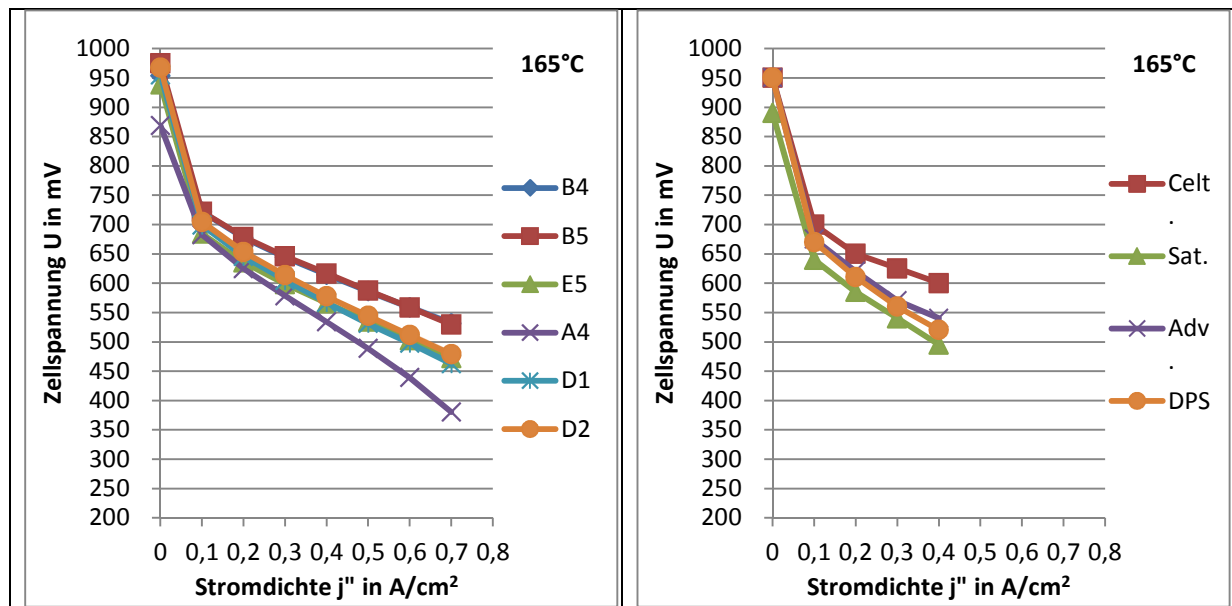


Abbildung 3-16 links Referenzkennlinie zu den ZBT-Versuchen mit einer Stöchiometrie von $\lambda_{H_2} = 1,35$ und $\lambda_{Luft} = 2,5$ (Zelltemperatur 165°C) / Kennlinie der am ZBT durchgeführten Versuche

Zur Bestimmung des Einflusses einer veränderten Anodenstöchiometrie auf die Zellspannung wurde synthetisches Reformat in der Zusammensetzung des Auslegungspunktes mit 74 Vol.-% H_2 , 24 Vol.-% CO_2 und 2 Vol.-% CO bei einer Zelltemperatur von 180°C über die Zelle geleitet. Es wurden die Zellspannungskennlinien durch die Variation der Anoden-Stöchiometrie zwischen 1,1 und 2 sowie der Variation der Stromdichte zwischen 0 und 0,6 gemessen. Abbildung 3-17 zeigt die Spannungsdifferenz zwischen der Kennlinie der Stöchiometrie von 1,1 und den der anderen Stöchiometrie-Werte. Der Zustand im Auslegungspunkt ist mit einem Kreis eingezeichnet. Die Kathodenstöchiometrie betrug 2,1.

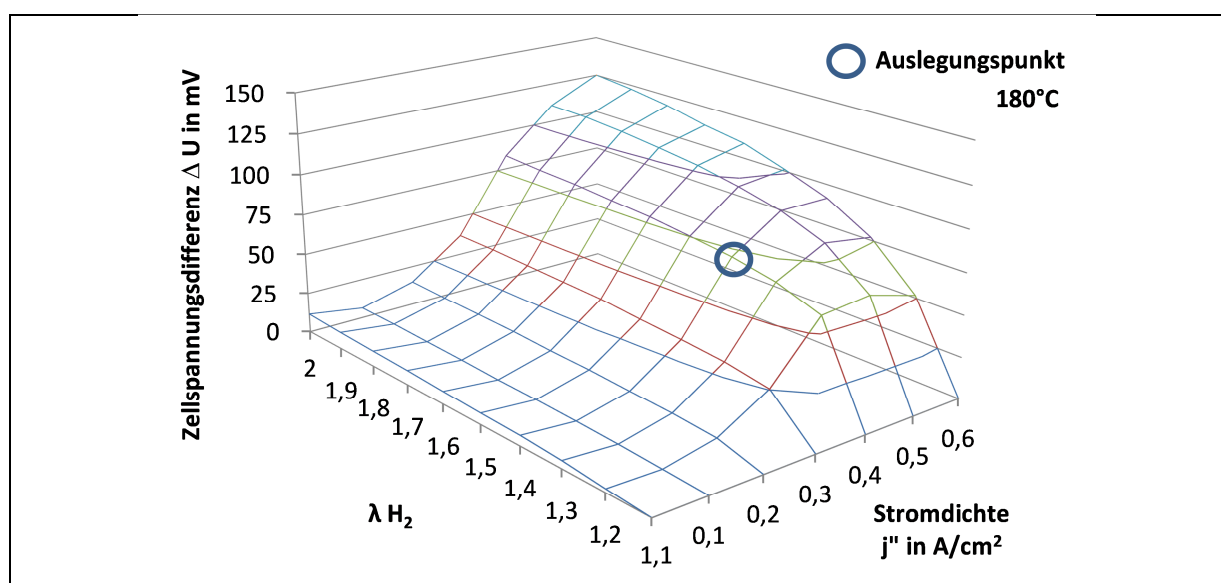


Abbildung 3-17 Zellspannungsdifferenz gebildet aus der Spannung der Anodenstöchiometrie-kennlinie mit $\lambda_{H_2} = 1,1$ und einer Stöchiometrievariation von $\lambda_{H_2} = 1,1$ bis 2

Aus der Abbildung wird deutlich, dass, ausgehend vom Auslegungspunkt, die Veränderung der Anodenstöchiometrie bei einer Stromdichte von 0,4 bis zu einem λ_{H_2} von 1,2 keinen starken Abfall der Zellspannung verursacht. Auch die Erhöhung der Stöchiometrie wirkt sich nicht wesentlich auf die Spannung aus. Daher kann festgestellt werden, dass die Zelle in einem weiten Bereich um den Auslegungspunkt, auch bei durch Störungen im Reformier ausgelösten Änderungen des Volumenstroms, stabil betrieben werden kann. Für den Systembetrieb bedeutet dies, dass Anodenstöchiometrie-Werte unter 1,2 zu vermeiden sind und größere Stöchiometrien unproblematisch sind.

Abbildung 3-18 zeigt die Zellspannungsdifferenzen bei gleicher Gaszusammensetzung und Zelltemperatur sowie einer Anodenstöchiometrie von 1,4 für die Variation der Kathodenstöchiometrie. Es ist deutlich, dass sich über den Variationsbereich die Zellspannung um nicht mehr als 22 mV ändert. Für den Systembetrieb ist eine solche Spannungsänderung nicht wesentlich, so dass die Kathodenstöchiometrie im betrachteten Bereich frei gewählt werden kann. Einschränkungen ergeben sich damit nur durch die Betriebsgrenzen des Systems.

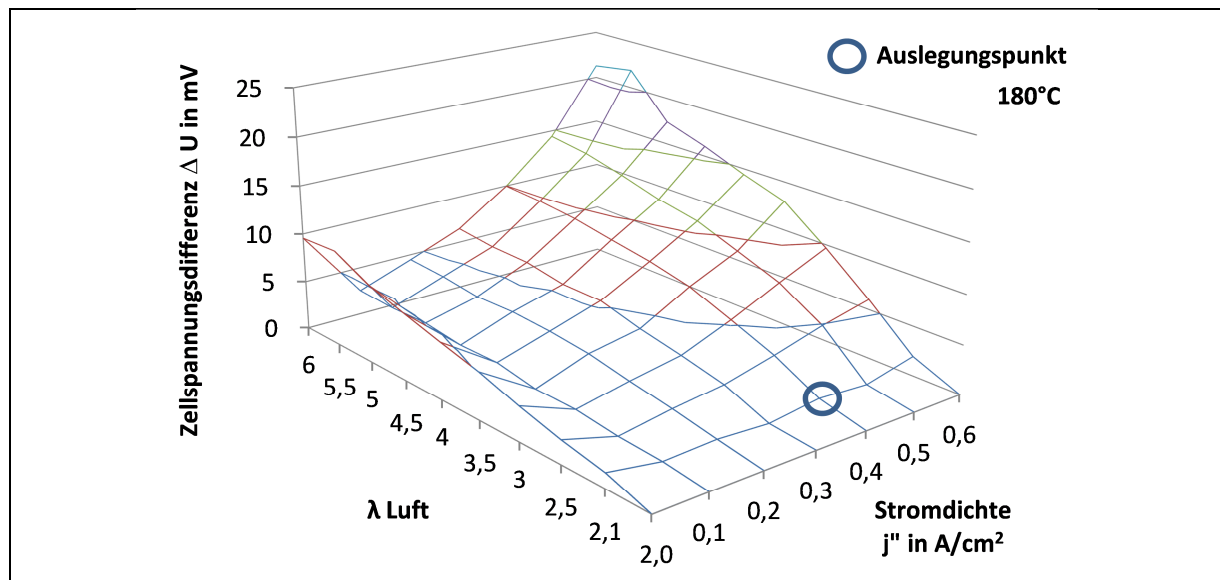


Abbildung 3-18 Zellspannungsdifferenz gebildet aus der Spannung der Kathodenstöchiometrie-Kennlinie mit $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ und einer Stöchiometrievariation von $\lambda_{\text{Luft}} = 2$ bis 6

Die Abbildung 3-19, Abbildung 3-20 und Abbildung 3-21 zeigen die Zellspannungsdifferenzen zwischen der Kennlinie mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat mit unterschiedlichen CO-Gehalten für die Temperaturen von 160°C, 170°C und 180°C. Die Anoden- und Kathodenstöchiometrie betragen $\lambda_{\text{H}_2} = 1,4$ und $\lambda_{\text{Luft}} = 2,1$. Die Kennlinienfelder wurden durch die Variation des CO-Gehaltes zwischen 1 Vol.-% und 5 Vol.-% sowie der Stromdichte zwischen $i''=0$ und $i''=0,6$ A/cm² gebildet.

Der Einfluss des synthetischen Reformats, insbesondere des Kohlenmonoxids, auf die Zellspannung ist schon bei Temperaturen von 180°C deutlich zu erkennen. In Abbildung 3-19 ist bei geringen Stromdichten auch bei hohen CO-Konzentrationen zunächst nur ein geringer Abfall der Zellspannung bis zu einem Wert von 50 mV festzustellen. Der in der Abbildung durch einen Kreis markierte Auslegungspunkt befindet

det sich innerhalb dieses Bereichs. Mit weiter steigender Stromdichte ist ein exponentieller Rückgang der Zellspannung festzustellen. Dieser Effekt setzt bei höheren CO-Gehalten früher ein und ist ausgeprägter. Der maximale Spannungsrückgang im untersuchten Bereich liegt bei 200mV. Durch die Absenkung der Temperatur auf 170°C und 160°C verschiebt sich der Bereich des exponentiellen Zellspannungsabfalls zu niedrigeren Stromdichten. Der maximale Spannungsabfall im untersuchten Bereich hat sich auf 300mV erhöht. Auch der Spannungsabfall im Auslegungspunkt hat sich auf 100mV verdoppelt.

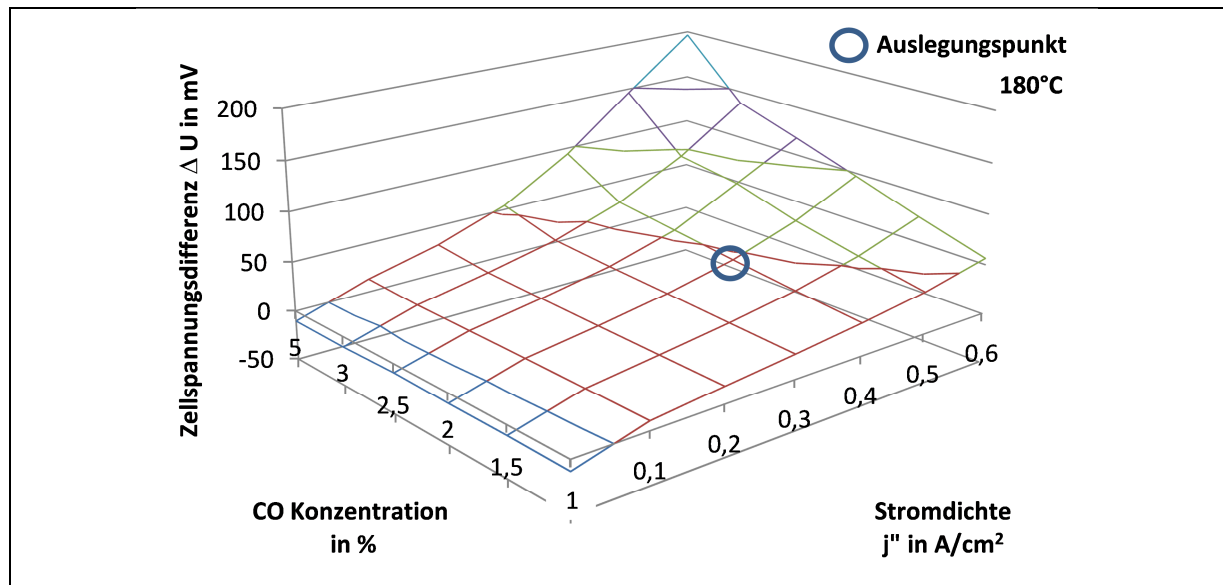


Abbildung 3-19 Zellspannungsdifferenz zwischen der Kennlinie mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat mit unterschiedlichen CO-Gehalten bei 180°C

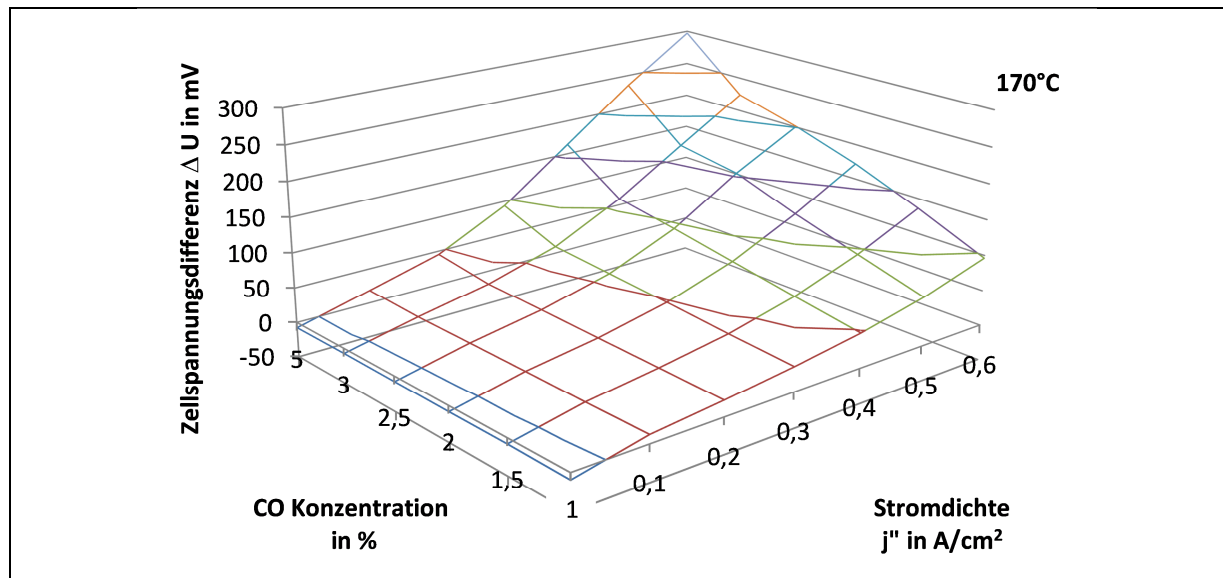


Abbildung 3-20 Zellspannungsdifferenz zwischen der Kennlinie mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat mit unterschiedlichen CO-Gehalten bei 170°C

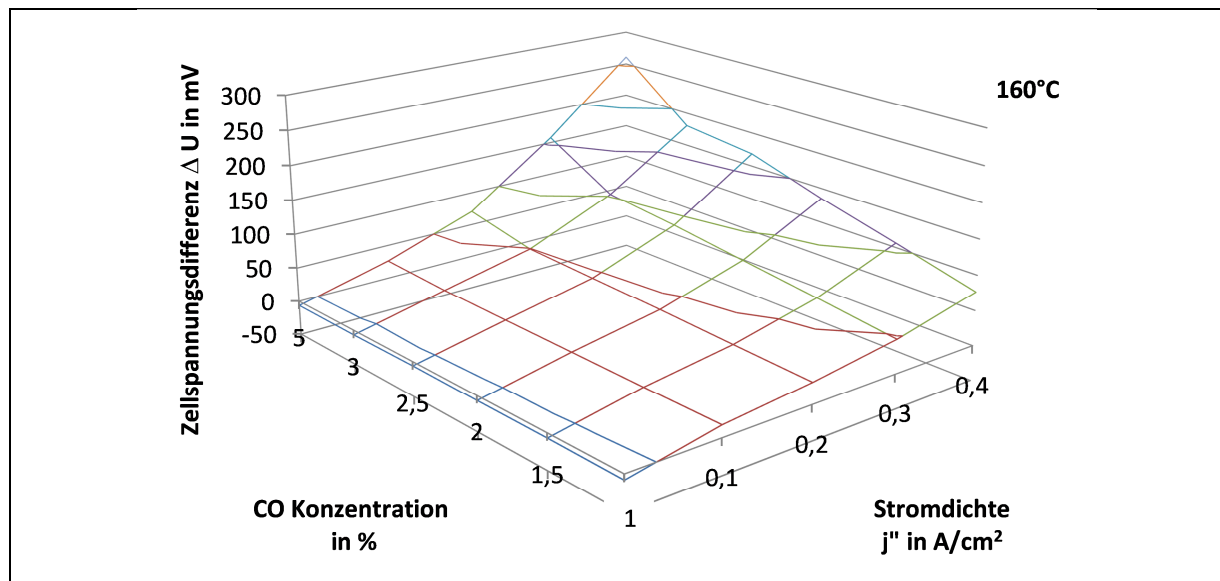


Abbildung 3-21 Zellspannungsdifferenz zwischen der Kennlinie mit reinem Wasserstoff und synthetischem Reformat mit unterschiedlichen CO-Gehalten bei 160°C

In Abbildung 3-21 ist zu erkennen, dass bei einer Temperatur von 160°C der negative Einfluss auf die Zellspannung eine stabile Spannungsmessung bei Stromdichten größer 0,4 A/cm² schon nicht mehr ermöglichte. Anhand der Ergebnisse kann der von Korsgaard et al. [KNR06] festgestellte negative Einfluss des CO-Gehalts auf die Zellspannung in Abhängigkeit von der Zelltemperatur bestätigt werden. Für den Systembetrieb sind daher eine Zelltemperatur von 180°C und eine CO-Konzentration kleiner 3 Vol.-% im Reformat anzustreben.

3.3.3 AP 3.3: Durchführung der Dauerläufe

Die Durchführung der Dauerläufe war Inhalt des AP 3.3. Dabei lag der Fokus auf Langzeiteffekten, die eine Abschätzung der Gesamtsystemlebensdauer, die Definition einer Mindestzellspannung sowie die Auswahl der am besten geeigneten MEA für den Betrieb mit Methanol-Reformat ermöglichen sollte. Entsprechend der Versuche des AP3.2 sollten auch hier die Erkenntnisse aus den Langzeitversuchen in die Definition der Betriebsgrenzen für den zukünftigen Systembetrieb und in die Untersuchungen mit Methanol-Reformat einfließen.

Aufgrund der guten Betriebseigenschaften wurden alle Zellen einem Dauerlauf in Form eines Start-Stopp-Zyklus unterzogen. Die durchgeführten 50 Zyklen entsprechen dabei einem erwarteten Systembetrieb von 300 Betriebsstunden, davon 125 Stunden unter Last. Abbildung 3-22 zeigt beispielhaft einen typischen Verlauf der Zellspannung, des Laststroms, der Zelltemperatur und der Kohlenmonoxid-Konzentration im Anodengas während des ersten Start-Stopp-Zyklus der MEA B4.

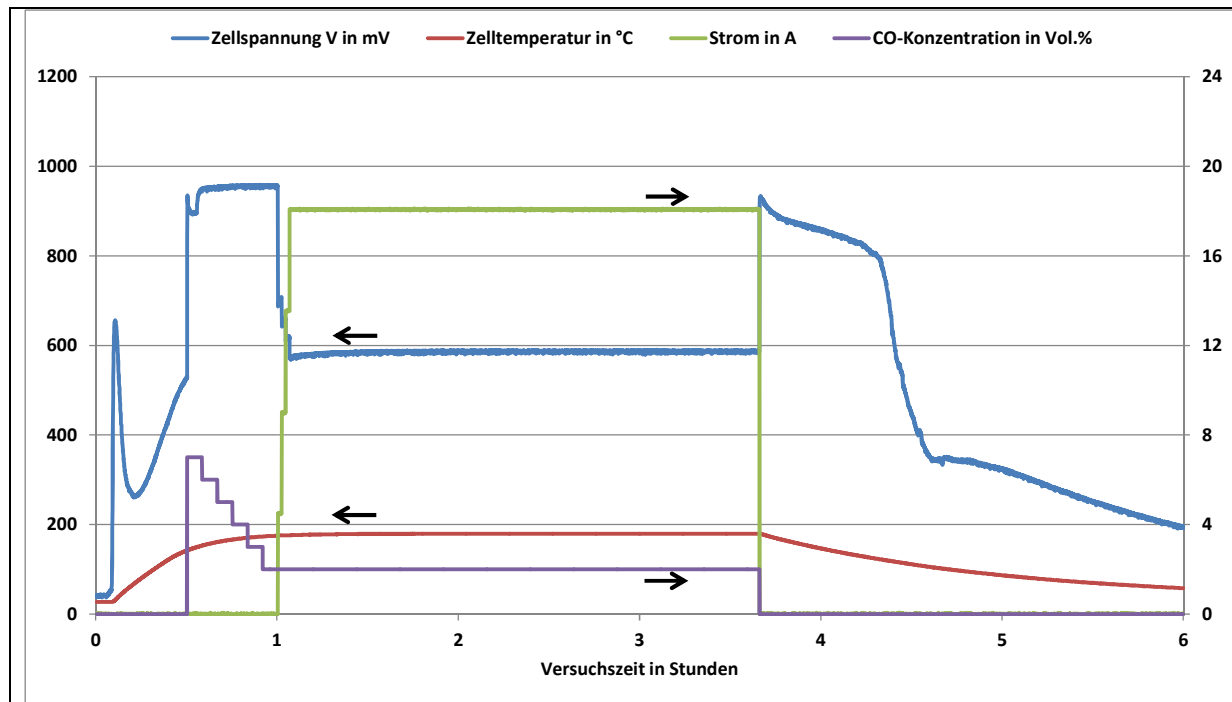


Abbildung 3-22 Erster Start-Stopp-Zyklus der MEA B4 mit einer aktiven Fläche von $45,15\text{cm}^2$ sowie einem λ_{H_2} von 1,4 und einem λ_{Luft} von 2,1

In der Abbildung sind die 30-minütige reine elektrische Aufheizphase und die 30-minütige Aufheizphase mit Gasdurchfluss zu erkennen. Der zweite Teil dieser Phase ist sehr gut am stufigen Rückgang der CO-Konzentration zu erkennen und am Sprung in der offenen Zellspannung. Der CO_2 -Gehalt des Gases wurde in diesem Schritt entsprechend erhöht. Auch wurde in dieser Zeit die Last nicht eingekoppelt. Der zweite Abschnitt des Zyklus ist, nach einer schnellen Erhöhung der Stromdichte auf $0,4\text{ A/cm}^2$, durch einen gleichmäßigen Spannungsverlauf geprägt. Die dritte Phase des Zyklus zeigt den Verlauf der Zellspannung nach der Abschaltung der Last als auch des Gasdurchflusses. Das in der Zelle verbliebene Reformat wurde entsprechend zu der geplanten Systemanwendung nicht aus der Zelle gespült. Nach Abschluss des 6-stündigen Zyklus war die Zelle auf nahezu Umgebungstemperatur abgekühlt, so dass ein neuer Zyklus gestartet wurde. Der im Hinblick auf die Degradation wichtige Temperaturbereich der Wasserkondensation wurde dadurch mit jedem Zyklus durchfahren. Es wurden 50 Zyklen durchfahren.

Abbildung 3-23 zeigt den Verlauf der durchschnittlichen Zellspannung jedes Zyklus im Lastpunkt bei einer Stromdichte von $i^*=0,4\text{ A/cm}^2$. Der Wert der Zellspannung wurde dazu über die gesamten 2,5 Stunden gemittelt. Deutlich zu erkennen ist die hohe Zellspannung der MEA B4 und der nahezu lineare Verlauf über den Versuchszeitraum. Die MEA E5 weist genauso wie die MEA D1 einen ähnlichen Verlauf wie die MEA B4 auf, jedoch auf einem etwas niedrigeren Spannungsniveau. Bei der MEA D1 war jedoch nach 16 Zyklen ein starker Spannungsabfall festzustellen. Ein weiterer Betrieb war danach nicht mehr möglich. Die MEA D2 zeigte über die Versuchszeit einen nicht-linearen Spannungsverlauf. Als Ursache konnten versuchsbedingte Störungen ausgeschlossen werden. Der Verlauf der Spannung der MEA A4 kann durch den nicht ausreichenden Anpressdruck erklärt werden. Ein Vergleich dieser MEA mit den anderen ist daher nicht uneingeschränkt möglich.

In Tabelle 3-1 ist die gemittelte Degradation der Zellspannung über die Anzahl der durchgeführten Versuche in mV angegeben. Die MEA B4 weist dabei den geringsten Zellspannungsabfall auf und die MEA D1 den höchsten. Diese starke Degradation kann aber mit der geringen Zyklenzahl dieser MEA erklärt werden. Der erhöhte Abfall der Zellspannung während der ersten Zyklen erfährt dadurch eine stärker Gewichtung im Vergleich zu dem der andern MEA's. Ein direkter Vergleich dieser MEA ist daher nur eingeschränkt möglich.

MEA	B4	E5	A4	D1	D2
Spannungsabfall pro Zyklus in mV	1,14	1,29	1,84	2,57	1,97
Zyklenzahl	50	50	50	16	50

Tabelle 3-2 Zellspannungsabfall pro Start-Stop-Zyklus über 50 Zyklen gemittelt

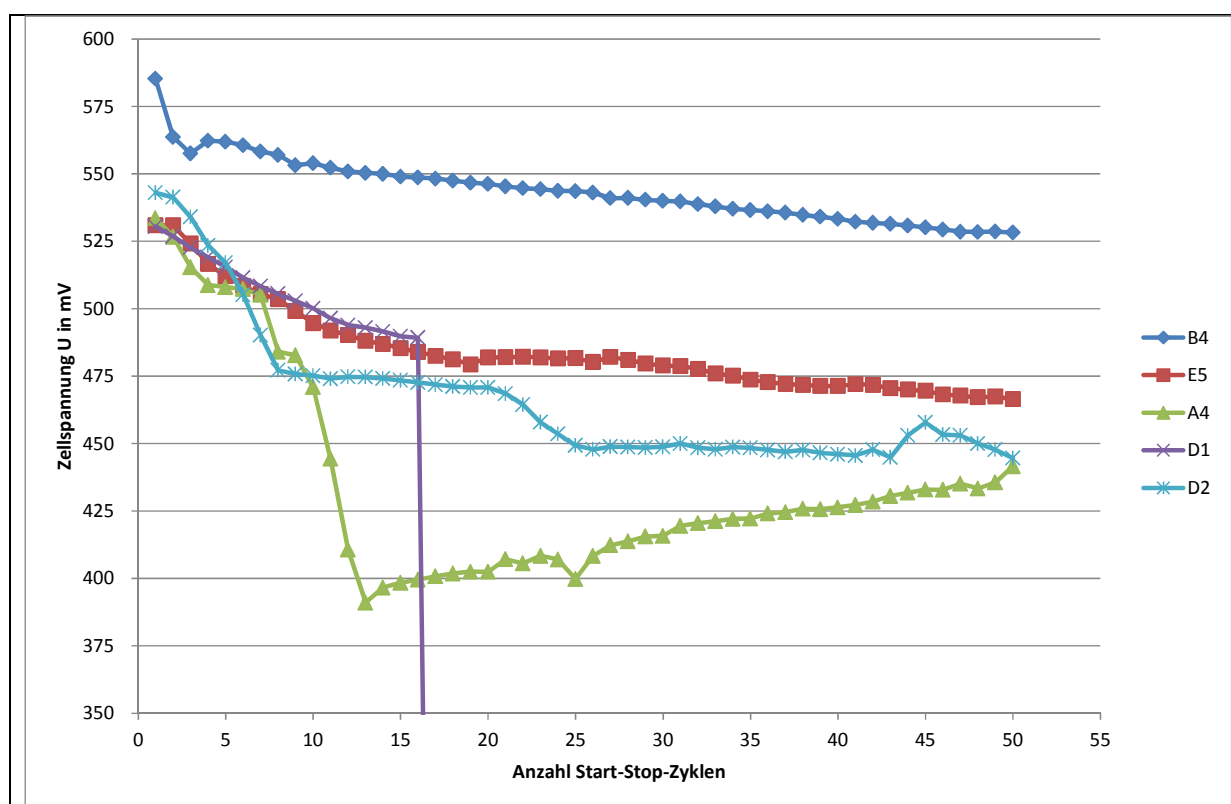


Abbildung 3-23 Zellspannungsverlauf der MEA's über die durchgeführten Start-Stop-Zyklen (Stromdichte $i''=0,4 \text{ A/cm}^2$)

Die MEA's der Firma BASF wiesen anhand der Ergebnisse des Screenings und der Zyklentests die beste Eignung für die Untersuchung mit dem gekoppelten Reformer auf. Hauptpunkte waren die geringste Degradation im Zyklusbetrieb und die hohen CO-Toleranzen. Beide Eigenschaften ermöglichen einen verlängerten Systembetrieb und können dazu beitragen, die Austauschfrequenzen des Systems zu reduzieren. Die zu erwartende elektrische Leistung lag aufgrund der unterschiedlich großen aktiven Flächen zwar nur unwesentlich höher als bei den anderen MEA's, jedoch wird diese, bedingt durch die kleinere aktive Fläche, mit einem geringeren Katalysatoreinsatz erzielt. Vor dem Hintergrund, den Katalysatoreinsatz pro erzeugter Leistungsein-

heit zu minimieren, kann durch den Einsatz dieses MEA-Typs der Gesamtverbrauch an Edelmetallkatalysatoren gesenkt werden.

3.4 Arbeitspaket 4: Untersuchungen mit realem Reformat

3.4.1 AP 4.1: Experimentelle Ermittlung Betriebsfeld Reformer

Der Reformer wurde erfolgreich am Prüfstand in Betrieb genommen. Zunächst erfolgte die elektrische Vorwärmung des Reaktors auf eine Brenneraustrittstemperatur von $\vartheta_{\text{Brenner,aus}} = 100 \text{ °C}$ durch Dosierung eines Luftstroms auf die katalytischen Brenner. Im Anschluss wurde die katalytische Verbrennung durch Dosierung eines Gasgemischs aus H_2 , N_2 und Luft auf Basis des simulierten Brennstoffzellenabgases durchgeführt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Vorwärmung am Prüfstand aus Sicherheitsgründen sehr langsam erfolgte. Im späteren Systembetrieb, in welchem die Vorwärmung durch die katalytische Verbrennung von Methanol realisiert werden soll, ist eine deutlich schnellere Aufheizung zu erwarten.

Nach Erreichen einer Brenneraustrittstemperatur von $\vartheta_{\text{Brenner,aus}} = 300 \text{ °C}$ wurde der Reformerstart mit einer Leistung von $P_{\text{th,Refo}} = 200 \text{ W}$ eingeleitet. Das simulierte Brennstoffzellenabgas wurde als Brenngas vor Eintritt in Verdampferbrenner und Reformerbrenner auf eine Temperatur von $\vartheta_{\text{Brenngas,ein}} = 190 \text{ °C}$ vorgewärmt, was im späteren System der maximal zulässigen Brennstoffzellenaustrittstemperatur entspricht. Unmittelbar nach dem Reformerstart wurde eine Messung der trockenen Reformatzusammensetzung an einer Gasentnahmestelle hinter dem Reformer durchgeführt. Die trockene H_2 -Konzentration wurde mit Hilfe eines Wärmeleitfähigkeitsdetektors bestimmt, die trockenen Konzentrationen von CO und CO_2 mit Hilfe eines Non-Dispersion-Infrarot-Detektors, wobei eine Kondensation des Reformats nach Abkühlung auf 5 °C erfolgte. Bei einer konstanten Reformerleistung wurde nachfolgend eine Temperaturvariation durchgeführt (Abbildung 3-24).

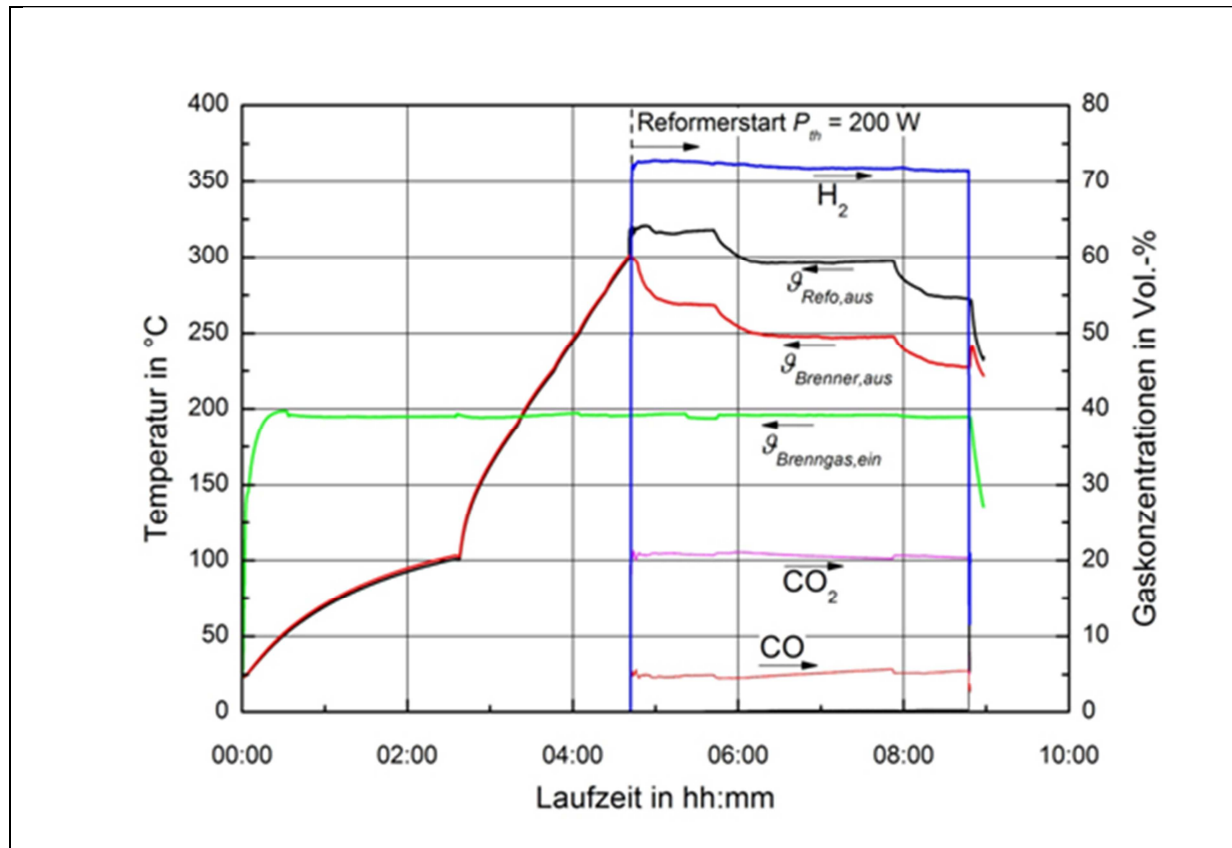


Abbildung 3-24 Reformerstart bei $P_{th} = 200 \text{ W}$ und $SCR = 2$, $GHSV = 8700 \text{ h}^{-1}$

Die Abbildung zeigt die gemessenen H_2 -, CO_2 - und CO -Konzentrationen bei einer Variation der Reformeraustrittstemperatur zwischen $\vartheta_{\text{Refo,aus}} = 320 \text{ °C}$ und $\vartheta_{\text{Refo,aus}} = 230 \text{ °C}$. Dabei wurde die Reduktion der Temperaturen an Brenner- und Reformerausstritt durch eine Reduktion des im Brenngasgemisch zugeführten H_2 -Gehalts erreicht. Für die dargestellten Betriebspunkte fiel auf, dass die Eduktströme der katalytischen Brenner gegenüber den berechneten Werten leicht erhöht werden mussten, um die Energie für die endothermen Prozesse in Verdampfer und Reformer bereitzustellen. Dies ist auf Wärmeverluste u.a. über die Endplatten zurückzuführen, so dass insbesondere die thermische Trennung von Verdampfer und Endplatte optimiert werden sollte.

Mit einem Messwert von etwa 5 Vol.-% lag die CO -Konzentration im trockenen Reformat oberhalb des berechneten Gleichgewichts für die eingestellte Reformeraustrittstemperatur $\vartheta_{\text{Refo,aus}}$, so dass davon ausgegangen werden muss, dass in der Reaktionszone des Reformers höhere Temperaturen vorlagen oder dass mit der eingestellten Reformerleistung keine ideale Durchströmung der katalytisch beschichteten Reformerkänäle erfolgte. Obwohl eine niedrigere Reformeraustrittstemperatur eine geringere CO -Konzentration grundsätzlich begünstigt, wurde während der Temperaturvariation nur eine geringe Veränderung der CO -Konzentration festgestellt. Für das gesamte dargestellte Betriebsfeld lag die trockene H_2 -Konzentration oberhalb von 70 Vol.-%. Im Hinblick auf eine niedrige CO -Konzentration wurde daher im Folgenden die Brennerausstrittstemperatur als Regelgröße minimiert.

3.4.2 AP 4.2: Definition Betriebspunkte

In den oben beschriebenen Untersuchungen wurde eine maximale Reformerleistung von 200 W eingestellt, was bei $SCR = 2$ einer Raumgeschwindigkeit von etwa $GHSV \approx 8700 \text{ h}^{-1}$ entspricht. Im Hinblick auf ein kompaktes Gesamtsystem ist eine möglichst hohe Raumgeschwindigkeit erstrebenswert. Daher wurde die Reformerleistung weiter erhöht auf eine Reformerleistung von 250 W (Raumgeschwindigkeit $GHSV \approx 10900 \text{ h}^{-1}$). Auf Basis der Untersuchungen mit synthetischem Reformat wurde eine CO-Konzentration von maximal 5 Vol.-% im trockenen Reformat des Methanol-Reformers als Bedingung für die Kopplung mit der Brennstoffzelle festgesetzt.

Als Referenz wurde ein weiterer Versuch bei einer Reformerleistung von $P_{th,Refo} = 250 \text{ W}$ inklusive Reformatmessung durchgeführt. Die Brenneraustrittstemperatur wurde weiter reduziert und auf einen Wert von $\vartheta_{Brenner,aus} = 210 \text{ °C}$ geregelt. Im Hinblick auf eine möglichst niedrige Brenneintrittstemperatur wurde das Brenngas für die katalytischen Brenner auf $\vartheta_{Brenngas,ein} = 160 \text{ °C}$ geregelt, was einer realistischen Temperatur des Brennstoffzellenabgases im zukünftigen Gesamtsystem entspricht. (Abbildung 3-25). In der Abbildung ist zusätzlich die Temperatur am Austritt des Wärmeübertragers $\vartheta_{WÜ,aus}$ dargestellt.

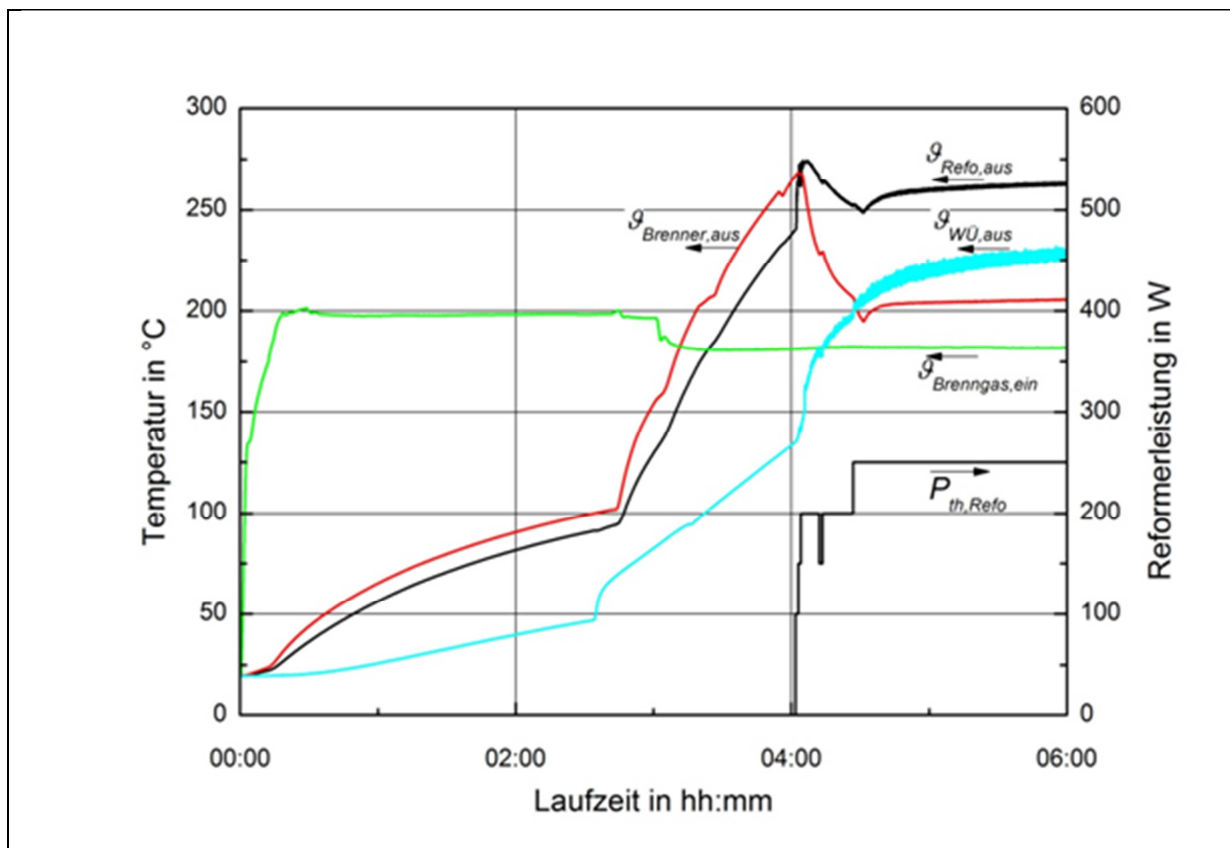


Abbildung 3-25 Referenzversuch bei $P_{th,Refo} = 250 \text{ W}$ für Kopplung mit Brennstoffzelle

Bei der Reformatmessung im Versuchsintervall zwischen 5 und 6 Betriebsstunden wurde eine H_2 -Konzentration deutlich über 70 Vol.-% im trockenen Reformat festgestellt. Es war ein leichter Anstieg der CO-Konzentration zu beobachten, der mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die im Messintervall noch leicht ansteigende Temperatur am Austritt des Wärmeübertragers zurückzuführen ist. Im gesamten Messintervall lag die

trockene CO-Konzentration aber unterhalb von 5 Vol.-% (Abbildung 3-26). Der dargestellte Versuch diente als Grundlage für die Kopplung mit der Brennstoffzelle.

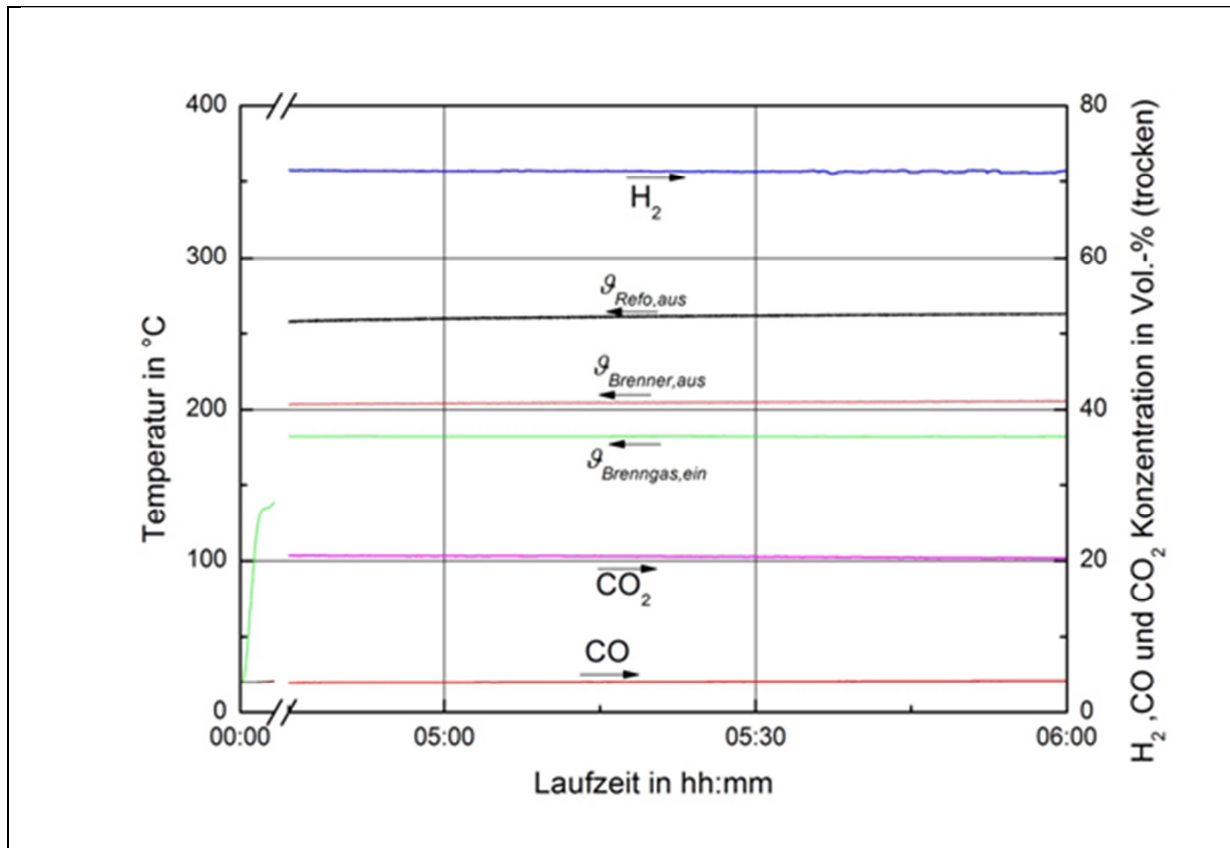


Abbildung 3-26 Reformatzusammensetzung im Referenzversuch bei $P_{th,Refo} = 250 \text{ W}$

3.4.3 AP 4.3: Durchführung der Dauerläufe, Zyklisierung mit voraussichtlichem Betriebsablauf

Auf Basis der vorangehenden Untersuchungen wurde die Kopplung des Reformers mit der Einzelzelle durchgeführt. Dazu wurde eine Reformerleistung von $P_{th,Refo} = 250 \text{ W}$ gemäß des in AP 4.2 definierten Betriebspunkts eingestellt. Die Brenneraustrittstemperatur lag bei der Kopplung zwischen $\vartheta_{Brenner,aus} = 210 \text{ °C}$ und $\vartheta_{Brenner,aus} = 215 \text{ °C}$. Das Brenngas für die katalytischen Brenner, also das simulierte Brennstoffzellenabgas des Gesamtsystems, wurde auf eine Temperatur von $\vartheta_{Brenngas,ein} = 160 \text{ °C}$ geregelt (Abbildung 3-27).

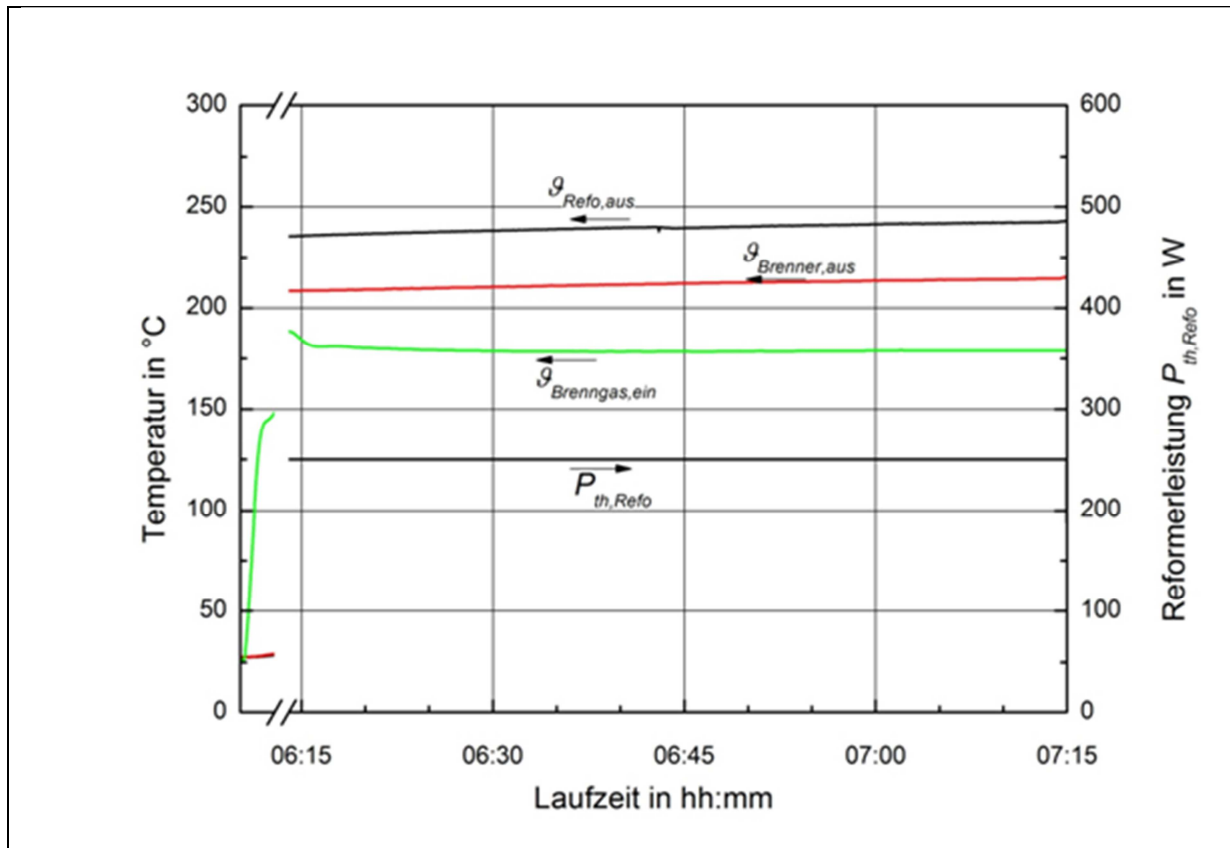


Abbildung 3-27 Reformertemperaturen und -leistung im gekoppelten Systembetrieb

Während der gesamten Aufheizung und dem Reformerstart wurde das Reformat über die Brennstoffzelle geleitet, um realistische Bedingungen für den Systembetrieb zu schaffen. Die Brennstoffzelle wurde während der gesamten Versuchszeit auf 180°C temperiert. Vor Einstellung einer Stromstärke über die elektronische Last wurde eine offene Zellspannung von $OCV_{\text{Reformat}} \approx 715 \text{ mV}$ gemessen. Bei einer Laufzeit von 06:15 wurde die Stromdichte i'' schrittweise auf $i'' = 0,4 \text{ A/cm}^2$ erhöht; die Schrittweite betrug $0,1 \text{ mA/cm}^2$. Bei einer Stromdichte von $i'' = 0,4 \text{ A/cm}^2$ stellte sich eine Zellspannung von $U_{\text{Zelle}} = 440 \text{ mV}$ ein. Eine weitere Erhöhung der Stromdichte erfolgte nicht, da eine Zellspannung unterhalb von $U_{\text{Zelle}} = 400 \text{ mV}$ als nicht zielführend erachtet wird. Für ein mögliches Zielsystem ist also ein schrittweises Erhöhen der Stromdichte auf $i'' = 0,4 \text{ A/cm}^2$ denkbar, was im dargestellten Betriebspunkt einer elektrischen Bruttoleistung von $P_{\text{el,Zelle}} \approx 8,8 \text{ W}$ entspricht. Mit einem Stack aus 30 Einzelzellen ließe sich also eine Brutto-Systemleistung von $P_{\text{el,Stack}} \approx 265 \text{ W}$ erzielen. Der Aufbau eines Gesamtsystems mit einem HT-PEM-Brennstoffzellen-Stack mit der genannten Systemleistung ist Gegenstand des geplanten Folgeprojekts.

Bei der Durchführung weiterer Start-Stopp-Zyklen fielen Zustände kurzzeitiger Unterversorgung der MEA mit Wasserstoff auf, die sich durch kurzzeitige Einbrüche in der Zellspannung darstellten. Es wird davon ausgegangen, dass für diese kurzzeitige Unterversorgung die nicht optimale Einstellung/Steuerung der Dosierpumpe verantwortlich ist. Die Optimierung der Dosierungselemente soll im Rahmen einer geplanten Reformeroptimierung erfolgen.

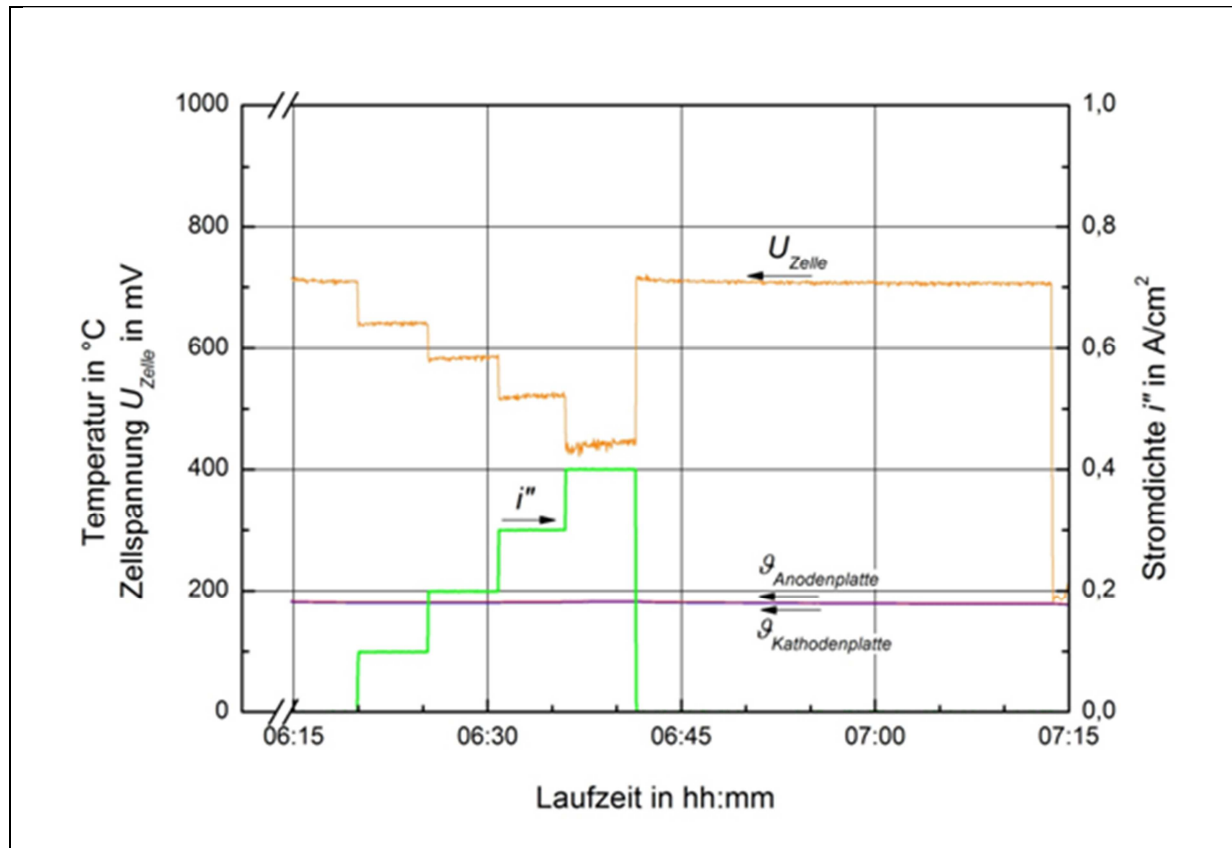


Abbildung 3-28 Leistungsvariation der Brennstoffzelle im gekoppelten Systembetrieb

Insgesamt wurden 3 Start-Stopp-Zyklen des Reformers im gekoppelten Betrieb mit der Brennstoffzelle durchgeführt. Aufgrund der vergleichsweise hohen CO-Konzentration im Reformat erfolgte jedoch kein Langzeitbetrieb des gekoppelten Systems. Die Reduktion der CO-Konzentration im Reformat durch ein verbessertes Wärmemanagement im Reformer und gegebenenfalls durch Integration einer Shift-Stufe sind zentrale Aufgaben des geplanten Folgeprojekts.

Um zu prüfen, ob sich während des Reformerbetriebs oder den Standzeiten zwischen den Versuchstagen eine dauerhafte Schädigung der MEA einstellte, wurde im Anschluss an den gekoppelten Betrieb eine Referenzkennlinie mit synthetischem Reformat aufgenommen. Dazu wurde die Zelle mit dem synthetischen Gasgemisch des Auslegungsbetriebspunktes aus 74 Vol.-% H₂ und 24 Vol.-% CO₂ und 2 Vol.-% beaufschlagt und die Stromdichte schrittweise zwischen $i''=0$ und $i''=0,6$ A/cm² variiert. Nach der Entlastung der Zelle für etwa 20 Minuten wurde eine erneute schrittweise Erhöhung der Stromdichte vorgenommen und die Zelle dabei mit reinem Wasserstoff durchströmt. Die Stöchiometrie der Gasströme betrug in beiden Fällen $\lambda_{\text{H}_2} = 1,4$ und $\lambda_{\text{Luft}} = 2,1$ (Abbildung 3-29).

Vor der Belastung der Zelle stellte sich eine offene Zellspannung von über 900 mV ein; nach Aufnahme der ersten Referenzkurve durch schrittweise Stromerhöhung lag bei einer Stromdichte von $i'' = 0,6$ A/cm² die Zellspannung bei $U_{\text{Zelle}} = 445$ mV. Bei der Aufnahme der zweiten Referenzkurve wurde eine Erhöhung der Zellspannungen beobachtet.

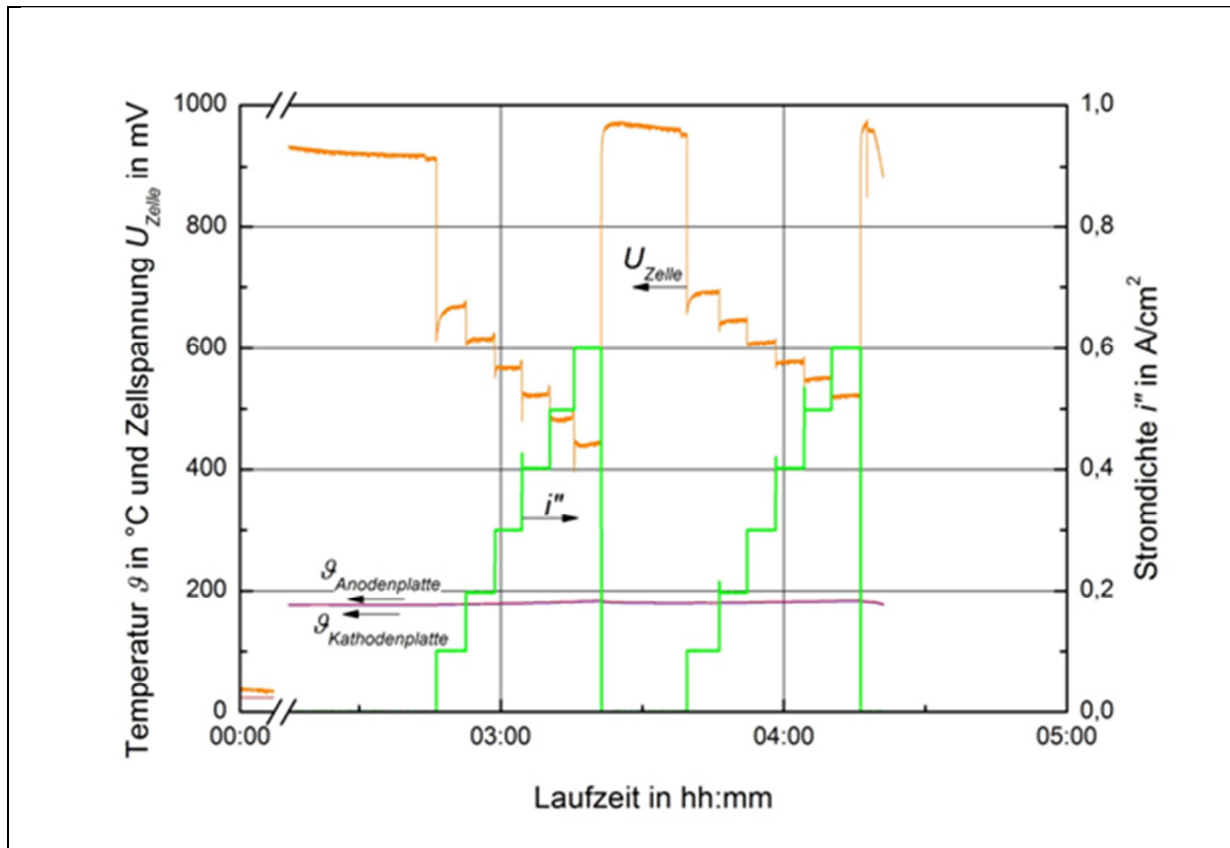


Abbildung 3-29 Referenzversuch nach dem gekoppelten Systembetrieb

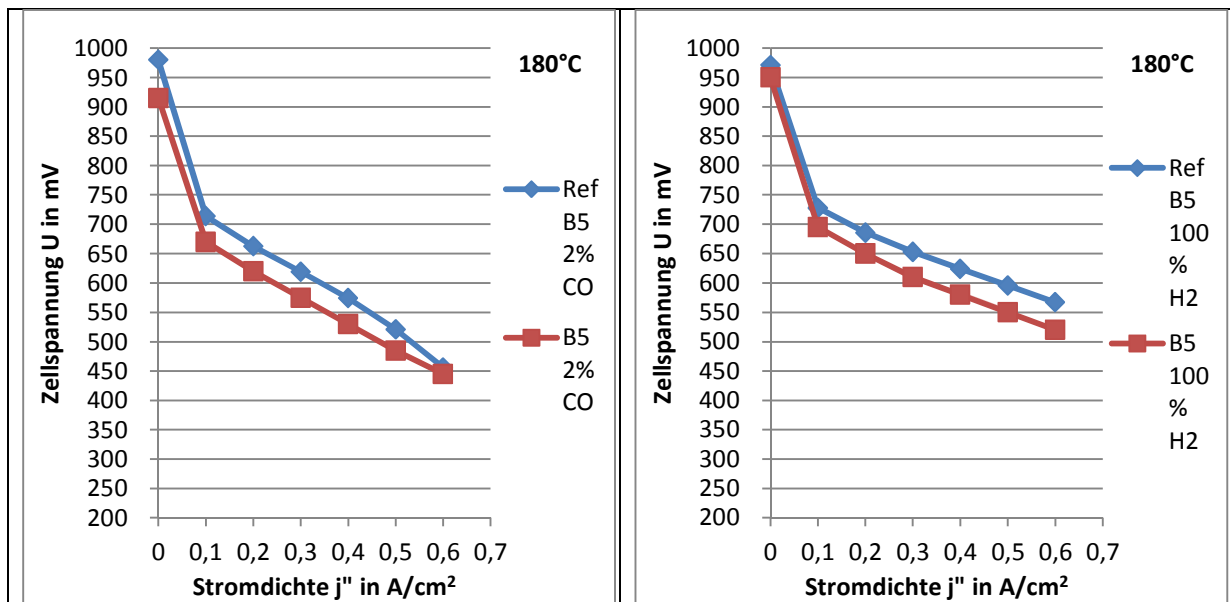


Abbildung 3-30 Referenzkennlinien vor und nach der Beaufschlagung mit Methanol-Reformat mit $\lambda_{H_2} = 1,4$ und $\lambda_{Luft} = 2,1$. Links synthetisches Reformat / Rechts mit reinem Wasserstoff

Die im Referenzversuch aufgenommenen Strom-Spannungs-Kennlinien lassen sich mit der Kennlinie bei der Inbetriebnahme der Zelle (Begin-Of-Life) sowie mit der Kennlinie im Reformatbetrieb vergleichen; das Ergebnis ist in der Abbildung 3-30

dargestellt. Die ermittelten Zellspannungspunkte wurden dazu aus den Mittelwerten der letzten 60 Sekunden jedes Intervalls gebildet und auf 5 mV gerundet.

Anhand der Kennlinien wird deutlich, dass auch nur ein kurzzeitiger Betrieb mit Methanol-Reformat eine erkennbare Degradation der Zelle verursacht. In den durchgeführten Versuchen liegt die Ursache der Degradation primär an der hohen CO-Konzentration im Methanol-Betrieb. Die gemessene Konzentration lag aufgrund des noch nicht optimierten Refomerbetriebs oberhalb der Konzentrationen, die im Versuchsbetrieb mit synthetischem Reformat untersucht wurden. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass bei der untersuchten MEA trotz hoher CO-Konzentrationen im Reformat ein Systembetrieb möglich war.

Durch weitere Untersuchungen mit reinem Wasserstoff konnte ein Anstieg der Zellspannung festgestellt werden, was auf einen Regenerationseffekt hindeutet. Anhand dieser Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass die Degradation der Zelle primär durch die Blockade der aktiven Zentren des Katalysators durch das Kohlenmonoxid verursacht wird. Eine Regeneration durch einen Betrieb mit reinem Wasserstoff scheint daher möglich.

3.5 Maßnahmen zur Veröffentlichung der Vorhabensergebnisse

Der Projektfortschritt und erste Entwicklungsergebnisse wurden auf dem 7. Ölwärme-Kolloquium am 26. – 27. September 2012 in Aachen und auf dem 6. Workshop „Brennstoffzellen-Allianz“ 2013, der am 23. und 24. April 2013 im Zentrum für Brennstoffzellen Technik (ZBT) in Duisburg stattfand präsentiert. Die vorgestellten Ergebnisse sind am ZBT dauerhaft in Form eines Posters ausgestellt und werden zukünftig auf der Internetseite des ZBT als Download verfügbar sein. Weitere Präsentationen der Ergebnisse erfolgen auf dem 4th European PEFC & H2 Forum am 02. – 05. Juli 2013 in Luzern, Schweiz, sowie bei dem HYCELTEC – IV Iberian Symposium on Hydrogen, Fuel Cells and advanced Batteries am 26. – 28. Juni 2013 in Estoril, Portugal. Darüber hinaus ist es geplant, die Ergebnisse in Form einer Dissertation zu veröffentlichen.

4 Fazit

Das in diesem Projekt durchgeführte Screening kommerzieller MEA's mit synthetischem Reformat und mit Reformat aus einem gekoppelten Methanol-Dampf-Reformer konnte erfolgreich durchgeführt werden. Auch konnte der Einfluss unterschiedlicher Gaszusammensetzungen, der Temperatur und der einer veränderten Stöchiometrie auf die Zellspannung bestimmt werden. Durch diese Untersuchung konnte die am besten geeignete MEA mit der höchsten elektrischen Leistung bei minimalem Katalysatoreinsatz identifiziert werden. Die erzielten Betriebszeiten von 300 Stunden je MEA, davon 125 Stunden unter Last, nach 50 Start-Stopp-Zyklen sind trotz Schwierigkeiten bei der Bestimmung des optimalen Anpressdrucks als positiv zu werten.

Die ermittelte Einschränkung der Anodenstöchiometrie auf einen minimalen Wert von $\lambda_{H_2} = 1,2$ liegt in der zu erwartenden Größenordnung und stellt für den Systembetrieb kein Hindernis dar. Die Festlegung der Zelltemperatur auf 180°C liegt am oberen Ende des von den Herstellern angegebenen Bereichs woraus sich eine geringfügig erhöhte temperaturbedingte Degradation der Zelle ergeben kann. Dieser steht jedoch die, durch die zu erwartenden CO-Konzentrationen, wesentlich stärkere Degradation bei niedrigeren Temperaturen entgegen. Daher stellt auch dieser Punkt für einen Systembetrieb kein Hemmnis dar.

Die Ergebnisse der Versuche mit synthetischem Reformat konnten nicht vollständig durch Versuche mit Methanol-Reformat verifiziert werden. Die Ursache lag in der erhöhten CO-Konzentration des Methanol-Reformats. Es konnte aber gezeigt werden, dass die durch die Zelle dauerhaft verträgliche CO-Konzentration von 3 Vol.-% (trocken) im Auslegungspunkt nicht erheblich von den tatsächlich ermittelten Werten des Methanol-Reformats abweicht.

Der gekoppelte Betrieb des Brenngaserzeugers, bestehend aus Verdampfer, Reformer und Wärmeübertrager, mit einer HT-PEM-Brennstoffzelle konnte erfolgreich dargestellt werden. Aufgrund einer gegenüber dem berechneten Gleichgewicht erhöhten CO-Konzentration im Reformat wurde allerdings kein Langzeitbetrieb durchgeführt. Ein potentieller Grund für die erhöhte CO-Konzentration ist die überhöhte Temperatur am Reformerkatalysator. Durch eine optimierte Dosierung der Luftmengen, auf der Brennerseite, besteht die Möglichkeit die lokalen Temperaturspitzen abzusenken.

Im Hinblick auf den Systembetrieb ist zu prüfen, ob sich durch ein optimiertes Wärmemanagement die CO-Konzentration im Reformat auch bei erhöhten Raumgeschwindigkeiten reduzieren lässt. Gegebenenfalls muss die Integration einer Shift-Stufe hinter dem Reformer erfolgen, was im aktuellen Aufbau des Brenngaserzeugers durch entsprechende Beschichtung ausgewählter Bleche möglich ist, ohne eine Änderung der Geometrie herbeizuführen.

Grundsätzliche Erkenntnis aus den Kopplungsversuchen ist aber die Robustheit der ausgewählten HT-PEM-MEA gegenüber Reformat aus einem Methanol-Dampfreformer mit einer CO-Konzentration von etwa 5 Vol.-% (trocken). Die Regeneration der MEA im reinen Wasserstoffbetrieb deutet auf eine reversible teilweise Blockierung des Brennstoffzellenkatalysators durch CO hin. Nach erfolgreicher Reformeroptimierung in Bezug auf eine Verringerung der CO-Konzentration erscheinen

damit der Aufbau eines Brennstoffzellenstapels mit der ausgewählten HT-PEM-MEA und der Betrieb eines langzeitstabilen Gesamtsystems als aussichtsreich. Die genannten Aspekte sollen im Rahmen eines geplanten Folgeprojekts behandelt werden.

5 Literaturverzeichnis

- Ban12 Bandlamudi, G.: *Insights into HT PEMFC R&D activities at ZBT*, International HT PEM Workshop, Duisburg, 2012
- Bas07 BASF: *Assembly instruction for BASF Fuel Cell High Temperature Celtec-P Series MEA*, Frankfurt 2007
- CM98 Cybulski, A. und Moulijn, J. A.: *Structured catalysts and reactors*, Marcel Dekker Inc., New York, 1998
- KRN06 Korsgaard, A. ; Refshauge, R. ; Nielsen, M. ; Bang, M. ; Kær, S.: *Experimental characterization and modeling of commercial polybenzimidazole-based MEA performance*, Journal of Power Sources 162 (2006) 239–245
- Wic10 Wichmann, D.: *Untersuchungen zur Entwicklung eines Mikrobrennstoffzellensystems basierend auf der Dampfpreformierung von Methanol und einer HT-PEM Brennstoffzelle*, Dissertation RWTH Aachen, 2010

A. Anhang

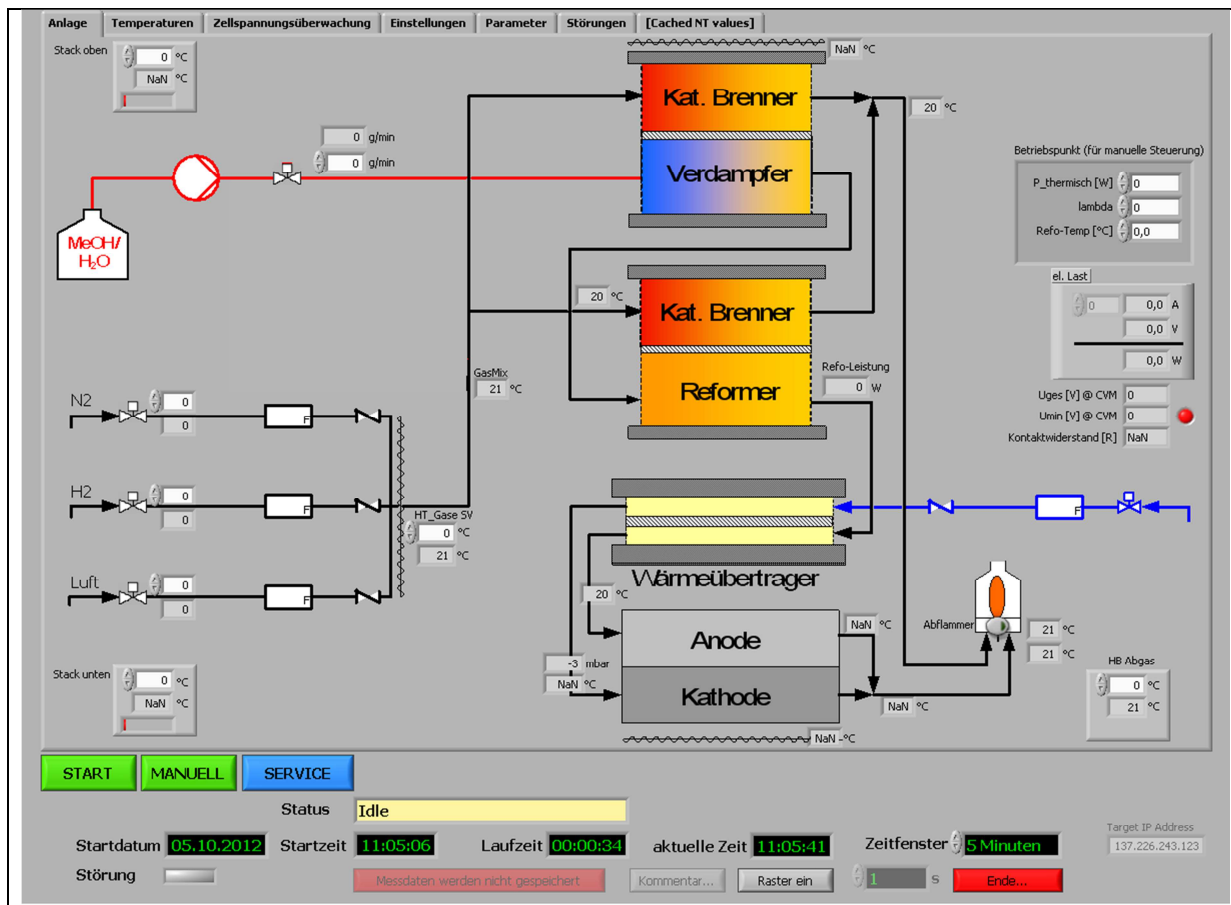


Abbildung A-1 Oberfläche des Reformersprüfstands

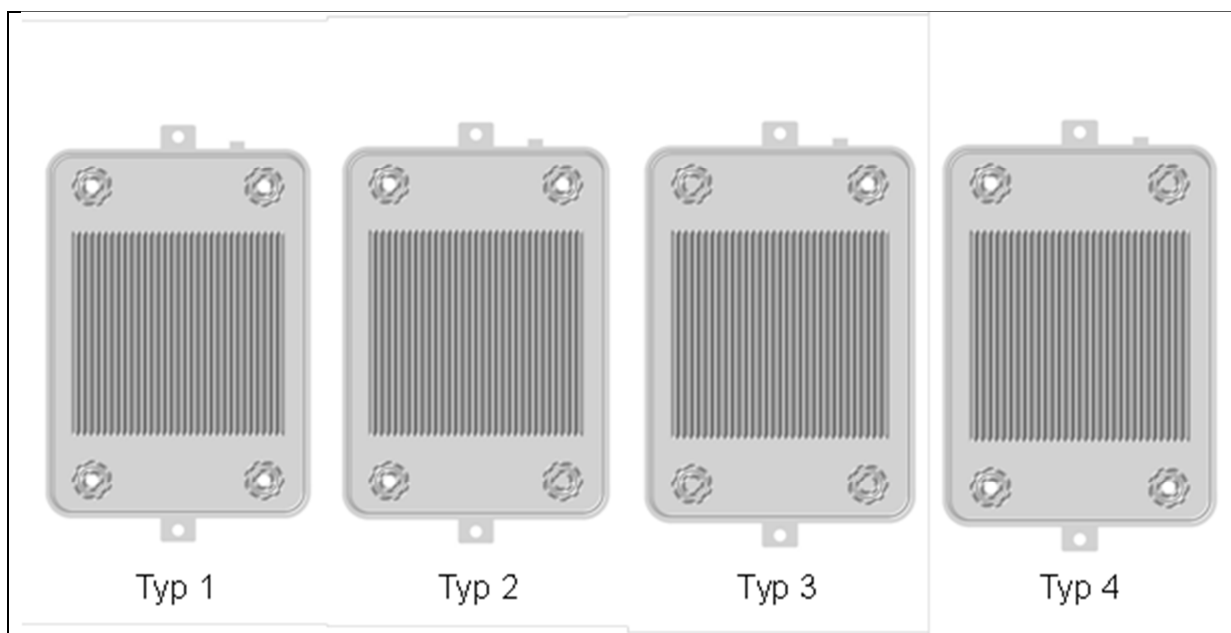


Abbildung A-2 Blechtypen Reformierbleche

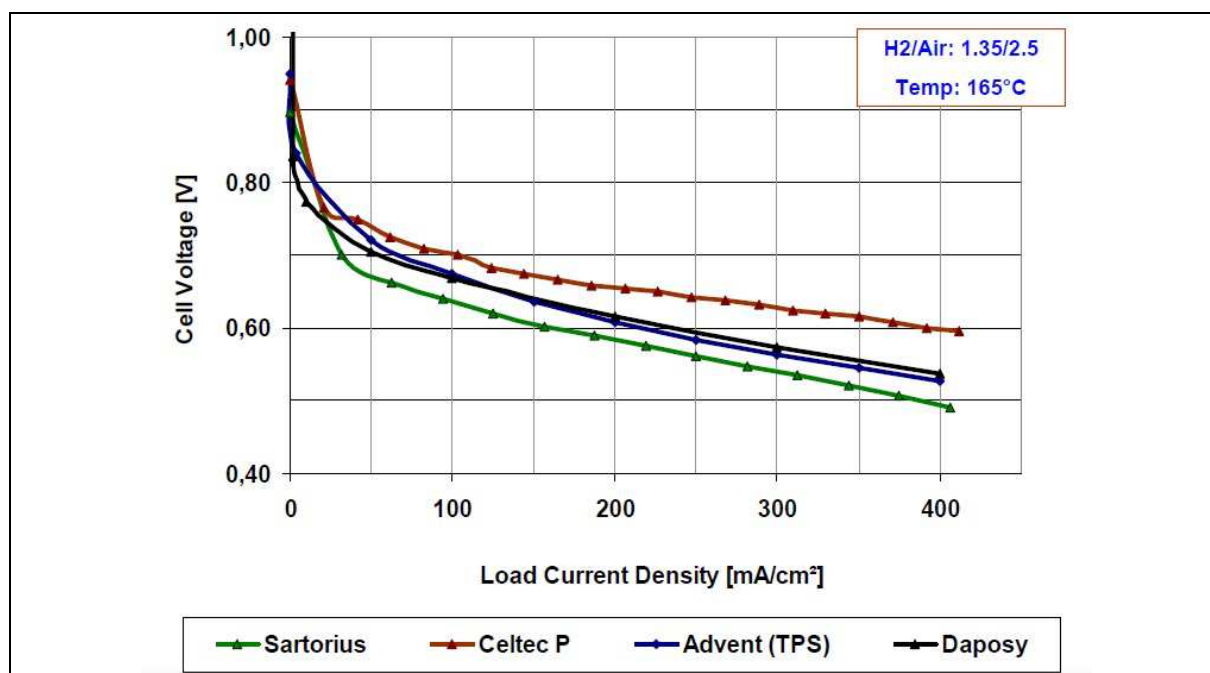


Abbildung A-3 Zellspannungsverlauf der ZBT Kennlinie [Ban12]