AIXcellSYS GmbH

Entwicklung eines Brennstoffzellensystems mit einem HT-PEM Stack und einem Methanol-Dampf-Reformer

Abschlussbericht über ein Forschungsprojekt,
gefördert unter dem Az.: 31168 von der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

von

Andreas Klinkenberg, Sascha Jacobs, Sabine Lucka, AIXcellSYS

Philip Engelhardt, Sven Wenzel, OWI

Herzogenrath, Mai 2016

06/02

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt

Az	31168	Referat	24 / 0	Fördersumme	290.000 €

Antragstitel	**Entwicklung eines Brennstoffzellensystems mit einem HT-PEM Stack und einem Methanol-Dampf-Reformer**
Stichworte	HT-PEM, MEA, Brennstoffzellen, Reformat, Reformer, Methanol

Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)
30 Monate	**01.09.2013**	**29.02.2016**	**1**

Zwischenberichte

Bewilligungsempfänger	AixCellSys GmbH Technologiepark Bauabschnitt II Kaiserstr. 100 52134 Herzogenrath	Tel 02407 / 568278-1 Fax 02407 / 568278-9 Projektleitung Sabine Lucka Bearbeiter S. Jacobs/ A. Klinkenberg
Kooperationspartner	OWI Oel-Waerme-Institut GmbH Technologiepark Bauabschnitt II Kaiserstr. 100 52134 Herzogenrath	

Zielsetzung und Anlass des Vorhabens

Inhalt der in diesem Vorhaben geplanten Aktivitäten ist die Entwicklung eines kompakten, leistungsstarken und reformattauglichen Brennstoffzellenstapels des Typs HT-PEM (High Temperature Polymer Electrolyte Membrane) mit einer elektrischen Leistung von 250W. Dieser soll gekoppelt mit einem Methanol-Dampfreformer als System betrieben werden. Anwendungen für das System sind stationäre Inselösungen, die einen Nischenmarkt darstellen und so eine gute Chance für einen erfolgreichen Markteintritt bieten. Durch den Einsatz dieser Technologie in Kombination mit dem Brennstoff Methanol kann eine umweltfreundliche Alternative zu tragbaren motorischen Stromgeneratoren auf Basis von Diesel oder Benzin geschaffen werden. Anlass des Vorhabens ist, dass die in diesem Projekt angestrebte Anwendung zurzeit weder in der Entwicklung noch auf dem Markt als Produkt verfügbar ist.
Die geplanten Arbeitsschritte beinhalten die Optimierung des Reformerbtriebs in Bezug auf die erzeugten Kohlenmonoxid-Konzentrationen, das Umsatzverhalten und die sich durch die Skalierung ergebenden Temperaturverteilungen im Reformer. Weiterhin ist für den Brennstoffzellen Stack ein geeignetes Bipolarplatten Konzept zu entwickeln. Darin ist die Strömungsführung des Anoden und Kathodengases an die Erfordernisse des Systembetriebes anzupassen. Die Zielsetzung eines luftgekühlten Stacks ist bei der Entwicklung der Bi-polarplatte zu berücksichtigen sowie eine einfache Handhabung bei der Montage des Stacks. Um einen optimalen Betrieb des Stacks zu erreichen, sind Untersuchungen zum Anpressdruck vorgesehen. Darüber hinaus wird eine Systemsteuerung für einen gekoppelten Betrieb, von Reformer und Stack, entwickelt.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Zur Erreichung des Projektziels sind in diesem Projekt Arbeitsschritte geplant die in der Optimierung des im DBU-Projekt „Untersuchung zur Verträglichkeit von Methanol-Reformat und Schadgasen auf den Betrieb von HT-PEM MEA´s (Membrane Electrode Assembly) im Kurzzeit und Langzeit Betrieb“ untersuchten Methanol-Dampf-Reformers, dem Aufbau eines Brennstoffzellen Stacks mit Bi-polarplatten aus Graphit, der Entwicklung einer Steuerung für das Gesamtsystem, sowie dem gekoppelten Betrieb des Stacks mit dem Reformer bestehen. Die Arbeitsschritte sind in 5 Arbeitspakete (AP) aufgeteilt. Neben der Projektadministration in AP1 wird in AP2 der Reformer in Bezug auf die Kohlenmonoxid Konzentration und die Temperaturverteilung optimiert. In AP3 wird ein Brennstoffzellen Stack aus HT-PEM-Membranen und Bi-polarplatten aus Graphit als 10- und 20- Zeller aufgebaut. Der Schwerpunkt liegt auf der Entwicklung eines geeigneten Kühlkonzeptes sowie der optimalen Druckverteilung über den Stack. Die Entwicklung und Erprobung einer Gesamtsystemsteuerung sind Inhalt des AP4. Der Systembetrieb aus Reformer und Stack wird in AP5 anhand eines 10- Zellers und eines 20- Zellers nachgewiesen.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde ein mit industriell herstellbaren Blechplatten bestehender Reaktor für die Erzeugung von Brenngas dargestellt. Die kompakte Bauweise erlaubt eine effiziente Wärmeübertragung von der exothermen katalytischen Verbrennung des Abgases der Brennstoffzelle auf die unmittelbar angrenzende endotherme katalytische Dampfreformierung von Methanol und Wasser. Ein Betrieb bei Brennstoffleistungen zwischen 200 W und 1000 W erfolge über 70 Stunden im Einzelversuch und über 100 Stunden im Koppelbetrieb mit der Brennstoffzelle ohne Degradation der Ausbeute an Wasserstoff bei hinreichend geringen Anteilen an Kohlenmonoxid im Reformat. Dies belegt die Funktionalität des Systems und des Katalysators sowie die Entbehrlichkeit einer Shift-Stufe. Der Betrieb eines Reformers mit einer um den Faktor 1,5 vergrößerten Anzahl an Platten mit Brennstoffleistungen zwischen 300 W und 1400 W zeigte die Skalierbarkeit des Konzeptes. Thermisch bedingte Verformungen der Platten führen derzeit noch zu Undichtigkeiten zwischen der Reformer- und der Brennerseite, was die Zusammensetzung des Reformates negativ beeinflusst. Zur weiteren Optimierung des Systems gehört daher die Erhöhung der thermomechanischen Stabilität der Platten. Dies sollte in enger Abstimmung der zum Einsatz kommenden Fertigungs- und Montagemethode geschehen. Die inzwischen notwendige hohe Passgenauigkeit ist in ausreichender Qualität und Reproduzierbarkeit nur durch maschinell gestützte Fertigungsverfahren zu erreichen, wie die Arbeiten im Projekt zeigten.

In der Stack-Weiterentwicklung wurde ein Bipolarplatten System, ein Wärmemanagementsystem, ein Verspannungssystem und ein Dichtungssystem entwickelt. Die Systeme wurden in einem 10-Zellen-Stack in 50 Betriebsstunden erfolgreich getestet. Die Kopplung von Reformer und 10-Zellen-Stack konnte in einem Dauerlauf von 100 Stunden gezeigt werden. Die Degradation der MEAs durch das Reformat ist geringen (0,114mV/Zyklus). Durch den Produktionsstopp des Bipolar Herstellers mussten diese neu qualifiziert werden.

Die Funktion des 20-Zellen-Stacks als auch die Kopplung mit dem skalierten Reformer im Gesamtsystem konnte nicht gezeigt werden. Durch die notwendigen Anpassungen beim Scale up vom 10- zum 20-Zellen-Stack, teilweise verursacht durch Produktionsstopps einzelner Komponenten, haben sich verschiedene Effekte überlagert, so dass erneut eine genaue Analyse nötig ist. Mit einer MEA, die eine deutlich bessere Handling Qualität hat sowie einem überarbeiteten angepassten Dichtungskonzept, soll erneut ein Short-Stack aufgebaut werden.

Bei entsprechend guten Ergebnissen weiterer Vorversuche kann ein neuer 20-Zellen-Stack aufgebaut werden, um ein optimiertes Gesamtsystem in einen Demonstrator zu überführen und nach einem Dauertest im Feld zu testen.

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Ergebnisse wurden auf dem 7. Workshop „Brennszoffzellen-Allianz“ am 6. und 7. Mai 2014 im Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT) in Duisburg präsentiert. Die vorgestellten Ergebnisse sind auf der Internetseite des ZBT als Download verfügbar. Die gemachten Erfahrungen und Ergebnisse wurden in verschiedenen Projektbegleitenden Ausschüssen des ZBTs eingebracht. Der Abschlussbericht wird als Download auf den Web-Seiten beider Kooperationspartner veröffentlicht.

Fazit

Für ein funktionierendes Gesamtsystem wird für den Stack eine MEA mit besserer Handling Qualität benötigt. Ein Qualitätssicherungssystem muss implementiert werden (idealerweise beim Hersteller), um die Dichtigkeit jeder MEA garantieren zu können. Eine exaktere Stapelung des Stack muss das MEA-Dichtungsystem mit sich bringen auch ohne halb- oder vollautomatischer Fertigung. In einer weiteren Optimierungsstufe des Reformers muss die Verformung der Platten in Abstimmung mit der Fertigungs- und Montagemethode überarbeitet werden.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis II
Tabellenverzeichnis V
Abkürzungen VI
1 Zusammenfassung 1
2 Einleitung 2
3 Hauptteil 6
3.1 Arbeitspaket 1: Administration 6
3.2 Arbeitspaket 2: Reformer 6
3.2.1 AP 2.1: Beschaffung und Aufbau des Reformers 6
3.2.2 AP 2.2: Optimierung des Reformers 8
3.2.3 AP 2.3: Anpassung des Reformers an einen Stack mit 20 Zellen 12
3.3 Arbeitspaket 3: Brennstoffzellen-Stack 16
3.3.1 AP 3.1: Entwicklung und Aufbau eines 10-Zellen-Brennstoffzellenstacks 16
3.3.2 AP 3.2: Inbetriebnahme des 10-Zellen-Stacks mit Wasserstoff 23
3.3.3 AP 3.3: Aufbau und Inbetriebnahme des 20-Zellen-Stack mit Wasserstoff 25
3.4 Arbeitspaket 4: Steuerung 29
3.4.1 AP 4.1 und AP 4.2: Auslegung, Aufbau und Programmierung der Steuerung 29
3.4.2 AP 4.3: Anpassung und Optimierung 31
3.4.3 AP 4.4: Systembetrieb mit der Gesamtsystemsteuerung 32
3.5 Arbeitspaket 5: Systembetrieb aus Reformer und Brennstoffzelle 32
3.5.1 AP 5.1: Gekoppelter Betrieb des 10-Zellen-Stacks 32
3.5.1.1 Ergebnisse zum Reformer 35
3.5.1.2 Ergebnisse zur Brennstoffzelle und zur Kopplung mit dem Reformer 38
3.5.2 AP 5.2: Gekoppelter Betrieb des 20-Zellen-Stacks 40
3.5.2.1 Ergebnisse des Alternativversuchs zum Reformer als Ersatz zum Kopplungsversuch 40
3.5.2.2 Start-Stopp-Versuche am Short-Stack alternativ zum Kopplungsversuch 43
3.6 Maßnahmen zur Veröffentlichung der Vorhabens Ergebnisse 45
4 Fazit 46
5 Literaturverzeichnis 48
A Anhang IX

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3-1: Reformer im montierten Zustand 7
Abbildung 3-2: Montageablauf Reformer mit Wärmeübertragerblech (links), Graphitdichtung (Mitte) und eingelegtem Wellblech (rechts), hier am Beispiel einer Wärmeüberträger-Stufe, seitliche Führungsstifte zur einfachen Montage..... 8
Abbildung 3-3: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 200 W, Raumgeschwindigkeit 9000 h^{-1}, S/C = 2..... 10
Abbildung 3-4: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 200 W, Raumgeschwindigkeit 9000 h^{-1}, S/C = 2Im Anschluss erfolgte der tageweise Betrieb des Reformers für insgesamt 50 Betriebsstunden gemäß dem obigen Ablauf. Die Zusammensetzung des Reformates änderte sich innerhalb dieser Zeit unwesentlich. 10
Abbildung 3-5: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 300 W bis 1000 W, Raumgeschwindigkeit 13500 h^{-1} bis 43000 h^{-1}, S/C = 2 11
Abbildung 3-6: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 300 W bis 1000 W, Raumgeschwindigkeit 13500 h^{-1} bis 43000 h^{-1}, S/C = 2 12
Abbildung 3-7: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Wölbungen, nicht beschichtetes Wellblech (rechts) mit Verfärbungen..... 14
Abbildung 3-8: Wellblech mit Reformerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch..... 15
Abbildung 3-9: Geometrie des Flowfields 17
Abbildung 3-10: Bipolarplatte, links: Anode, rechts: Kathode 18
Abbildung 3-11: Endplatte mit Flächenheizung..... 20
Abbildung 3-12: Dichtungskonzept 20
Abbildung 3-13: Verspannungskonzept 21
Abbildung 3-14: Start-Stopp Zyklen Einzeller 22
Abbildung 3-15: 10-Zellen-Stack..... 23
Abbildung 3-16: Dauerlauf 10-Zellen-Stack 24
Abbildung 3-17: Strom- / Leistungsverlauf Start 2-Zellen-Stack 25
Abbildung 3-18: Kennlinie 2-Zellen-Stack..... 25
Abbildung 3-19: Montage 20-Zellen-Stack..... 26
Abbildung 3-20: 20-Zellen-Stack in erster Leerlaufspannung 27
Abbildung 3-21: Spannungsverlust Zelle 17 bei 0,05 A/cm² 28
Abbildung 3-22: U-I Kennlinie 20-Zellen-Stack 29

Abbildung 3-23: Dauerlauf mit gekoppeltem System 33
Abbildung 3-24: U-I Kennlinien 10-Zellen-Stack 34
Abbildung 3-25: Konstruktive Anordnung von Reformerprüfstand (unten) und Brennstoffzellenprüfstand (oben) 35
Abbildung 3-26: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers im Kopplungsversuch, Brennstoffleistung 350 W, Raumgeschwindigkeit 15750 h-1, S/C = 2,5 36
Abbildung 3-27: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers im Kopplungsversuch, Brennstoffleistung 350 W, Raumgeschwindigkeit 15750 h^{-1}, S/C = 2,5 36
Abbildung 3-28: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Wölbungen, nicht beschichtetes Wellblech mit Verfärbungen (rechts) 37
Abbildung 3-29: Wellblech mit Reformerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch 38
Abbildung 3-30: Dichtung nicht auf MEA zentriert 39
Abbildung 3-31: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung ca. 320 W bis 350 W, Raumgeschwindigkeit 9600 h^{-1} bis 10600 h^{-1}, S/C = 2,5 – 3,5 41
Abbildung 3-32: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung ca. 320 W bis 350 W, Raumgeschwindigkeit 9600 h^{-1} bis 10600 h^{-1}, S/C = 2,5 – 3,5 42
Abbildung 3-33: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen, nicht beschichtetes Wellblech mit thermisch bedingten Verfärbungen (rechts) 42
Abbildung 3-34: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Verformungen, Wellblech mit Reformerkatalysator (rechts) nach dem Versuch 43
Abbildung 3-35: Einzelzellspannung 5-Zellen-Stack erster Start Stopp Versuch ... 44
Abbildung 3-36: Kennlinien des 5-Zellen-Stacks vor (V 140) und nach (V 155) den Start-Stopp Zyklen 44
Abbildung A-1: Schema der Strömungsführung im Reformer und Position der Temperaturmessstellen IX
Abbildung A-2: Endplatte IX
Abbildung A-3: bisheriges Wärmeübertragerblech mit und neues Wärmeübertragerblech ohne Wellenstruktur und dazugehörigem Wellblech für Brenner und Reformer X
Abbildung A-4: Wärmeübertragerblech ohne Wellenstruktur mit Prägungen X
Abbildung A-5: Typen der Wärmeübertragerbleche des Reformers X
Abbildung A-6: Wellblech für Wärmeübertragung, katalytische Reformierung und katalytische Verbrennung mit der Grundfläche 70 x 70 mm ... XI

Abbildung A-7: Fließbild des Reformer-/Gesamtsystemprüfstands XI
Abbildung A-8: Reformer am Prüfstand mit Medien Ein- und Auslässen in den Reformerendplatten XII
Abbildung A-9: Skalierter Reformer am Prüfstand mit Medien Ein- und Auslässen in den Reformer-Endplatten XII
Abbildung A-10: gemessener Druckverlust der Brennerseite über der Brennstoffleistung des Reformers für den skalierten Reformert .. XIII
Abbildung A-11: Druckfolientest XIII
Abbildung A-12: Microcontrollersteuerung mit Visualisierungsrechner XIV
Abbildung A-13: Wellblech mit Brennerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch des skalierten Reformers XIV
Abbildung A-14: Wellblech mit Brennerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch über 100 Stunden in Kopplung mit der Brennstoffzelle (10-Zeller) XV
Abbildung A-15: Medienströme in die Brennerseite bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung ca. 320 W bis 350 W, Raumgeschwindigkeit 9600 h^{-1} bis 10600 h^{-1}, S/C = 2,5 – 3,5 XV
Abbildung A-16: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Verformungen, Wellblech mit Brennerkatalysator (rechts) nach dem Versuch des Skalierten Reformers über 50 Stunden.....XV
Abbildung A-17: Messstellenplan des Brennstoffzellenprüfstands XVI
Abbildung A-18: Hauptoberfläche und die Zellspannungsüberwachung XVII
Abbildung A-19: Lastgang einer Berghütte im Winter XVIII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammensetzung des trockenen Reformates, berechnet nach chemischem Gleich-gewicht und gemessen aus dem Betrieb des skalierten Reformers 13
Tabelle 2: Materialeigenschaften der verwendeten MEA 17
Tabelle 3: Materialeigenschaften der BPP 19

Abkürzungen

AP	Arbeitspaket
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
CO	Kohlenmonoxid
CO2	Kohlendioxid
DBU	Deutschen Bundesstiftung Umwelt
DPS	Danish Power Systems
GDL	Gas Diffusion Layer
GHSV	Gas hourly space velocity
GSA	geometric surface area
H2	Wasserstoff
H2O	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 Mikrob-rennstoffzelle
N2	Stickstoff
O2	Sauerstoff
OWI	Oel-Waerme-Institut
SCR	Steam to carbon ratio
SDM	Schwebekörperdurchflussmesser
UBZ	Umsatz Brennstoffzelle
WÜ	Wärmeübertrager
ZBT	Zentrum für Brennstoffzellen Technik

1 Zusammenfassung

Ziel des Projektvorhabens ist die Realisierung einer kompakten und portablen Einheit mit einem 20-Zellen-Stack basierend auf dem Brennstoff Methanol. Sie besteht aus einem Reformermodul für die Erzeugung eines entsprechenden Brenngases und der Brennstoffzelle. Es kann eine umweltfreundliche Alternative zu tragbaren motorischen Stromgeneratoren auf Basis von Diesel oder Benzin geschaffen werden.

Das **Reformermodul** vereint die katalytische Dampfreformierung von Methanol und Wasser und die katalytische Verbrennung des Abgases der Brennstoffzelle sowie die Wärmeübertragung in einer innovativen planaren Struktur mit einer hohen Leistungsdichte. Ein erstes Baumuster des Reformermoduls wurde mit Brennstoffleistungen zwischen 200 W und 1000 W über 70 Stunden separat betrieben. Im anschließenden gekoppelten Betrieb des Reformers mit der Brennstoffzelle konnte die Funktion des Konzeptes über einen Zeitraum von 100 Stunden dargestellt werden. Die Skalierbarkeit konnte durch den Betrieb eines mit dem Faktor 1,5 vergrößerten Reformermoduls mit Brennstoffleistungen zwischen 300 W und 1400 W gezeigt werden.

Zum Aufbau eines 10-Zellen-**Stacks** wurden ein Bipolarplatten Konzept, ein Dichtungskonzept, ein Verspannungssystem und ein Startkonzept entwickelt. Ein Qualitätscheck der MEA ist in einem Einzel-Zellen Test erfolgreich durchgeführt worden. Der aufgebaute 10-Zellen-Stack konnte über 50 Stunden in 8 Stunden Zyklen betrieben werden. Darüber hinaus konnten im gekoppelten Betrieb mit dem Reformer weitere 100h dargestellt werden. Durch einen Produktionsstopp des Bipolarplatten Herstellers mussten die Konzepte neu angepasst werden. Versuche mit einem Short-Stack(2 Zellen) verliefen positiv. Die Funktionalität in einem 20-Zellen-Stack konnte nicht gezeigt werden.

Zur weiteren Optimierung des Systems steht die Erhöhung der inneren Dichtigkeit des Reformermoduls durch eine maschinelle Fertigung an. Hierzu gehören die Verbesserung der thermomechanischen Stabilität und des Kompensationsvermögens der Blechplatten und die gleichmäßigere Verteilung der Verbrennung von Wasserstoff über den Katalysator auf der Brennerseite.

Angestrebt wird einen Stack mit einer alternativen MEA aufzubauen, die zur Vermeidung von Abweichungsketten eine deutlich bessere Handling Qualität in Verbindung mit einer verbesserten Dichtigkeit hat. Bei entsprechenden Ergebnissen wird ein 20-Zellen-Stack neu aufgebaut und die Funktionalität im Gesamtsystem gezeigt. Das Vorhaben ist in Kooperation zwischen der AIXcellSYS als Bewilligungsempfänger (Arbeitsschwerpunkte Brennstoffzellen Stack und Gesamtsystem) und dem Oel-Waerme-Institut (Arbeitsschwerpunkt Reformer) durchgeführt worden. Die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (DBU) hat das Vorhaben gefördert (Az: 31168).

2 Einleitung

Ausgangssituation

- Umweltsituation

Die Energiewende bewirkt eine stärkere Dezentralisierung der Erzeugung von Strom und Wärme. Bei der Erzeugung von Strom sind ein möglichst hoher elektrischer Wirkungsgrad und zudem die Nutzung der anfallenden Abwärme für eine hohe Effizienz notwendig. Die Zunahme elektrischer Verbraucher als Grundlage für unseren tendenziell steigenden Lebensstandard bedingt einen Anstieg unseres Energiebedarfs. Die Notwendigkeit zum schonenden Umgang mit den verbliebenen Ressourcen an fossilen Energieträgern, Atmosphäre und Biosphäre erfordert Technologien zur Lösung dieses Zielkonfliktes zwischen den Anforderungen des Menschen und der Umwelt. Solche Technologien sind effiziente Energiewandler. Die Brennstoffzelle mit ihrem potenziell hohen elektrischen Wirkungsgrad und ihren niedrigen Schadstoffemissionen im Vergleich mit konventionellen Antrieben spielt eine große Rolle.

- Umweltrelevanz

Die Brennstoffzelle kann als effizienter Energiewandler einen erheblichen Beitrag zur Umweltentlastung leisten. Ihr Einsatzgebiet sind portable sowie mobile Stromerzeuger, welche derzeit als Kombination aus Verbrennungsmotor und Generator ausgeführt sind. Durch die direkte Umwandlung von chemischer Energie in elektrische Energie ist der elektrische Wirkungsgrad höher als bei Wärmekraftmaschinen. Brennstoffzellen basierend auf der PEM Technologie sind auf Grund ihrer relativ niedrigen Betriebstemperatur und eines Zellwirkungsgrades von 50 % bis 60 % prädestiniert. Die Substitution fossiler durch regenerative biogene Brennstoffe ergibt eine zusätzliche Verbesserung der CO2-Bilanz. Die gegenüber von motorischen Stromerzeugern niedrigen Schallemissionen sind zudem vorteilhaft für Inselanwendungen z.B. in Blockhütten oder in Naturschutzgebieten. Die Nutzung des Anteiles der Abwärme, der nicht innerhalb des Systems zurückgeführt wird, trägt zur weiteren Erhöhung der Effizienz und damit zur Entlastung der Umwelt bei.

Als Abgase entstehen neben Wasserdampf und geringen Mengen Kohlendioxid keine weiteren Emissionen. Der hier eingesetzte Energieträger Methanol ist im Vergleich mit gängigen Energieträgern wie Benzin, oder Diesel besser biologisch abbaubar und weist eine geringere Toxizität auf. Vorzugweise ist Methanol aus regenerativen Quellen einzusetzen.

- Stand der Technik

Das in diesem Projekt geplante Reformer-Brennstoffzellensystem unterscheidet sich von den wenigen derzeit in der Entwicklung befindlichen Brennstoffzellensystemkonzepten und verfügbaren Produkten durch den Brennstoff Methanol und durch den Brennstoffzellentyp der HT-PEM. Methanol ist für die Reformierung sehr gut geeignet

und die Etablierung einer Infrastruktur für Methanol als Brennstoff für die dezentrale Stromerzeugung erscheint aussichtsreich.

DMFC-Systeme:
Die Direct Methanol Fuel Cell (DMFC) ermöglicht die direkte Verstromung von Methanol ohne Reformierungsschritte, was prinzipiell ein spezifischer Vorteil dieser Technologie ist. Jedoch sind mit DMFC-Systemen derzeit lediglich Wirkungsgrade von 20 % bis 30 % erreichbar. PEM- und HT-PEM Brennstoffzellen erreichen derzeit Wirkungsgrade von über 50 %. Zusätzlich liegt der Bedarf an Edelmetallkatalysatoren der MEA bei den DMFC-Systemen über denen der PEMFC oder HT-PEMFC Systeme. Mit dem vorgeschlagenen Projekt soll eine Leistungsdichte von etwa 15 W/Liter erreicht werden. Im Vergleich dazu erreicht das DMFC-System der Firma Smart Fuel Cell (EFOY COMFORT 210) eine Leistungsdichte von etwa. 4 W/Liter. Die Firma Smart Fuel Cell entwickelt und vertreibt kommerzielle DMFC-Systeme im kleinen Leistungsbereich von 40 W (EFOY COMFORT 80) bis 105 W (EFOY COMFORT 210) für portable, mobile und netzferne stationäre Anwendungen.

PEMFC-Systeme:
Bei PEM-Brennstoffzellen mit einem Reformatbetrieb führen Kohlenmonoxidkonzentrationen oberhalb von 10 Vol.-ppm zu einer Leistungseinbuße bis hin zur irreversiblen Schädigung des Stacks. Daher müssen bei der Brenngaserzeugung zusätzlich zum Reformer, Gasreinigungs- und Gasfeinreinigungsstufen und je nach eingesetztem Brennstoff auch Entschwefelungseinheiten im System integriert werden. Um die Leitfähigkeit der Polymermembran sicherzustellen, muss zudem eine Gasbefeuchtung vorgesehen werden. Dies erhöht die Systemkomplexität und die Kosten.

HT-PEMFC-Systeme:
Die entwickelte HT-PEM-Brennstoffzelle ermöglicht durch eine erhöhte Betriebstemperatur zwischen 120 °C und 200 °C die Anhebung der CO- und Schwefeltoleranz. Der Elektrolyt der HT-PEM besteht aus temperaturstabilem Polybenzimidazol und Phosphorsäure (PBI-H3PO4). Die Eignung der HT-PEM für Betriebstemperaturen im Bereich von 160 °C bis 180 °C bei gleichzeitig hohen CO-Konzentrationen bis 5 Vol.-% sowie eine niedrige Degradationsrate konnte im Projekt „Untersuchung zur Verträglichkeit von Methanol-Reformat und Schadgasen auf den Betrieb von HT-PEM MEA´s im Kurzzeit und Langzeit Betrieb“ [HE13] (DBU, Az. 29412) gezeigt werden.

Einem HT-PEM-System der Firma Serenergy, basierend auf dem Brennstoff Methanol, ist im Datenblatt mit 13,7 kg und einem Volumen von 27 Litern angegeben. Die Firma siqens untersucht den Einsatz einer Hochtemperatur Direktmethanolbrennstoffzelle. Das ZBT entwickelt in dem AiF Forschungsvorhaben (IGF 17115N) „Entwicklung eines HTPEM-Brennstoffzellenstacks mit integrierter Methanol-Reformierung auf Basis von Compound-Material-Platten“ die direkte thermische Kopplung der MEA und des Reformerkatalysators. Die AIXcellSYS GmbH, siqens und Serenergy sind Teilnehmer des projektbegleitenden Ausschusses.

SOFC-Systeme:
Die Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) arbeitet in einem Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1000 °C. Die hohen Betriebstemperaturen verbessern die Reaktionskinetik gegenüber anderen Brennstoffzellentypen, wodurch sich Wirkungsgrade von etwa 60 % erzielen lassen. Vorteilhaft im Hinblick auf die Reformierung von Kohlenwasserstoffen ist, dass CO Reaktand und nicht Katalysatorgift ist. Die SOFC weist aufgrund der durch die hohen Betriebstemperaturen auftretenden thermischen Spannungen in den keramischen Bauteilen nur eine eingeschränkte Zyklierbarkeit auf. Die Firma CFCL (jetzt Solid Power) bietet Systeme in einem Leistungsbereich von 0,5 bis 1,5 kW an. Diese sind für stationäre Anwendungen im Hausbereich vorgesehen. Das angebotene System weist ein Gewicht von 200 kg auf und benötigt etwa 20 Stunden für einen Systemstart. Die Firma Almus bietet einen kleinen SOFC-Stack in einer Leistungsklasse von 100 W – 300 W an. Das angebotene Konzept besteht nur aus dem Stack ohne die für einen Systembetrieb gerade bei den hohen Temperaturen wichtigen Peripheriekomponenten.

Zielsetzung

- Qualitativ und quantitativ laut Antrag

Der Anspruch des Projektes besteht in der Entwicklung eines im Vergleich zu konventionellen motorischen Generatoren effizienten Energiewandlers. Es steht ein Reformer-Brennstoffzellensystem mit einer elektrischen Leistung von 250 W für stationäre Anwendungen im Inselbetrieb im Fokus des geplanten Vorhabens. Der Einsatz einer HT-PEM (High Temperature Polymer Electrolyte Membrane) Brennstoffzelle ermöglicht dabei die direkte Umwandlung von chemischer in elektrische Energie und zeichnet sich gegenüber Wärmekraftmaschinen, basierend auf dem Carnot-Prozess, gerade bei relativ niedrigen Temperaturen durch hohe Wirkungsgrade aus. Als Energieträger wird ein Methanol-Wassergemisch verwendet.

Brennstoffzellensysteme eigenen sich für mobile, stationäre und portable Anwendungen. Flüssige Energieträger sind dabei meist wegen der guten Speicherbarkeit, der hohen Energiedichte, der Handhabung oder wegen der zum Teil schon vorhandenen Infrastruktur vielversprechend. Hohe Anforderungen an die Kosten und die Dauerstabilität im Betrieb sind jedoch derzeit noch technische Herausforderungen. Günstige Markteintrittsbedingungen ergeben sich derzeit für Brennstoffzellensysteme in den so genannten frühen Märkten und den Nischenmärkten aufgrund der moderaten Anforderungen an die Lebensdauer und den Zielpreis. Innerhalb kleiner mobiler Hybrid-Systeme oder Range-Extender können Brennstoffzellen als Ladegerät für einen Akkumulator dienen. Ebenso relevant sind Systeme mittlerer Leistungen für eine unabhängige Stromversorgung von z.B. Mobilfunkmasten und Blockhütten.

Aufgabenstellung

- Laut Arbeitsplanung

Gegenstand des vorliegenden Projektes sind Grundlagenuntersuchungen, der Aufbau und die Optimierung der Teilsysteme Reformer und Brennstoffzelle, die Steuerungsentwicklung und ein erster gekoppelter Betrieb beider Systeme im Labor.

Die geplanten Arbeitsschritte beinhalten die Optimierung des Reformerbtriebs hinsichtlich Umsatz und Temperaturverteilungen. Für den Brennstoffzellenstack ist ein geeignetes Bipolarplatten Konzept zu entwickeln. Darin ist die Strömungsführung des Anoden und Kathodengases an die Erfordernisse des Systembetriebes anzupassen. Zusätzlich muss bei der Entwicklung der Bipolarplatte die Zielsetzung eines luftgekühlten Stacks berücksichtigt werden. Zur Absicherung des Entwicklungsrisikos wird die Leistung der Hauptkomponenten Reformer und Stack nach der Optimierung einzeln bewertet (Meilenstein 1) bevor ein gekoppelter Betrieb untersucht wird.

Neben den Arbeiten am Reformer und Stack werden die für den Systembetrieb relevanten Balance of Plant Komponenten ausgelegt und eine Gesamtsystemsteuerung entwickelt. Die Entwicklung erfolgt mit Hilfe von modularen Standardsteuerungskomponenten. Im Anschluss werden die Teilsysteme im Labor gekoppelt und ein Dauerlauf im Systembetrieb durchgeführt. Das Ergebnis des Dauerlaufes wird bewertet und mit den Entwicklungszielen abgeglichen (Meilenstein 2) bevor das System in der vollen Baugröße aufgebaut wird.

3 Hauptteil

3.1 Arbeitspaket 1: Administration

Arbeitspaket 1 umfasste die projektbegleitende Administration. Inhalt war die Koordination der Arbeiten zwischen den Projektpartnern AIXcellSYS und OWI sowie die Kommunikation mit der DBU. Weitere Tätigkeiten waren die Organisation von Projekttreffen und das Berichtswesen.

3.2 Arbeitspaket 2: Reformer

Ziel des Arbeitspakets war der Aufbau von zwei neuen Reformern für den gekoppelten Betrieb mit einem Brennstoffzellenstapel. Dabei zielte der Aufbau des ersten Reformers auf die Untersuchung und Optimierung der Dampfreformierung von Methanol mit dem Schwerpunkt auf der Minimierung der Kohlenmonoxid Konzentration im Anodengas. Nach der Kopplung des ersten Reformers mit einem 10-Zellen-Stack erfolgte eine Anpassung für den Betrieb mit einem 20-Zellen-Stack entsprechend der ermittelten zulässigen Betriebsgrenzen des ersten Reformers.

3.2.1 AP 2.1: Beschaffung und Aufbau des Reformers

Der Reformer basiert auf einer Struktur aus aufeinander gestapelten Platten (s. Abbildung A-1). Diese Platten haben einen möglichst geringen Abstand zueinander. In die Zwischenräume zwischen den Platten sind Wellbleche eingelegt. Sie sind für die Verbrennung und Reformierung katalytisch beschichtet. Die Platten trennen die Verbrennung als Wärmequelle und die Reformierung und Verdampfung als Wärmesenke voneinander. Aufgrund ihrer geringen Dicken von 0,1 mm ermöglichen sie die Übertragung von Wärme von der Verbrennung auf die Verdampfung und auf die Reformierung.

Der Reformer ist funktional in drei Abschnitte unterteilt. Der erste Abschnitt besteht aus gasseitig getrennten Bereichen für Verdampfung sowie Verbrennung. Im Verbrennungsteil wird das Gemisch aus Anodenabgas und Kathodenabluft verbrannt. Die entstehende thermische Energie wird für den Verdampfungsteil, in dem ein Gemisch aus Methanol und Wasser verdampft wird, genutzt. Die Platten sind abwechselnd angeordnet, so das der Austausch der Energie effizient stattfinden kann. Im zweiten Abschnitt, des eigentlichen Reformers, liefert die Verbrennung die Wärme für die endotherme Dampfreformierung des Methanols mit Wasser, welches vorgemischt dem Reformer zugeführt wird. Im dritten Abschnitt, dem Wärmeübertrager, gibt das Reformat seine Wärme an die zugeführte Kathodenzuluft ab.

Die Basis des Reformers lieferte die im vorangegangenen Projekt [HE13] (DBU Az 29412) durchgeführten Auslegung. Praktisch realisiert wurde der Reaktor als Stapel, welcher seine vertikale Position durch eine Verspannung mittels Federn und Gewindestangen innerhalb zweier Endplatten erhält (s. Abbildung 3-1).

Abbildung 3-1: Reformer im montierten Zustand

Diese zwei Endplatten (s. Abbildung A-2) werden aus faserverstärktem Kunststoff gefertigt. Über diese Platten wird mittels Federn und Gewindestiften (s. Abbildung 3-1) die notwendige Anpresskraft auf die dazwischen liegenden Platten und Dichtungen verteilt.

Im Hinblick auf eine serienrelevante Fertigung werden nicht mehr mit einer Wellenstruktur geprägte Reformerbleche katalytisch beschichtet. Vielmehr erfolgt durch einen kommerziellen Katalysatorhersteller die Beschichtung vorgefertigter gewellter Metallfolien (s. Abbildung A-3). Diese Metallfolien werden dann in den dafür vorgesehenen Strömungsraum zwischen den Wärmeübertragerblechen eingelegt. Dies reduziert den Aufwand bei der Herstellung des Reformers.

Die verwendeten Wärmeübertragerbleche (s. Abbildung A-4) sind eben mit vier runden Prägungen, welche je nach Position der Platte offen oder verschlossen bleiben (s. Abbildung A-5). Um diese offenen oder verschlossenen Prägungen herum befinden sich jeweils 4 konvexe und 4 konkave Prägungen für die vertikale Kraftübertragung zwischen den einzelnen Reformerblechen und Dichtungen. Diese Wärmeübertragerbleche werden auf dem Wege des Hydroformings gefertigt.

Die Dichtungen zwischen den Platten sind unabhängig ihrer Position baugleich, was deren Montage vereinfacht. Sie sind infolge ihrer unkomplizierten Geometrie auch maschinell herstellbar. Das verwendete Material basiert auf Graphit. Die Dichtungen wurden mittels eines Stanzwerkzeuges gefertigt.

Die gewellten Metallfolien (s. Abbildung A-6) sind durch übliche Prägeverfahren industriell herstellbar. Sie bestehen aus Fe/Cr/Al Alloy mit einer Dicke von 0,05 mm. Der Katalysatorhersteller beschichtet diese Folien mit einem entsprechenden Katalysator für die Verbrennung und für die Reformierung. Für die Sektion des Wärmetau-

schers, innerhalb derer das Reformat seine Wärme an die zur Kathode strömende Luft überträgt, sind die gewellten Folien nicht beschichtet. Alle Folien im Reformer besitzen eine einheitliche Grundfläche von 70 mm x 70 mm.

Die Montage der Platten, Dichtungen und Bleche besteht im Wesentlichen in der Stapelung unter Hilfe zweier Stäbe als Führung und horizontale Fixierung der Platten. Einem Wärmeübertragerblech folgt immer eine Dichtung und eine Wellfolie (s. Abbildung 3-2). In der gewählten Konstellation ist die Montage deutlich vereinfacht und der Zeitaufwand für den Aufbau verkürzt. Der vollständig montierte Reformer besitzt im vorliegenden Fall 3 Brenner-/Verdampferstufen, 2 Brenner-/Reformerstufen und 3 Wärmeübertragerstufen. Insofern sind im Reformer 5 Wellbleche mit einer katalytischen Beschichtung für die Verbrennung und 2 Wellbleche mit einer katalytischen Beschichtung für die Reformierung enthalten. Für die Wärmeübertragung sind 9 nicht beschichtete Wellbleche im Reformer verbaut.

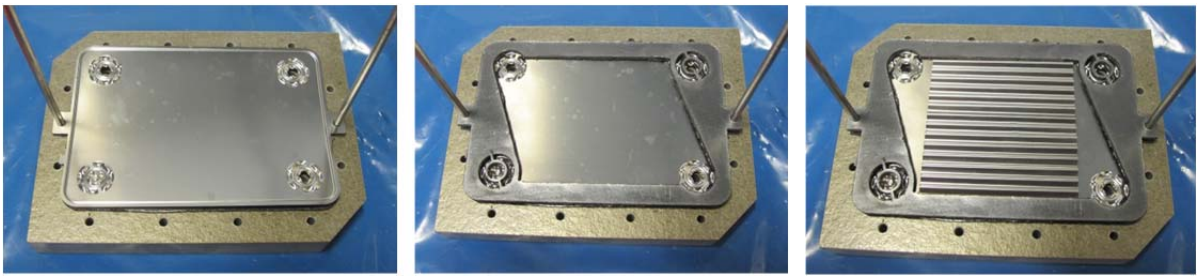


Abbildung 3-2: Montageablauf Reformer mit Wärmeübertragerblech (links), Graphitdichtung (Mitte) und eingelegtem Wellblech (rechts), hier am Beispiel einer Wärmeüberträger-Stufe, seitliche Führungsstifte zur einfachen Montage

Es befinden sich Thermoelemente und ein Heizelement in der oberen Endplatte. Das Heizelement hat eine Leistungsaufnahme von 50 W bei einer Spannung von 12 V. Die Thermoelemente messen die Temperatur des Gases am Eintritt und am Austritt des Brenners. Der Brennstoff Methanol wird von einer Pumpe vom Typ IP54 12V FMM 20 KTDC dosiert.

3.2.2 AP 2.2: Optimierung des Reformers

Der Reformer wurde zur Untersuchung seiner Funktion in einen Teststand (s. Abbildung A-7) integriert. Dieser Teststand ermöglicht die Dosierung der Edukte Methanol und Wasser für die Reformierung sowie Wasserstoff, Stickstoff und Luft anstelle des Abgases der Brennstoffzelle für die Verbrennung. Die Bereitstellung von Wasserstoff und Stickstoff erfolgt über Flaschen. Die Menge synthetischer Gase für die Verbrennung werden über Mass Flow Controller eingestellt. Die Mass Flow Controller sind mit einer Steuerung verbunden, über welche sie die entsprechenden Signale erhalten. Eine elektrische Heizung ermöglicht die Konditionierung des so erzeugten synthetischen Abgases der Brennstoffzelle für eine Nachbildung deren Temperatur.

Zudem ist die Dosierung von Luft für den Abschnitt der Wärmeübertragung zwischen Reformat und Luft möglich. Zusätzlich enthält der Teststand Thermoelemente am Eintritt und Austritt des Brenners und am Austritt des Reformers und des Wärmeübertragers. Weiterhin sind am Teststand Drucksensoren vor dem Brenner und dem Wärmeübertrager angebracht, um den Druckverlust über diese Systemabschnitte zu bestimmen.

Die beiden Endplatten dienen als Schnittstelle für die Zu- und Abfuhr der flüssigen und gasförmigen Edukte für Reformierung und Verbrennung (s. Abbildung A-8). Hierüber werden auch die gasförmigen Produkte abgeführt. Sowohl das Reformat als auch das Abgas der Verbrennung werden zu einem Abflammer geleitet und dort thermisch entsorgt. Bestandteil des Teststandes ist ein System zur Analyse der Zusammensetzung des Reformates.

Der Reformer wird am Teststand über eine Software gesteuert, deren äußere Schnittstelle die Bedienoberfläche basierend auf LabVIEW ist. Neben der Vorgabe von Temperaturen und Medienströmen und der Visualisierung des Betriebes schreibt die Steuerung die Daten aus dem Betrieb des Reformers in eine Datei, welche Grundlage für die Auswertung der Versuche ist.

Der Betrieb des Reformers beginnt mit dem Startablauf. Hier erfolgt erst eine Durchströmung der Brennerseite mit aufgewärmter Luft, bis eine Temperatur am Ausgang des Brenners von 85 °C erreicht ist. Anschließend wird der Luft für den Brenner Wasserstoff hinzugefügt. Die die dann einsetzende katalytische Verbrennung bewirkt einen Anstieg der Temperatur am Austritt des Brenners. Ab einer Temperatur von 200 °C am Austritt des Brenners erfolgt die Zufuhr von Methanol und Wasser in den Reformer.

Der eigentliche Betrieb des Reformers ist charakterisiert durch eine zugeführte Leistung an Methanol mit der entsprechenden Menge Wasser. Zudem beeinflusst die Brennstoffzelle mit ihrem Umsatzgrad die Zusammensetzung des Anodenabgases und damit den Anteil an Wasserstoff bzw. Wasser für den Brenner. Die Luft für die Kathode beeinflusst die Menge an Sauerstoff und Stickstoff, welche als Kathodenabluft dem Brenner zugeführt werden. Eine Änderung des vorliegenden Betriebszustandes kann in einer Verringerung oder Erhöhung des Umsatzes der Brennstoffzelle bestehen. Ein Kriterium für den Betrieb des Brenners ist ein Brennstoff-/Luftverhältnis von 1,8, welches nicht unterschritten werden soll. Die Unterschreitung dieser Mindestbedingung hat eine Anhebung des der Luft Zufuhr für die Kathode und damit auch für den Brenner zur Folge. Das zweite Kriterium ist die Temperatur am Austritt des Brenners, welche bei einem Wert von ca. 200 °C liegen sollte. Eine Überschreitung dieser Temperatur erfordert eine Erhöhung der Luft für die Kathode und eine Unterschreitung dementsprechend eine Absenkung der Kathodenzuluft.

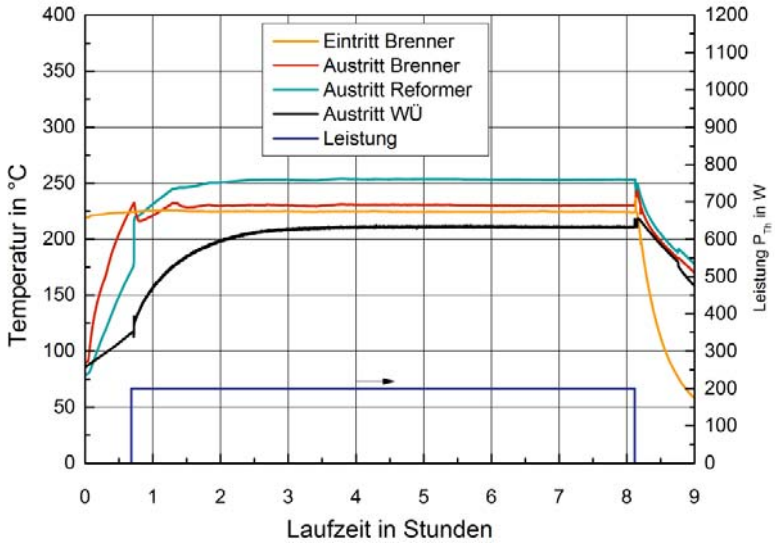


Abbildung 3-3: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 200 W, Raumgeschwindigkeit 9000 h^{-1}, S/C = 2

Der Erstbetrieb des Reformers bei einer Brennstoffleistung von 200 W erfolgte bei einer Temperatur am Austritt des Reformers von 250 °C (s. Abbildung 3-3). Über den Abschnitt des Wärmetauschers ist für den gekoppelten Betrieb des Reformers mit der Brennstoffzelle die Kühlung des Reformates vorgesehen. So sind für die Anode Temperaturen des Reformates von Werten um 180 °C einstellbar. Um die Austrittstemperaturen des Reformers nicht zu verfälschen, wurde der Wärmeübertrager in den Einzelversuchen jedoch nicht mit Luft durchströmt. Der Austritt des Brenners lag bei etwa 225 °C. Die Ausbeute an Wasserstoff ist mit etwa 70 % vom trockenen Reformat sehr hoch (s. Abbildung 3-4). Der Anteil an Kohlenmonoxid von etwa 0,7 % liegt sehr niedrig. Beides lässt auf eine funktionierende Reformierung schließen. Der Anteil an Methan befindet sich unterhalb der messbaren Grenze. Kohlendioxid liegt mit knapp über 20 % ebenfalls im erwarteten Bereich gemäß dem chemischen Gleichgewicht.

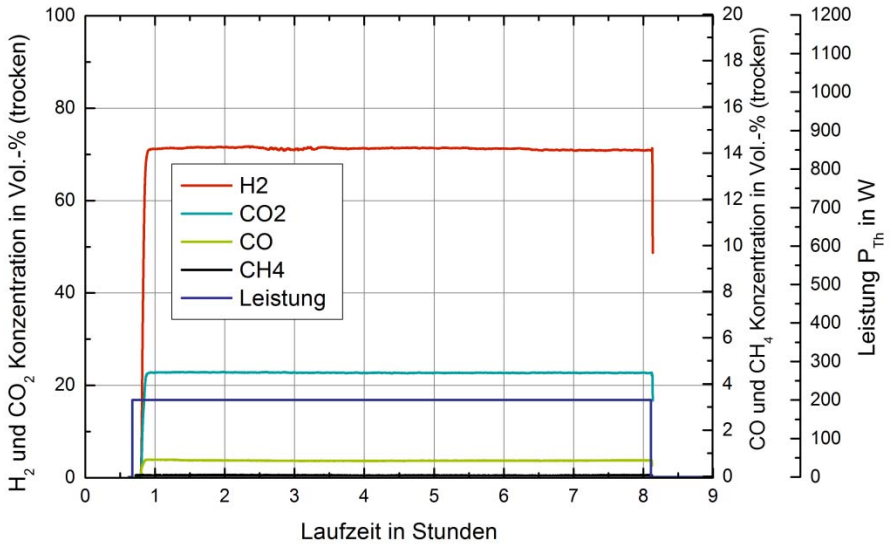


Abbildung 3-4: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 200 W, Raumgeschwindigkeit 9000 h-1, S/C = 2

Im Anschluss erfolgte der tageweise Betrieb des Reformers für insgesamt 50 Betriebsstunden gemäß dem obigen Ablauf. Die Zusammensetzung des Reformates änderte sich innerhalb dieser Zeit unwesentlich.

Der nachfolgende Betrieb des Reformers beinhaltete eine Steigerung der Brennstoffleistung von 300 W auf 1000 W mit einer anschließenden stationären Betriebsphase. Die Temperatur am Austritt des Reformers steigt während des Lastwechsels von 225 °C auf 325 °C (s. Abbildung 3-5). Der Austritt des Brenners lag auch hier bei 225 °C. Die Verläufe der Temperaturen weisen auf einen stabilen stationären Betriebszustand von Reformierung und Verbrennung in diesem oberen Leistungspunkt hin.

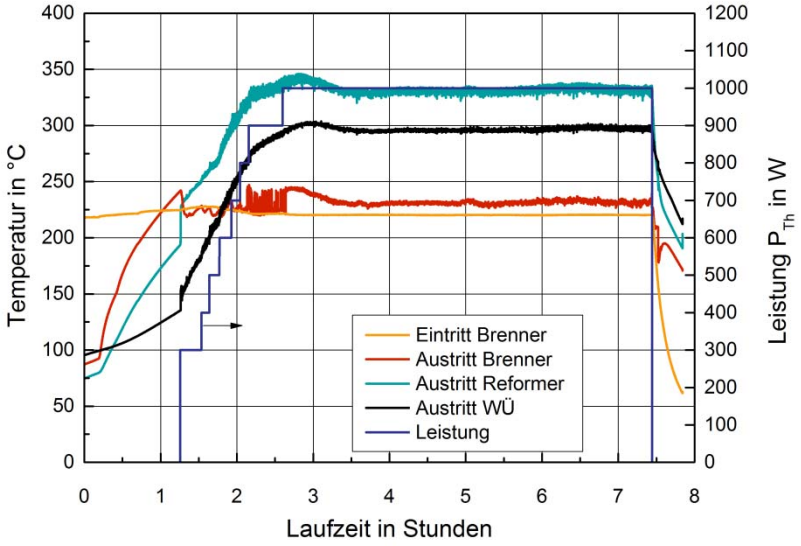


Abbildung 3-5: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 300 W bis 1000 W, Raumgeschwindigkeit 13500 h^{-1} bis 43000 h^{-1}, S/C = 2

Die Ausbeute an Wasserstoff liegt oberhalb 70 % im trockenen Reformat (s. Abbildung 3-6). Der Anteil an Kohlenmonoxid steigt innerhalb des Lastwechsels von 1,2 % auf 2,3 % und liegt damit höher als bei den vorangegangenen Versuchen bei einer Brennstoffleistung von 200 W. Er befindet sich jedoch noch unterhalb der Grenze des angestrebten Bereiches von 3 % bis 5 %. Der Anteil an Methan befindet sich unterhalb der messbaren Grenze. Kohlendioxid liegt mit knapp über 20 % im erwarteten Bereich.

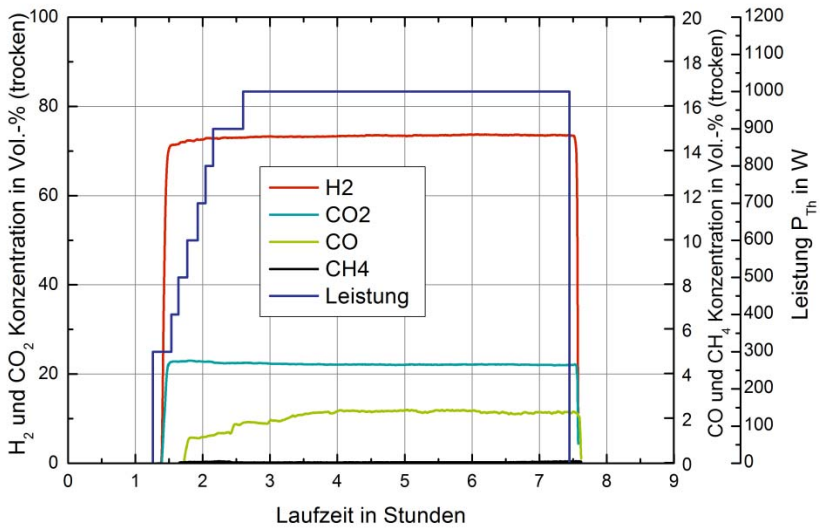


Abbildung 3-6: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung 300 W bis 1000 W, Raumgeschwindigkeit 13500 h^{-1} bis 43000 h^{-1}, S/C = 2

Schlussfolgernd ist ein Betrieb des Reformers mit Brennstoffleistungen zwischen 200 W und 1000 W realisierbar. Eine Abhängigkeit der Zusammensetzung des Reformates von der Brennstoffleistung ist vorhanden. Sie führt jedoch nicht zu einer Überschreitung des Bereiches für die maximale Konzentration von Kohlenmonoxid von 3 % bis 5 %. Eine zusätzliche Shift-Stufe nach dem Reformer ist nicht notwendig.

Vor der Kopplung des Reformers mit der Brennstoffzelle (siehe Abschnitt 3.5.1.1) wurde dieser nicht demontiert, um u.a. montagebedingte Einflüsse auf das Betriebsverhalten zu minimieren. Insofern liegen an dieser Stelle noch keine Photos der Bauteile vor. Es sei aber hier schon vorweggenommen, dass mit zunehmender Leistung die auf den Eintritt des Katalysators konzentrierte Verbrennung des Wasserstoffes und die damit verbundene Wärmefreisetzung eine thermisch bedingte Verformung der Wärmeübertragerbleche bewirkt (s. Abbildung 3-28). Dieser Effekt wird durch steigende Brennstoffleistungen intensiviert. Die Verformungen setzen die innere Dichtigkeit des Systems herab und beeinträchtigen die Reformierung.

3.2.3 AP 2.3: Anpassung des Reformers an einen Stack mit 20 Zellen

Für den Betrieb des Reformers mit einem 20 Zellen Stack erhielt der Reformer eine Skalierung um etwa den Faktor 1,5. Die Kontur der Wärmeübertragerbleche entspricht der des Vorgängermodells infolge des bestehenden Umformwerkzeuges. Eine generelle Fragestellung besteht in der Übertragbarkeit der Funktionsparameter des Reformers auf höhere Brennstoffleistungen.

Der hierfür aufgebaute Reformer (s. Abbildung A-9) ist vom prinzipiellen Aufbau und der Konstruktion der verwendeten Komponenten gleich dem Basismodell. Er besitzt 5 Brenner-/Verdampferstufen, 3 Brenner-/Reformerstufen und 5 Wärmeübertragerstufen. Im Reformer sind 8 Wellbleche mit einer katalytischen Beschichtung für die

Verbrennung und 3 Wellbleche mit einer katalytischen Beschichtung für die Reformierung enthalten. Für die Wärmeübertragung sind 15 nicht beschichtete Wellbleche im Reformer verbaut. Die Geometrie der Wärmeübertragerbleche sowie der Wellbleche und Dichtungen gleicht der des Grundmodells. Die Dichtungen zwischen den Platten sind unabhängig von ihrer Position baugleich. Das hier verwendete Material basiert auf Graphit (Unigraph).

Der Reformer wurde wie sein Vorgänger zur Untersuchung seiner Funktion in den vorliegenden Teststand (s. Abbildung A-7) integriert. Der Betrieb des Reformers erfolgte bei Brennstoffleistungen zwischen 300 W und 1400 W. Die gemessenen Ausbeuten des Wasserstoffs erreichten mit 60 Vol.-% im trockenen Reformat nicht die des berechneten chemischen Gleichgewichtes von 74 Vol.-%. (s. Tabelle 1). Die Konzentrationen an Kohlenmonoxid lagen mit 3 bis 4 Vol.-% im trockenen Reformat deutlich höher als die Konzentration des chemischen Gleichgewichts mit 1 %. Sie ist damit höher als bei den Versuchen mit dem Basisreformer bei einer Brennstoffleistung von 200 W, befinden sich innerhalb der Grenze des angestrebten Bereiches von 3 % bis 5 %.

	H2 Vol % tr.	CO Vol % tr.	CO2 Vol % tr.	CH4 Vol % tr.
Gleichgewicht	***74,7***	***1,1***	***24,2***	-
Brennstoffleistung 300 W	61,2	3,3	18,6	0,3
500 W	60,3	3,7	17,1	0,5
700 W	61,8	3,5	17,4	0,5
800 W	57,5	3,0	16,4	0,3
1000 W	59,3	3,0	16,9	0,3
1400 W	61,7	3,3	17,5	0,3

Tabelle 1: Zusammensetzung des trockenen Reformates, berechnet nach chemischem Gleichgewicht und gemessen aus dem Betrieb des skalierten Reformers

Die Erfahrungen aus den Versuchen mit dem Basisreformer zeigen, dass Zusammensetzungen des Reformates nahe dem chemischen Gleichgewicht mit dem vorliegenden Reformerkonzept und insbesondere mit dem verwendeten Katalysator zumindest im unteren Leistungsbereich möglich sind. Die Ursache für die geringeren Ausbeuten an Wasserstoff und für den größten Teil der übrigen Abweichung der gemessenen von der berechneten Zusammensetzung des Reformates ist insoweit nicht der Katalysator als vielmehr eine Undichtigkeit zwischen Brenner- und Reformerseite. Die daraus resultierende Leckage bewirkt einen Medienstrom von der Brennerseite auf die Reformerseite. Dieser Leckagestrom verdünnt, sofern er inert ist, das Reformat. Prinzipiell ist beim Übertreten von Gasen aus dem Brenner in den Reformer auch eine Partialoxidation möglich. Dies hätte einen erhöhten Anteil an Kohlenmonoxid im Reformat zur Folge. Ursache ist der im Gas der Brennerseite enthaltene Sauerstoff.

Nach Ende der Versuche wurde der Reformer demontiert. Die Wärmeübertragerbleche der angrenzenden Verbrennungsräume wiesen wie beim ersten Versuchsträger thermisch bedingte Verfärbungen auf einem begrenzten Bereich am Eintritt in die Verbrennungszone auf. Die Platten haben zudem Wölbungen (s. Abbildung 3-7). Nahe liegt, dass die mit hoher Geschwindigkeit ablaufende Verbrennung von Wasserstoff sich auf den vordersten Bereich des Katalysators konzentriert. Die entstehende Wärme wird dann ebenfalls im vordersten Teil des Katalysators freigesetzt und verursacht hier Temperaturspitzen, gemäß den Anlassfarben, oberhalb von 350 °C. Diese Temperaturspitzen auf begrenztem Raum führen zu einer erhöhten thermischen Belastung und zu steilen Temperaturgradienten auf dem Wärmeübertragerblech. Hieraus resultieren Spannungen im Material des Bleches. Diese Spannungen führen zu Verformungen der Blechstruktur infolge der systemimmanenten Einspannung der Wärmeübertragerbleche im montierten Zustand.

Die nicht beschichteten Wellbleche sind von örtlich begrenzten Temperaturspitzen betroffen, jedoch führen diese nicht zu Verformungen. Aufgrund der wellenförmigen Prägung und der Positionierung ohne direkte Verspannung besitzen diese Bleche mehr Bewegungsspielraum. Als Folge sind geringere Spannungen im Material zu erwarten.

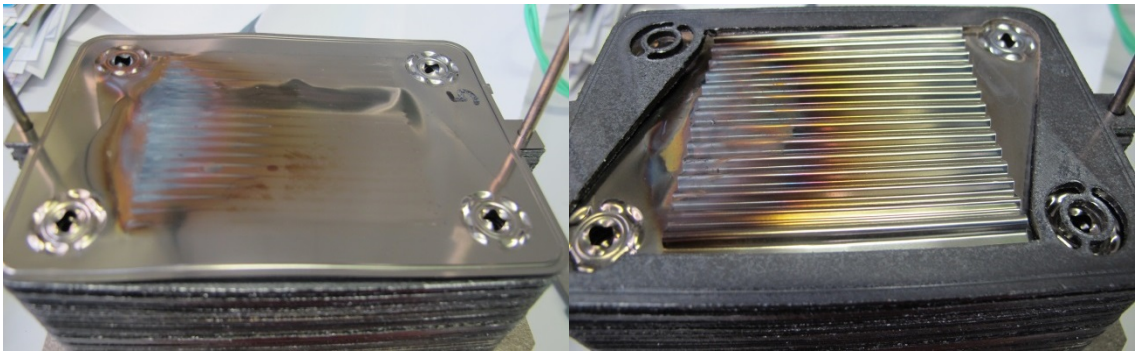


Abbildung 3-7: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Wölbungen, nicht beschichtetes Wellblech (rechts) mit Verfärbungen

Die katalytische Beschichtung für die Reformierung ist in nicht benutztem Zustand gelb (s. Abbildung 3-8 links). Nach Betrieb des Reformers ist der Katalysator orange bis bräunlich verfärbt. Ein Zusammenhang zwischen einer Degradation des Katalysators und der Veränderung seiner Farbe ist aus den Daten nicht ableitbar. Das temporäre Vorhandensein von Kohlenstoff als Zwischenprodukt auf dem Weg von Methanol zu Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid auf dem Katalysator ist nicht auszuschließen. Hellere Bereiche auf dem Katalysator nach dem Versuch deuten auf die Kontaktierung mit dem Wärmeübertragerblech hin.

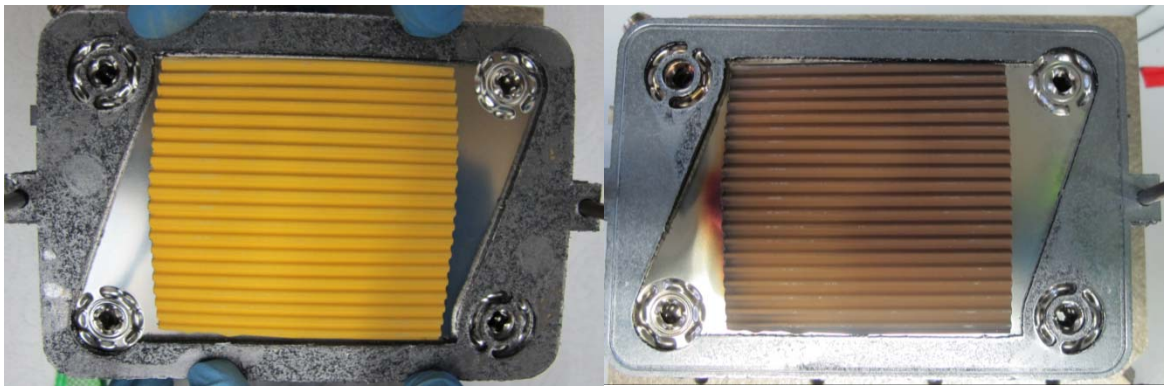


Abbildung 3-8: Wellblech mit Reformerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch

Die katalytische Beschichtung für die Verbrennung ist in nicht benutztem Zustand braun (s. Abbildung A-13). Nach Betrieb des Brenners ist der Katalysator dunkelgrau. Ein Zusammenhang zwischen einer Degradation des Katalysators und einer Veränderung seiner Farbe ist aus seiner Funktion heraus nicht herstellbar. Das temporäre Vorhandensein von Kohlenstoff als Zwischenprodukt auf dem Weg von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid auf dem Katalysator ist infolge der Überstöchiometrie auszuschließen. Zudem fehlen Ablagerungen aus Kohlenstoff außerhalb des Katalysators. Die noch vorhandene Braunfärbung des Katalysators in den äußeren Randbereichen des Eintritts deutet dort auf ein nach den Seiten hin abfallendes Profil der Verbrennung hin. Sonstige thermisch oder abrasiv bedingte Veränderungen sind nicht offensichtlich. Helle Zonen auf dem Wellblech sind sowohl vor als auch nach dem Versuch an gleicher Stelle sichtbar und sind somit nicht innerhalb des Versuches entstanden.

Schlussfolgernd aus den Versuchen ist ein Betrieb des Reformers mit Brennstoffleistungen zwischen 300 W und 1400 W möglich. Der Bereich für die maximale Konzentration von Kohlenmonoxid von 3 % bis 5 % wurde nicht überschritten. Eine zusätzliche Shift-Stufe nach dem Reformer ist auch bei der scalierten Version aus jetziger Sicht nicht notwendig.

Die größere Anzahl der Platten in Kombination mit ihrem derzeitigen ebenen Design verstärkt die Tendenz zur inneren Undichtigkeit des Konzeptes. Die thermisch bedingte Verformung der Wärmeübertragerbleche setzt insbesondere im Bereich der Durchtrittsöffnungen die Dichtigkeit zwischen Brenner- und Reformerseite herab. Dies führt zu einem Leckage-Strom von der Brenner- auf die Reformerseite und damit zu einem Einfluss des Volumenstroms der Brennerseite auf die Zusammensetzung des Reformates mindestens durch einen Verdünnungseffekt. Die Verformung steht dabei in Relation zur thermischen Leistung bezogen auf die einzelne Platte. Der optische Zustand der Platten von Basisreformer und dem Scaling bestätigt das. Beide Platten haben eine gleich starke Verformung.

Zur Vermeidung der thermisch bedingten Verformungen wäre eine Ergänzung des ebenen Plattendesigns um eine Struktur zur Kompensation in Form von gezielt platzierten Wellen oder Sicken sinnvoll. Diese könnten die Bewegung infolge der ther-

misch bedingten Spannungen aufnehmen. Eine Streckung der Verbrennung über die gesamte Fläche des Katalysators, ggf. durch einen Katalysator geringerer Aktivität, könnte die thermischen Gradienten abflachen und somit die thermischen Spannungen in dem Wärmeübertragerblech reduzieren. Die thermischen Gradienten durch geeignete Wahl des Materials und insbesondere durch Anhebung dessen Stärke zu beherrschen, erscheint aus jetziger Sicht nicht zielführend.

Der Druckverlust (s. Abbildung A-10) über den Brenner bei einer Brennstoffleistung des Systems von 800 W beträgt 100 mbar. Bei einer Brennstoffleistung von 1000 W steigt er auf 160 mbar. Diese Bedingungen sind prinzipiell durch am Markt verfügbare Dosierelemente wie Pendelkolbenpumpen realisierbar. Um möglichst wenig Energie für die Förderung der Medienströme aufbringen zu müssen, wäre hier eine Verringerung des Druckverlustes über die Brennerseite mit einem Zielwert von unter 100 mbar bei einer Brennstoffleistung des Systems von 1000 W anzustreben.

3.3 Arbeitspaket 3: Brennstoffzellen-Stack

Im folgenden Arbeitspaket wurde ein 10-Zellen-Stack aufgebaut, um den optimalen Anpressdruck zu ermitteln sowie Untersuchungen in Bezug auf. Material und Performance im reinen Wasserstoff- als auch im Kopplungsbetrieb durchzuführen. Schwerpunkte lagen hierbei in der Auslegung des Bipolarplatten Designs, der Endplatten inklusive Verspannungssystem sowie des Dichtungskonzepts. Die daraus resultierenden Ergebnisse wurden zur weiteren Optimierung des Gesamtsystems im 20-Zellen-Stack umgesetzt.

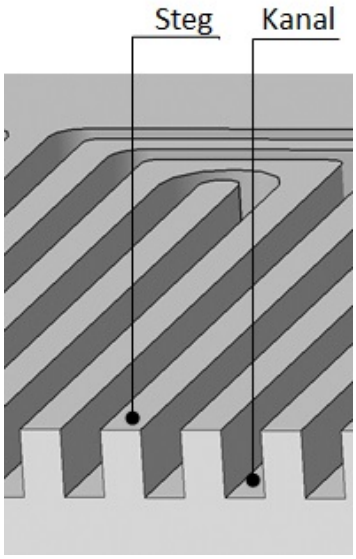
3.3.1 AP 3.1: Entwicklung und Aufbau eines 10-Zellen-Brennstoffzellenstacks

Die Qualifizierung der Membran-Elektrodeneinheiten (MEA) wurde bereits in dem DBU Projekt „Untersuchungen zum Einfluss von Methanol-Reformat und Schadgasen auf die Membran-Elektrodeneinheit von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen im Kurz- und Langzeitbetrieb“ (Az. 29412) durchgeführt [HE13]. Die Einstellung der Produktion der am besten geeigneten MEA wurde kurz nach Projektstart bekannt gegeben. Die zweit beste MEA kam aus unternehmensstrategischen Gesichtspunkten nicht in Frage, da der Hersteller die MEA inzwischen vornehmlich zur Nutzung für die eigenen Brennstoffzellenprodukte nutzt. Da die Performance der MEA des Herstellers 3 deutlich schlechter war, wurde in einem ersten Schritt dieses Projektes ein Test mit der weiterentwickelten MEA dieses Herstellers durchgeführt. Die MEA setzt sich aus einer Phosphor dotierten Polybenzimidazol (PBI) – Membran, dem Katalysator und der Diffusionsschicht zusammen. Ergänzt wird diese Verbundeinheit durch eine Dichtung auf jeder Seite. Daher spricht man hier von einer Siebenschicht-MEA. Weitere Materialeigenschaften sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Aktive Zellfläche [cm^2]	46,2
Dicke [µm]	650 ± 50
Elektrolyte	H_3PO_4 / PBI
Katalysator	Platin
Beladung Kathode [mg/cm^2]	1,5
Beladung Anode [mg/cm^2]	1,5
Betriebstemperatur [°C]	150 - 170
Gasversorgung Kathode	Luft Sauerstoff
Gasversorgung Anode	Wasserstoff Reformat
Reformat - Toleranzen	CO < 2,5% H_2O < 15% H_2S < 20ppm NH_3 < 10ppm

Tabelle 2: Materialeigenschaften der verwendeten MEA

Die Anforderungen an die Bipolarplatten (BPP) sind unter anderem eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie eine chemische, mechanische und thermische Stabilität. Darüber hinaus kann das Wärmemanagement der Zelle mit ihnen realisiert werden. Zur Gasverteilung über die aktive Fläche der MEA wurde eine Mäanderstruktur gewählt. Beim Strömungskanalmuster auf der Anodenseite bzw. Kathodenseite verlaufen zwei Kanäle (Anode) bzw. drei Kanäle (Kathode) parallel zueinander. Auf beiden Seiten ist das Verhältnis von Kanal- und Stegbreite einheitlich (s. Abbildung 3-9). Die gewählte Geometrie ermöglicht es somit einen optimalen Anpressdruck auf die MEA auszuüben. Gleichzeitig wird ein guter elektrischer Kontakt zwischen MEA und Mäanderstegen hergestellt und damit eine gute elektrische Leitfähigkeit erzielt.



Steg [mm]	1,2
Kanal [mm]	1,19
Tiefe[mm]	2 – Kathode 1,1 – Anode

Abbildung 3-9: Geometrie des Flowfields

Die Zellen werden parallel in Hauptströmungsrichtung versorgt. Dies gewährleistet eine gleichmäßige Eduktverteilung sowie den Abtransport der Reaktionsprodukte. Aufgrund dieser Auslegung ist eine einfache Skalierbarkeit des Brennstoffzellen-Stacks möglich. Die Zellspannungsüberwachung erfolgt über modifizierte Kabelschuhe, die in die BPP (Bohrung ∅ 2,7mm) gesteckt werden. Es ist somit ein unkompliziertes aber effektives und sicheres Verfahren. Abbildung 3-10 zeigt das Strömungsmuster der beiden BPP-Seiten.

Jede Bipolarplatte weist auf der Anodenseite das Flowfield mit zwei nebeneinander liegenden Strömungskanälen für die Wasserstoffversorgung der Zelle auf. Das Gas wird über je eine durchgehende Zu- und Ablaufbohrung in das Flowfield hinein bzw. aus dem Flowfield heraus geführt. Die Kathodenseite zeigt analog dazu das Flowfield mit drei nebeneinander liegenden Strömungskanälen für Luft und entsprechenden Bohrungen. Die Laschen an den Bipolarplatten nehmen in den kleineren Bohrungen die Kontakte der Einzelzellspannungsüberwachung auf. Die größere Bohrung dient der Zentrierung der Platten beim Aufbau des Stacks. Die Platten sind für die ideale Verspannung mit dem Reformer maßlich ausgelegt. So ist es möglich, die Zentrierstifte beim Aufbau der Einheit gleichzeitig durch beide Komponenten zu führen.

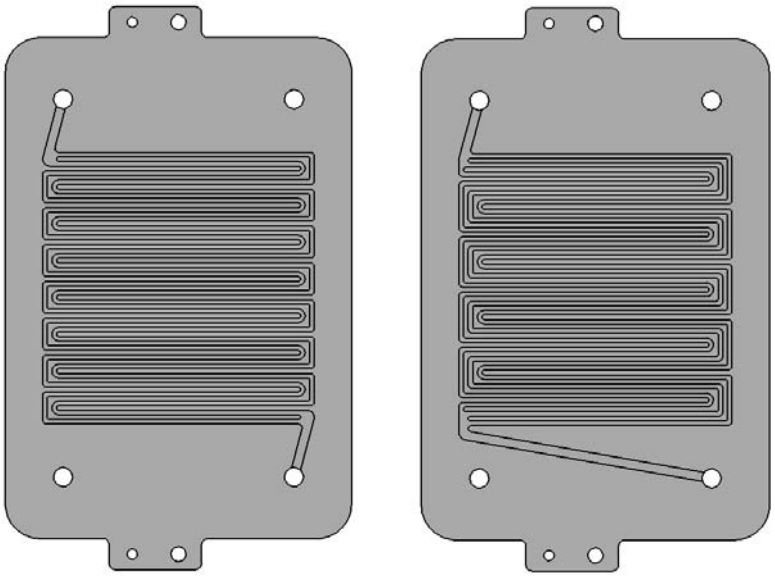


Abbildung 3-10: Bipolarplatte, links: Anode, rechts: Kathode

Im Laufe des Projekts wurden Graphit-Bipolarplatten eines weiteren Herstellers qualifiziert, da der bisherige Hersteller nach Erreichen des Meilensteins 1 bekannt gab, dass die Produktion seiner graphitischen Bipolarplatten Ende 2015 einstellt wird. Der Einsatz eines Combound Materials wurde aufgrund der zu Verfügung stehenden Zeit verworfen. Die Eigenschaften der verwendeten Graphit-Komposite sind in Tabelle 3 aufgeführt.

	1. Hersteller	2. Hersteller
Bezeichnung	FU4369	CG 1598 BP
Dichte [g/cm3]	1,90	1,95
Temperatur [°C]	210	180
Wärmleitfähigkeit [$Wm^{-1}K^{-1}$]	55	105
Widerstand xy / z-Richtung [$\mu\Omega m$]	90 / 190	45 / 240
Thermische Ausdehnungskoeffizient xy-Richtung [$10^{-6}*K^{-1}$]	3,1	15
Biegefestigkeit [MPa]	40	75
Härte [shore]	100	62

Tabelle 3: Materialeigenschaften der BPP

Die erhöhte Wärmeleitfähigkeit wirkt sich günstig auf die Startzeiten aus, da das Aufheizen des Stacks entsprechend schneller geht. Der 5-fache Ausdehnungskoeffizient macht eine Überarbeitung des Verspannungssystems nötig.

Für die Endplatten des 10 Zellen Brennstoffzellenstacks wurde ausgehend von dem MIMEMIZ-Projekt „Neuartiger Mikroreformer für Methanol in Verbindung mit einer gewichts-, preis- und volumenoptimierten Mikrobrennstoffzelle“ des BMBF (Förderkennzeichen 02PG2407) [WH10] ein ähnliches Material gesucht, allerdings unter dem Aspekt einer Wärmebeständigkeit bis etwa 250°C, da in der Verbindung zwischen Reformer und Brennstoffzelle heiße Prozessgase fließen (siehe auch Reformer Kapitel 3.2.2) und die Endplatten mit einer Flächenheizung beheizt werden sollen.

Um die Startzeit der Zelle zu verkürzen wurden in die Endplatten aus 20 mm dickem Heizmikanit Vertiefungen für eine 12 V Flächenheizung eingearbeitet. So konnte in jede Endplatte eine Heizung und ein Thermoelement zur Steuerung der Heizung flächenbündig eingelassen werden (s. Abbildung 3-11). Die Heizungen wurden im Aufheizprozess mit einer maximalen Temperatur von 220°C betrieben.

Die obere Platte ist so gestaltet, dass sie die Funktion als Mittelplatte in der späteren direkten Kopplung übernehmen kann. Das bedeutet, dass der Reformer durch die Mittelplatte von der Brennstoffzelle getrennt ist. Neben dem gewünschten Anpressdruck verbindet das Verspannungssystem den Reformer mit dem Brennstoffzellen Stack. Bevor ein Stack mit 10 Zellen aufgebaut wurde, wurden mittels eines Einzellers die Prozessfähigkeiten der MEA, der Bipolarplatten, der Endplatten, der vom MEA Hersteller gelieferten Dichtungen und des Verspannungskonzeptes verifiziert.

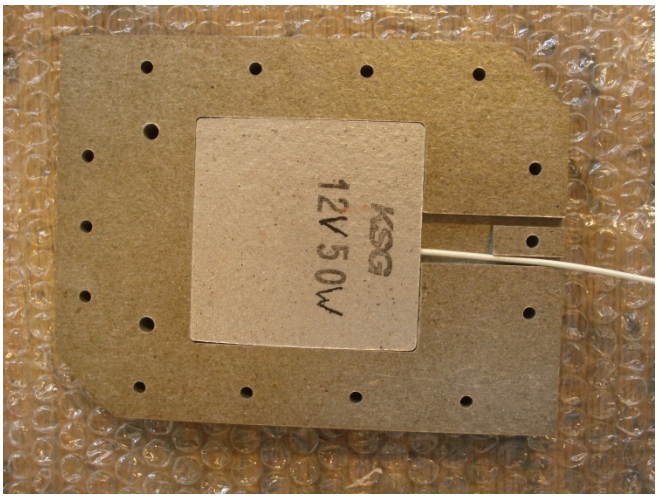


Abbildung 3-11: Endplatte mit Flächenheizung

Zwischen den starren Elementen Endplatte und Stromabnehmer (vergoldetes Kupferblech) wurden die Strömungskanäle mit einer 2 mm FKM 75 Dichtung abgedichtet. Zwischen dem Stromabnehmer und der Graphitplatte wurde mit einer 2 mm Dichtung abgedichtet. Dabei handelt es sich um eine Graphitdichtung, die sich unter Druck plastisch verformt, abdichtet und gleichzeitig eine hervorragende Stromleitfähigkeit hat (s. Abbildung 3-12).

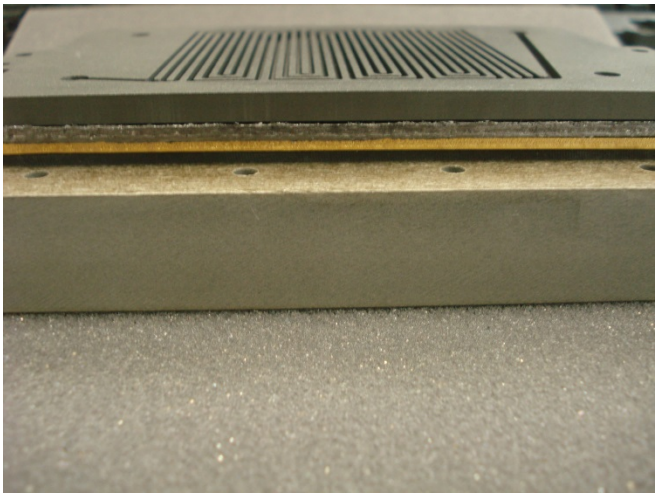


Abbildung 3-12: Dichtungskonzept

Die MEA wurde auf beiden Seiten mit einer 0,06mm PTFE – Dichtung abgedichtet. Das System wurde mit 12 Zugankern M4 verschraubt. Zur Kompensation der Wärmedehnung wurden Spiralfedern eingesetzt. Die gleichmäßige Spannkraft wurde über den Federweg sichergestellt. (s. Abbildung 3-13)

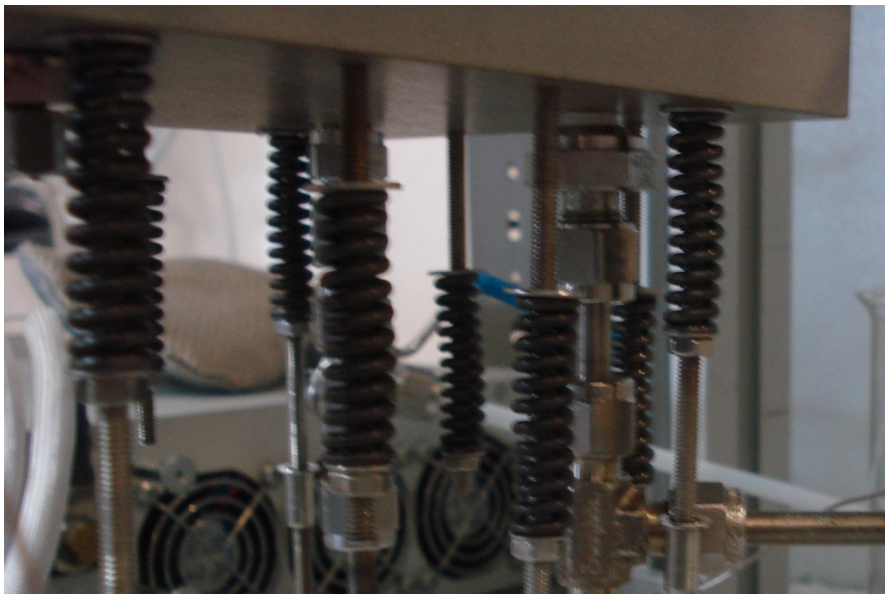


Abbildung 3-13: Verspannungskonzept

Mit Druckmessfolien wurden die Druckverhältnisse zwischen MEA und Graphitplatte untersucht, um Rückschlüsse auf den Anpressdruck der MEA und die Dichtigkeit des Systems zu ziehen. Wie in Abbildung A-11 zu sehen ist, zeichnet sich das Flowfield gleichmäßig ab und die Strömungskanäle sind gut abgedichtet.

Der Brennstoffzellenprüfstand aus dem DBU Projekt (Az. 29412) [HE13] konnte für die Brennstoffzellentests und den Test mit dem 10-Zellen-Stack mit minimalen Anpassungen betrieben werden. Das Prüffeld wurde auf austretende Gase überwacht. Zusätzlich wurde ein Sensor benutzt, der sicherheitsrelevante Stoffmengen H_2 in der Luft anzeigt, um die die Dichtigkeit der Zelle zu überwachen.

Der Brennstoffzellenstack wird über eine Software gesteuert, deren äußere Schnittstelle die Bedienoberfläche basierend auf LabVIEW ist. Neben der Vorgabe von Temperaturen und Medienströmen und der Visualisierung des Betriebes schreibt die Steuerung die Daten aus dem Betrieb des Brennstoffzellenstacks in eine Datei, welche Grundlage für die Auswertung der Versuche ist.

Um das Verhalten des neuen Stack-Konzepts zu verifizieren, wurden 20 Start-Stopp-Prozeduren mit einer Einzelzelle durchgeführt. Hierbei wurde die Zelle zunächst auf Betriebstemperatur aufgeheizt, dann wurden die Prozessgase freigeschaltet. Nach Erreichen der Leerlaufspannung wurde der Stack linear steigend belastet, bis eine Stromdichte von 0,6 A/cm² erreicht war. Danach wurde der Stack zum Abfahren mit einer Last von 0,1 A/cm² belastet. Sobald die Stack Temperatur unter 120°C fiel, wurde anodenseitig mit Stickstoff gespült. Nachdem die Zellspannung auf unter 200 mV abgefallen war, wurden die Gase abgeschaltet und der Stack kühlte weiter ab. Bei Erreichen der Raumtemperatur begann der Zyklus erneut.

Es wurden U-I Kennlinien vor den Zyklen, nach 10 Zyklen und nach 20 Zyklen aufgenommen, um die Entwicklung der Zelle zu dokumentieren. In Abbildung 3-14 ist zu erkennen, dass die Performance während der ersten 10 Start-Stopp Zyklen deutlich abnimmt, sich dann jedoch stabilisiert.

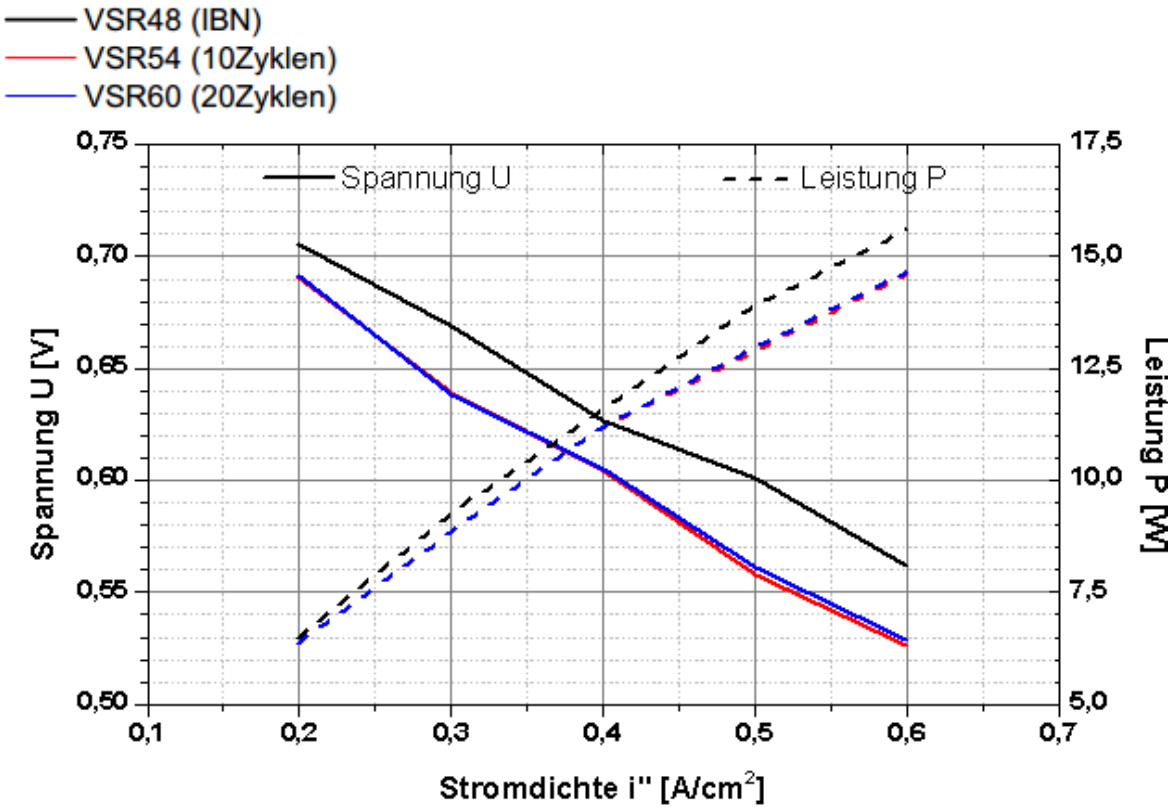


Abbildung 3-14: Start-Stopp Zyklen Einzeller

Damit wurde verifiziert, dass die MEA eine ausreichende Qualität hat, um einen 10 und 20 Zellen Stack aufzubauen.

Eine nähere Untersuchung der anderen Materialien und Komponenten des Ein-Zellen-Stacks zeigte, dass die Endplatten leicht verbogen waren und einzelne Bipolarplatten Haarrisse hatten. Das Dichtungs- und Verspannungssystem wurde deshalb noch einmal überarbeitet. Die Endplatten wurden durch Stahlplatten an den Außenseiten des Stacks verstärkt, um die Steifigkeit zu erhöhen und ein Durchbiegen zu verhindern. Die Spiralfedern wurden gegen Tellerfedern ausgetauscht, die im Verbund sowohl als Säule als auch als Paket angeordnet wurden. Das Anzugsverfahren wurde auf drehmomentgesteuertes Anziehen umgestellt. Es wurden in Versuchen mit der Druckfolie Anzugsdrehmomente zwischen 2 und 2,5 Nm ermittelt.

3.3.2 AP 3.2: Inbetriebnahme des 10-Zellen-Stacks mit Wasserstoff

Der Aufbau des 10-Zellen-Stacks wurde mit den modifizierten Komponenten wie oben beschrieben realisiert. Abbildung 3-15 zeigt den aufgebauten Stack.

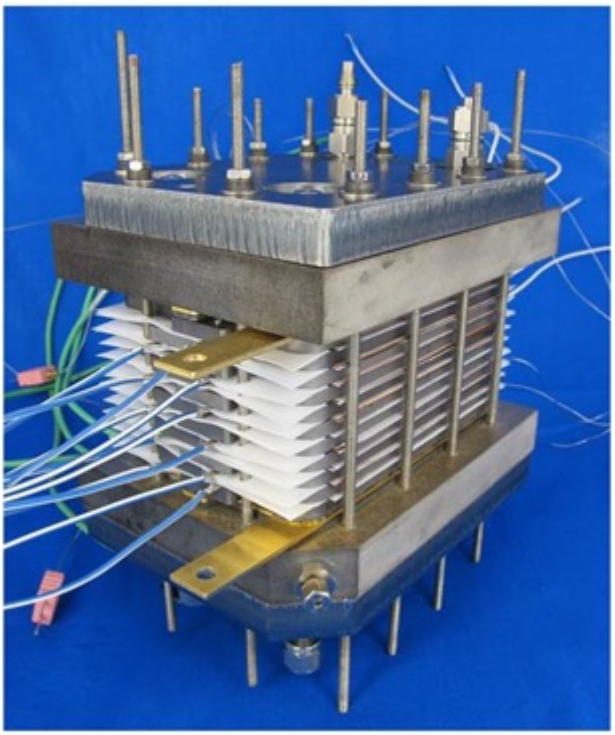


Abbildung 3-15: 10-Zellen-Stack

Nachdem der Stack aufgebaut und in den Prüfstand eingebunden war, wurde er in einem Dauerlauf von 50 Stunden bei einem Betriebspunkt von i“=0,2 A/cm² stabilisiert. Während der Stabilisierung war eine durchgehende Betreuung des Stacks notwendig, da die erweiterte Visualisierung und Steuerung in ihrer ersten Praxisanwendung noch ihre Zuverlässigkeit beweisen musste. Deshalb erfolgte der Dauerlauf nicht an einem Stück, sondern in mehreren Tagesversuchen von 10 Stunden. Der letzte Lauf konnte über 30 Stunden am Stück erfolgreich absolviert werden. In Abbildung 3-16 ist zu erkennen, dass die MEA über die 5 Versuchsläufe bei einer Stacktemperatur von 160°C und variierenden Lambdawerten ($\lambda_{O2/H2}$ = 2..2,5) ein stabiles Verhalten mit einem Spannungsmittelwert von U_i ~ 642mV zeigt. Die Versuche wurden ohne ein vorhergehendes Einfahren des Stacks mit trockenem, reinem Wasserstoff gefahren.

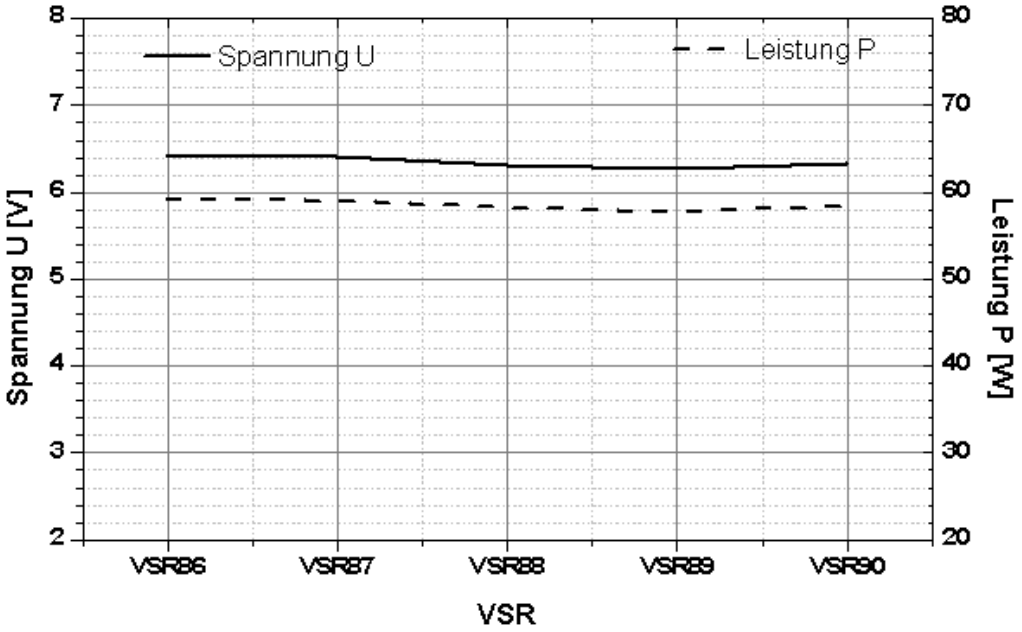


Abbildung 3-16: Dauerlauf 10-Zellen-Stack

Durch das Bekanntgeben des Produktionsstopps der bisherigen Bi-Polarplatten zum Ende des Jahres 2015, musste der Hersteller gewechselt werden. Die unterschiedlichen Eigenschaften der Platten der beiden Hersteller wurden bereits in Kapitel 3.1.1 erörtert. Um die Dichtigkeit des Stacks zu verbessern und gleichzeitig eine höhere Elastizität bei der Belastung der einzelnen Bipolarplatten zu erreichen, wurde mit den neuen Bipolarplatten das neue Dichtungsmaterial getestet. Es wurden die Dichtungen, zwischen denen die MEAs liegen, von 0,06 mm PTFE auf 0,2 mm FKM umgestellt. Die PTFE Dichtungen wurden mit den MEAs vom MEA Lieferanten bezogen. Sie waren besonders geeignet, um Einzelzellen zu testen, weil sie nicht an den MEAs haften und mehrmals verwendet werden konnten. Für den Einbau in größeren Stacks haben sie sich als zu dünn und unflexibel erwiesen. Eine akzeptable Dichtigkeit konnte nur mit einem zu hohen Anpressdruck für die Bi-Polarplatten erreicht werden.

Um die Änderungen bewerten zu können, wurde ein 2-Zellen-Stack aufgebaut, der in mehreren Versuchen über 80 Stunden gefahren wurde und Kenngrößen zeigte, die zu einer Freigabe der neuen Komponenten für den 20-Zellen-Stack führten. So konnte bei einer Stromdichte von i“=0,5 A/cm² eine Leistung von P=23 W gezeigt werden (s. Abbildung 3-17, Abbildung 3-18).

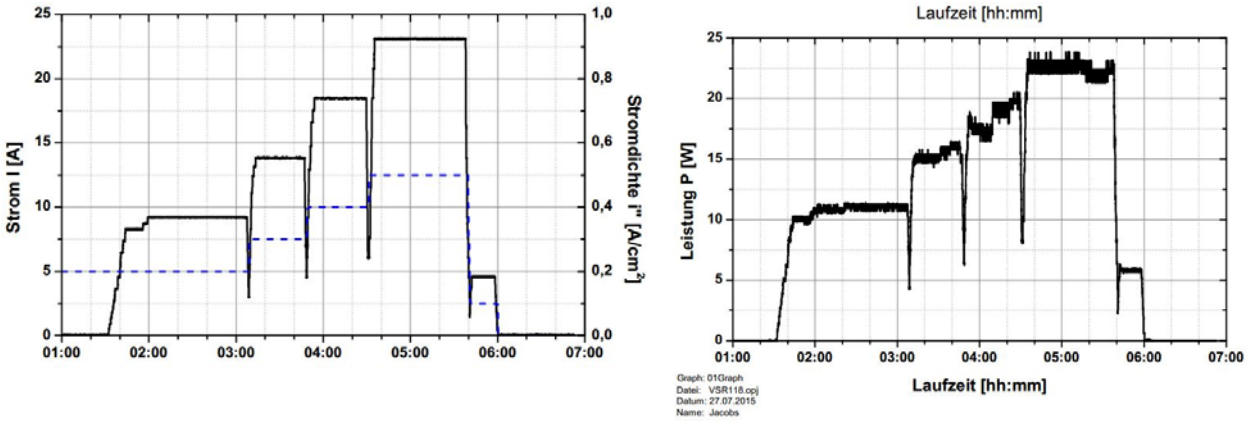


Abbildung 3-17: Strom- / Leistungsverlauf Start 2-Zellen-Stack

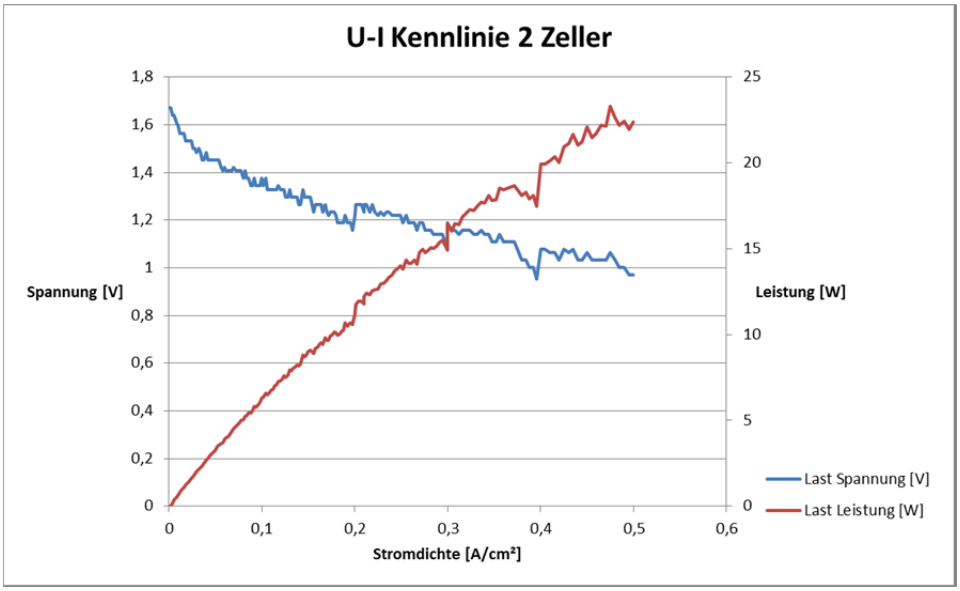


Abbildung 3-18: Kennlinie 2-Zellen-Stack

3.3.3 AP 3.3: Aufbau und Inbetriebnahme des 20-Zellen-Stack mit Wasserstoff

Der 20-Zellen-Stack wurde nach demselben Schema aufgebaut, wie der 10-Zellen-Stack. Im ersten Schritt wurde der Anpressdruck mittels einer Druckfolie sichergestellt. Die Endplatten wurden für den 20-Zellen-Stack aus einem Verbundwerkstoff hergestellt. Die Materialdicke wurde auf 40 mm verdoppelt, um die nötige Steifigkeit ohne zusätzliche Stahlplatten zu gewährleisten. Das Gewicht für beide Platten konnte durch den Wegfall der Stahlplatten mit diesem Werkstoff um fast die Hälfte auf 2.920 g reduziert werden. Die Flächenheizungen an den Seiten wurden vor dem Einsetzen der Endplatte zwischen den Gewindestangen und den Bi-Polarplatten geschoben (s.Abbildung 3-19).

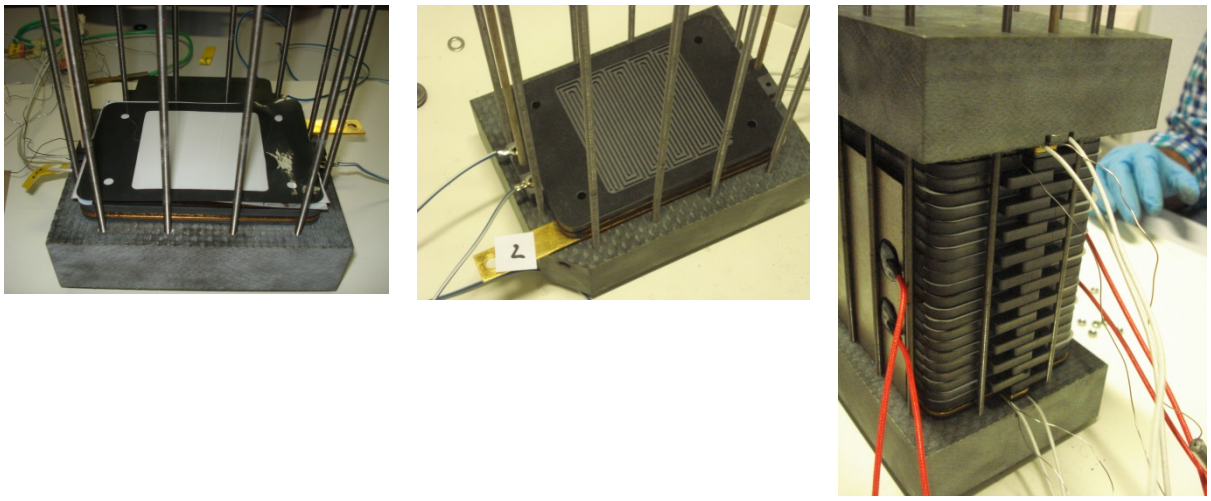


Abbildung 3-19: Montage 20-Zellen-Stack

Der Brennstoffzellenprüfstand wurde im Projektverlauf für die aktuelle Brennstoffzelle und die durchzuführenden Untersuchungen angepasst und umgebaut. Das höhere Einbaumaß des 20-Zellen-Stacks machte Veränderungen am Profilrahmen des Prüfstandes nötig. Die höheren Stoffumsetzungen erforderten andere Mass Flow Controller. In den Versuchen mit dem 10-Zellen-Stack gab es Probleme mit Kondenswasser, was sich an der Kathodenabluftseite sammelte und die Abgasabführung störte. Deswegen wurde eine Kondensatfalle in den Prüfstand integriert. Um den Stack gezielt mit Dampf oder Gasgemischen bestücken zu können, wurde eine Bypass Strecke vor der Anode angebracht. So wird der Stack erst beaufschlagt, wenn das Mischungsverhältnis stabil ist. Das Nachrüsten von Flächenheizungen und Messstellen machte einen Neubau des Schaltschrankes nötig Abbildung A-17 zeigt den Messstellenplan des angepassten Brennstoffzellenprüfstands. Außerdem wurde eine neue Steuerung programmiert, die die neuen Messstellen berücksichtigt und Basis für die Gesamtsteuerung im gekoppelten Betrieb wurde.

Vor Einbau des Stacks in den Prüfstand wurde der 20-Zellen-Stack erfolgreich auf Dichtigkeit getestet.

Bei Inbetriebnahme des 20-Zellen-Stacks zeichnete sich das System durch eine gute Dichtigkeit und eine konstante Leerlaufspannungen mit wenig Streuung aus (s. Abbildung 3-20)

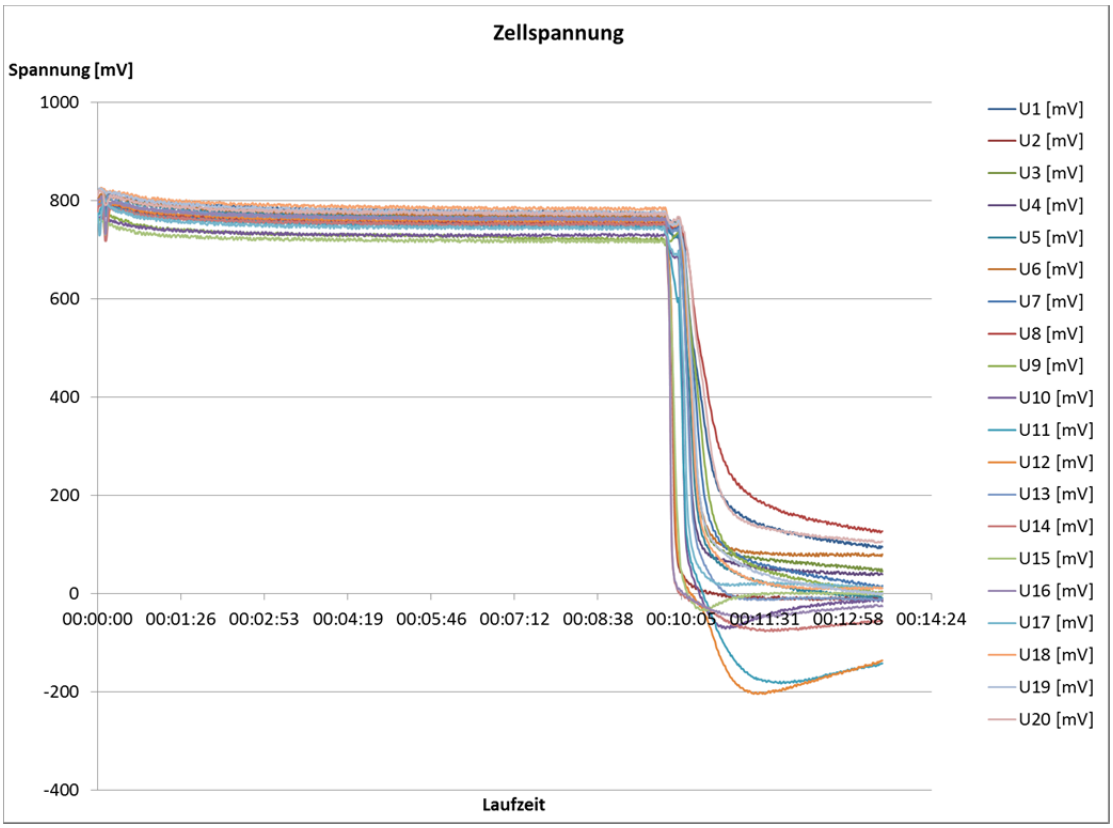


Abbildung 3-20: 20-Zellen-Stack in erster Leerlaufspannung

Entsprechend den Versuchen mit dem 10-Zellen Stack sollte ein Dauertest mit gleichmäßiger Belastung von 0,2 A/cm² mit einer Laufzeit von 50 Stunden durchgeführt werden. Hierbei sollte die Last bis 0,2 A/cm² schrittweise hochgefahren werden. Bei einer Stromdichte von 0,05 A/cm², brach Zelle 17 ein (s. Abbildung 3-21). Der Versuch wurde daraufhin beendet.
Weitere Versuche den Stack zu stabilisieren wurden aus folgenden Gründen nicht unternommen:
1. Der Stack wäre weiter in sich „verbacken“ und somit ein Tausch der Zelle nicht mehr möglich gewesen.
2. Für die stabile Nutzung der MEA ist ein Dauerlauf bei möglichst gleicher Belastung notwendig. Ein wiederholtes Hochfahren der Stack Last gleicht den Starts und Stops und führt zur Degradation der Zellen.
3. Bei einem Austausch der Zelle zu einem späteren Zeitpunkt, wäre die Degradation der Zellen innerhalb des Stacks inhomogen gewesen.

Der Austausch der Zelle 17 wurde zu diesem Zeitpunkt als unproblematisch angesehen.

Eine optisch nicht erkennbare Undichtigkeit der MEA ist als Ursache für den Ausfall zu vermuten. Es sind vorab keine Dichtigkeitstests der Einzelzellen weder beim Hersteller noch von bei der Aixcellsys vorgenommen worden. Mikroundichtigkeiten können sich durch den Betrieb schrittweise verstärken und zum Ausfall der Zelle führen.

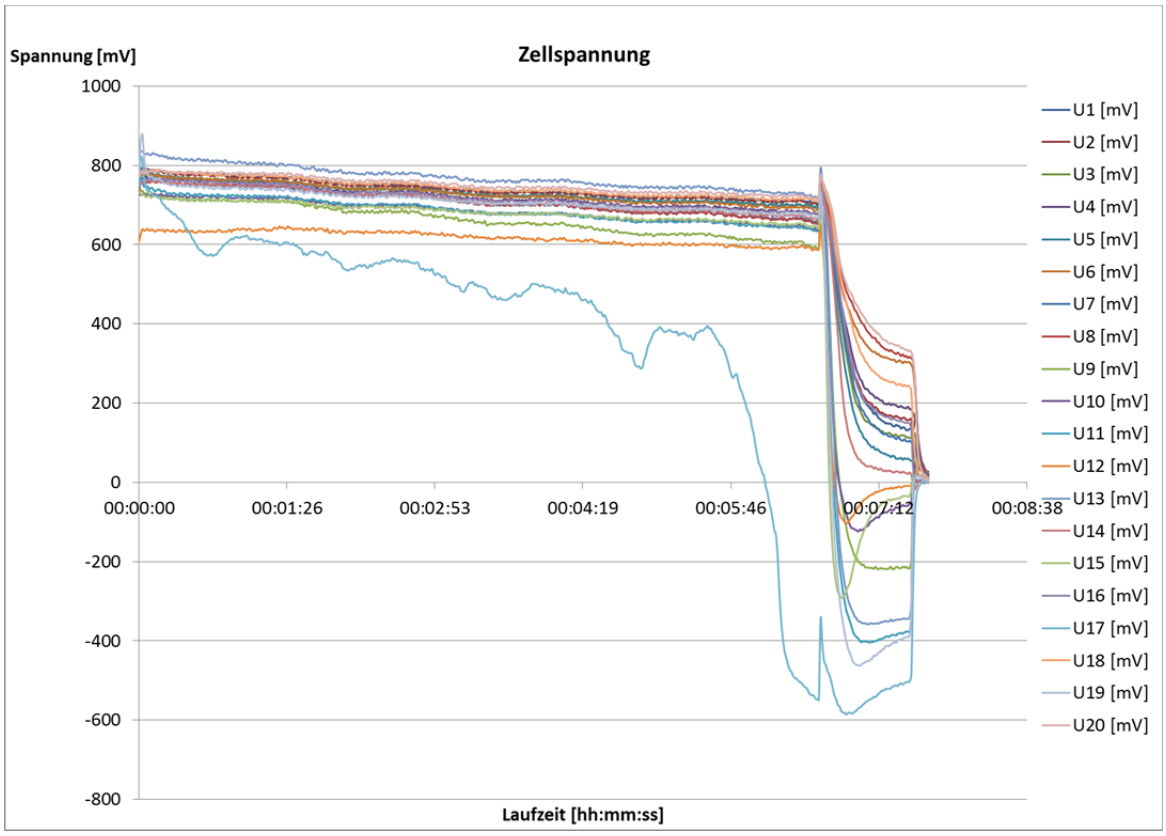


Abbildung 3-21: Spannungsverlust Zelle 17 bei 0,05 A/cm²

Der Stack wurde aus dem Prüfstand gebaut und die Zelle 17 ausgewechselt. Dies hatte zur Folge, dass Undichtigkeiten am Stack auftraten, die zu Alarmmeldungen im Prüffeld führten. Um die Undichtigkeiten zu beheben wurden die Anzugsmomente der Zuganker, die zunächst bei 1,5 Nm lagen, erhöht. Die Gewindestangen wurden in Material und Dicke entsprechend angepasst. Das System war nun mechanisch stabil. Im weiteren Verlauf wurden die verformten Dichtungen gegen Neue gleichen Fabrikats ausgetauscht, dabei ist eine MEA delaminiert und wurde entfernt.

Nach dem Wiederaufbau belegte der Handgassensor einen dichten Stack. Allerdings zeigte sich schon bei den ersten Versuchen im Leerlauf, dass es Spannungsverluste an den Zellen 10, 11 und 14 gab. Es ist zu vermuten, dass sich die Schichten innerhalb des Stacks beim Wechseln der Zelle verschoben haben. Nach Auskunft des Herstellers reicht eine Überlappung von 0,1mm von Dichtung und aktiver Fläche, um die Zellspannung zu beeinflussen. Es können Umkehrspannungen auftreten. Diese Zellen wurden überbrückt, während der Stack 50 Stunden lang mit einer Last von 0,1 A/cm² stabilisiert wurde. Diese Inbetriebnahme Versuche fanden manuell gesteuert und in Tagesläufen von je 8 Stunden Dauer statt. Wie sich in der Folge zeigte, fielen weitere Zellen aus. Die erhoffte Stabilisierung fand nicht statt.

Nach Ablauf der 50 Stunden waren die Zellen 6, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15 und 18 überbrückt. Es konnte eine maximale Stromdichte von 0,14 A/cm² erreicht werden. Mit der Überbrückung von Zellen kann Erfahrungsgemäß kurzfristig eine entsprechende Gesamtspannung dargestellt werden. Es führt aber mittelfristig dazu, dass weitere

Zellen in Mitleidenschaft gezogen werden. Zu diesem Zeitpunkt hätte ein komplett neuer Stack aufgebaut werden müssen, was jedoch auf Grund des fortgeschrittenen Stadiums des Projektes nicht mehr möglich war. Unter diesen Bedingungen wurde eine U-I Kennlinie gefahren (s. Abbildung 3-22).

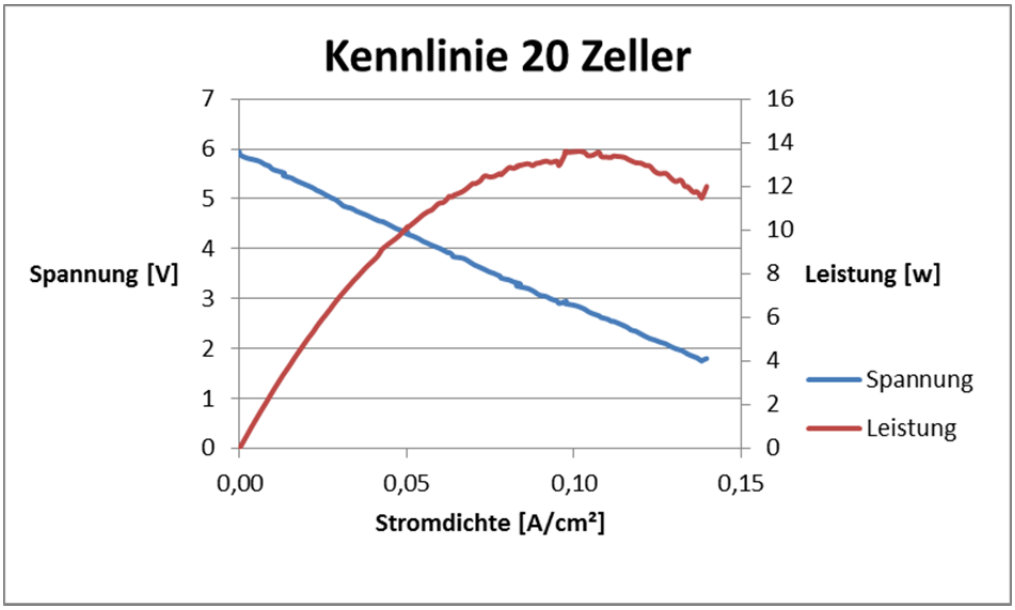


Abbildung 3-22: U-I Kennlinie 20-Zellen-Stack

Im Anschluss wurden weitere Versuche durchgeführt, um die thermischen Eigenschaften des 20-Zellen-Stacks zu prüfen. Insbesondere ging es um eine Einschätzung des neuen Heizsystems. Die zur Verfügung stehenden Heizungen wurden in den 8 Versuchen in verschiedenen Kombinationen zusammen benutzt, um den Stack auf Betriebstemperatur aufzuheizen. Dabei wurde festgestellt, dass auf die Heizungen in den Endplatten nicht verzichtet werden kann. Die Aufheizzeit des Stacks mit 20 Zellen betrug 40 Minuten. Ein Optimierungspotential wird in der Verwendung von Wärmeleitschichten zwischen Heizung und Stack gesehen. Dies zeigt ein Test mit Materialien von mittlerer Wärmeleitfähigkeit und mittlerer Steifigkeit. Eine gleichmäßige Erwärmung des Stacks konnte gemessen werden.

3.4 Arbeitspaket 4: Steuerung

Auf der Grundlage des Projektes Mimemiz (BMBF – Förderkennzeichen 02PG2407)[WH10] wurde eine Gesamtsystemsteuerung entwickelt. Aufgrund der höheren Leistung des Gesamtsystems wurde die Steuerung neu aufgebaut und erweitert.

3.4.1 AP 4.1 und AP 4.2: Auslegung, Aufbau und Programmierung der Steuerung

Bei der Entwicklung der Steuerung soll auf die spätere Einsatzfähigkeit einer Microcontroller Steuerung Rücksicht genommen werden. Als Entwicklungsplatine wird ein Open Source Board verwendet. Somit stehen alle Platinenlayouts zur Verfü-

gung. Mit dieser Variante kann eine Testumgebung aufgebaut werden, welche genug Freiheitsgrade zum Entwickeln und Testen zur Verfügung stellt. Weiterhin bietet die Platine schon Hardware Ausgänge (Mosfets) welche zum Ansteuern von Heizungen und Pumpen benutzt werden können. Es sind Eingänge für Thermoelemente und Thermistoren vorhanden.

Da alle Microcontroller Pins über Stecker zur Verfügung stehen, können zusätzlich benötigte Funktionen einfach über „kleinere“ Aufsteckplatinen realisiert werden. Diese Steuerung wurde modular ins Gesamtsystem integriert. Als Visualisierungsrechner wurde ein Einplatinencomputer, welcher mit dem Linux Betriebssystem betrieben wird, aufgesetzt. (s. Abbildung A-12)

Die Entwicklung von Einplatinencomputern ist momentan rasant und sie sind eine günstige Möglichkeit zur Realisierung einer Visualisierung des Microcontroller-Gesamtsystems. Durch die Verwendung des kostenfreien Linux Betriebssystems können zusätzlich Kosten eingespart werden.

Im Projekt Mimemiz (BMBF – Förderkennzeichen 02PG2407) [WH10] wurde eine erste Version eines „Gesamtsystems“ programmiert. Dieses wurde soweit erstellt, dass ein gekoppelter Betrieb technisch möglich war. Die vorhandene Software aus dem Mimemiz Projekt wurde als Grundlage für die neue Software verwendet und weiterentwickelt. In der weiterentwickelten Version sind die Teilsysteme Reformer und Stack voll integriert. Hierdurch ist eine vollständige Überwachung der Systeme möglich. In Abbildung A-18 ist ein Teil der Visualisierung abgebildet. Es ist die Hauptoberfläche und die Zellspannungsüberwachung zu sehen.

Microcontroller Entwicklungssystem

Visualisierung

Die Visualisierung des Microcontrollersystems wurde in C++ mit der GUI Bibliothek WX-Widgets programmiert. Eine Fernwartung wurde eingerichtet. Somit ist es, wenn die Brennstoffzelle im Feld betrieben wird, problemlos möglich diese über das Internet zu erreichen und zu kontrollieren.

Microcontroller Steuerung

Die Steuerung wurde mit der für diese Systeme gängigen Programmiersprache C programmiert. Zunächst wurde die Programmstruktur erstellt. Hierzu gehören die Initialisierung der Hardware und die grundsätzliche Ablaufstruktur des Programms. Dieses Grundgerüst kann nun um Funktionalitäten erweitert werden. Als erste Funktionalität wurde die Lüfter Steuerung zur Kühlung des Stacks auf dieser Plattform programmiert und erfolgreich eingesetzt. Weitere Funktionen zur Ansteuerung von Balance of Plant Komponenten wurden implementiert.

3.4.2 AP 4.3: Anpassung und Optimierung

Ausgehend von der Überlegung, eine Berghütte mit Brennstoffzellenstrom zu versorgen, wurde zunächst ein exemplarischer Lastgang ermittelt. Es wurde veranschlagt, dass die Berghütte über einen Kühlschrank und einen Gefrierschrank verfügt, dass im Winter 12 Stunden pro Tag ein Beleuchtungssystem mit LEDs betrieben wird, jeden Tag 4 Stunden fern gesehen und 3 Stunden Radio gehört wird, dass ein Toaster benutzt und ein Tablett PC geladen wird, dass jeden zweiten Tag eine Spülmaschine und zweimal pro Woche die Waschmaschine läuft. In der graphischen Darstellung im Anhang Abbildung A-19 ist zu erkennen, dass dieses Konzept mit geeigneten Mitteln umzusetzen ist.

Um den Strom, den die Brennstoffzelle kontinuierlich erzeugt, zu speichern und bei Verbrauchsspitzen wieder frei zu setzen, ist eine leistungsfähige Pufferbatterie nötig. Da das System nach einem Kaltstart zunächst auf eine Starttemperatur aufgeheizt werden muss, dient die Batterie auch als Startbatterie.

Als Batterie wurde ein Lithium-Eisen-Phosphat-Akku (LiFEPO4) vorgesehen. Die Lithium-Eisen-Phosphat-Akkus verfügen über eine hohe Kapazität, sind leicht und universell einsetzbar. Die Zellen haben eine hohe Sicherheit bei Zerstörung und Fehlbehandlung des Akkus. Die innovative Technologie bietet eine hohe Betriebssicherheit, lange Standzeiten und große Temperaturbereiche. Sie können, dank BMS-Schutzbeschaltung, mit handelsüblichen Blei-Ladegeräten (min. 14,4 Volt) aufgeladen werden. Blei Akku Ladegeräte können günstig bezogen werden. Daher ist es nicht notwendig eine eigene Schaltung zum Laden des Akkumulators zu entwickeln. Um auf die notwendige Ladespannung zu kommen wird zusätzlich ein Spannungswandler benötigt der die Spannung auf die notwendige Spannung für das Ladegerät anhebt. Im Test mit dem 20-Zellen-Stack wird der optimale Betriebspunkt ermittelt. Der Wandler wird entsprechend gewählt. Ein weiterer Spannungswandler wird benötigt, um Verbraucher mit der Netzspannung von 230V AC zu versorgen.

Eine Mini-Membran-Pumpe, die als Kathodenluftgebläse mit einem regelbaren Volumenstrom von 6slm gegen einen Systemdruckabfall von etwa 150mbar arbeitet, versorgt das System mit Umgebungsluft. Im Laufe des Projekts wurden weitere Hardwarekomponenten, wie zusätzliche Heizungen zum Beheizen der Seiten des Stacks, hinzugefügt. Diese Heizungen dienen zur Reduzierung der Anfahrzeit des Stacks. Im Laufe der Betriebszeit wurden weitere Softwarekomponenten, welche den Versuchsbetrieb erleichtern, implementiert. Beispielsweise das vollautomatisierte Abfahren einer Leistungskennlinie. Zusätzlich wurde die Temperaturüberwachung optimiert. Die Abschalttemperaturen können nun in der Visualisierung parametriert werden. Hierdurch wird die Flexibilität des Prüfstandes weiter erhöht.

Um das System zu starten, wird der Brennstoffzellenstack zunächst mit den Flächenheizungen auf eine Starttemperatur von 120°C aufgeheizt. Danach werden die Gase freigeschaltet. Der Stack wird durch die Prozessabwärme der offenen

Zellspannung auf die Betriebstemperatur von 150°C erwärmt. Nun ist es möglich, den Stack mit einem Verbraucher zu belasten. Es wurde eine Rampenfunktion entwickelt, die es ermöglicht, den Kaltstart und das Herunterfahren des Stacks möglichst schonend und standardisiert durchzuführen. Dies war besonders für die Untersuchung der Degradation der MEAs durch aufeinanderfolgende Start-Stopp-Zyklen wichtig.

In einer Excel Tabelle werden Parameter hinterlegt, die insbesondere den zeitlichen Ablauf verschiedener Lambdawerte und kleinschrittiger Stromdichteänderungen definieren. Diese Tabelle wird von der Steuerung ausgelesen. Nachdem empirisch optimale Start-Stopp-Parameter entwickelt wurden, war es so möglich, die Zyklen unter reproduzierbaren Bedingungen zu durchlaufen. Über eine solche Rampenfunktion wird der Stack auf seine Sollstromdichte gefahren. Das Kühlsystem hält den Stack auf einer konstanten Temperatur von 170°C. Notabschaltungen des Gesamtsystems werden durch eine Einzelzellspannung von weniger als 250mV oder eine Stack Temperatur von weniger als 120°C oder mehr als 180°C provoziert.

3.4.3 AP 4.4: Systembetrieb mit der Gesamtsystemsteuerung

Der Systembetrieb mit der Gesamtsteuerung konnte in der Gesamtheit nicht gezeigt werden. Allerdings konnten die implementierten Funktionen gezeigt werden. So wurde die Kopplung des 10-Zellen-Stacks mit dem Reformer und die Luftkühlung über die Gesamtsteuerung gefahren. Andere Funktionen sind so weit möglich implementiert.

3.5 Arbeitspaket 5: Systembetrieb aus Reformer und Brennstoffzelle

Der Reformer wurde mit der Brennstoffzelle gekoppelt. In dieser Konfiguration erfolgte ein Betrieb von Reformer und Brennstoffzelle über 100 Stunden. Die beiden Systeme wurden in diesem Stadium nur einfach gekoppelt.

3.5.1 AP 5.1: Gekoppelter Betrieb des 10-Zellen-Stacks

Diese Versuchsreihe bildet mehrere Dauerläufe mit einer Gesamtstundenzahl von etwa 140 Stunden im gekoppelten Betrieb mit dem Reformer ab. Es wurde ein Betriebspunkt von ca. i“=0,4 A/cm² eingestellt und dabei eine Leistung von 50 W abgenommen. Eine Kopplung in 100 Stunden wurde bei einer durchschnittlichen Zellspannung von 604mV erfasst. Bei einer Stromstärke von i“=0,3A/cm² wurde eine durchschnittliche Zellspannung von 545mV dargestellt. In den letzten Stunden der Versuchsreihe sieht man einen Spannungsverlust der 3. Zelle (s. Abbildung 3-23).

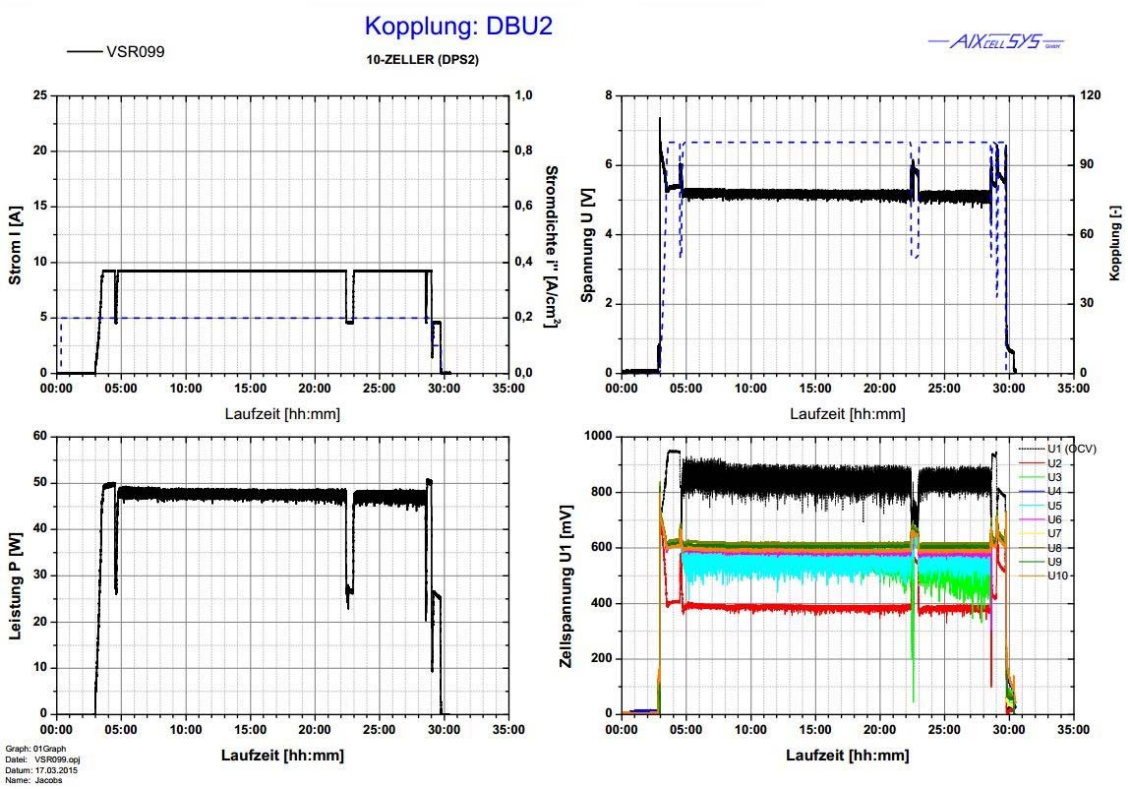


Abbildung 3-23: Dauerlauf mit gekoppeltem System

Um den Stack auf Degradation zu untersuchen wurden Start-Stopp-Zyklen im Kopplungsbetrieb mit feuchtem Reformat (SCR=2,5) und einem CO-Gehalt von 3 Vol.-% gefahren. Die Spannungsabnahme lag bei etwa 0,3mV/h. Die Ursache für den hohen Degradationswert liegt vermutlich an den Spannungsschwankungen der 3. Zelle. Vergleicht man dagegen im letzten Zyklus (Versuchsreihe 99) ausschließlich nur die ersten 15 Betriebsstunden, so ergibt sich in dieser Zeit eine Degradationsrate von 0,1mV/h.

Die Ursache der Spannungsschwankungen konnte nach Demontage des Stacks festgestellt werden. In der aktiven Fläche der betreffenden MEA hatte sich ein Loch ‚eingebrannt'. Der Grund dafür ist nicht vollständig geklärt. Aufgrund des hohen Wasseranteils konnte die letzte durchströmte Zelle nicht stabilisiert werden und wurde kurzgeschlossen. Daher wurde der Strom direkt an der Bipolarplatte abgegriffen, was zu einem direkten Spannungsabfall dieser Zelle führte. Aufgrund des elektrischen Widerstands oder durch ein messtechnisches Problem können diese Verluste aber begründet werden. Betrachtet man allerdings die Zellspannung und vernachlässigt dabei die defekte Zelle sowie die Zelle, bei der der Strom abgegriffen wurde, so ergibt sich im letzten Zyklus noch eine durchschnittliche Zellspannung von 598mV.

Zur Einordnung des Degradationsverhaltens werden die Ergebnisse mit den Untersuchungen von Schmidt / Baurmeister [SB08] verglichen. Sie führten ihre Untersuchungen an einer BASF Celtec®-P MEA, bei dem Messpunkt i''=0,2A/cm2 und reinem Wasserstoffbetrieb, durch. In einem kontinuierlichen Dauerlaufbetrieb wurde eine Degradationsrate von 0,005mV/h festgestellt. Des Weiteren wurde das Degra-

dationsverhalten in einem Start/Stopp-Zyklus ermittelt. Dabei wurde ein Verlust von 0,011mV/h bzw. 0,2mV/Zyklus erfasst. Die untersuchten Start-Stopp-Strategien mit reinem Wasserstoff, die an einer Einzelzelle durchgeführt wurden, ergaben einen Verlust von 0,114mV/Zyklus (ohne Dampf und N2-Spülungen). Die Untersuchungen aus dem DBU-Projekt (Az. 29412) an einer BASF-MEA mit synthetischem Reformat (trocken, CO=2%) ergaben bspw. eine Degradation von 2,25mV pro Start/Stopp.

Als letzte Versuchsreihe wurden mehrere U-I Kennlinien des gekoppelten 10 Zellen Stacks ermittelt. Stellvertretend ist Abbildung 3-24 zu betrachten.

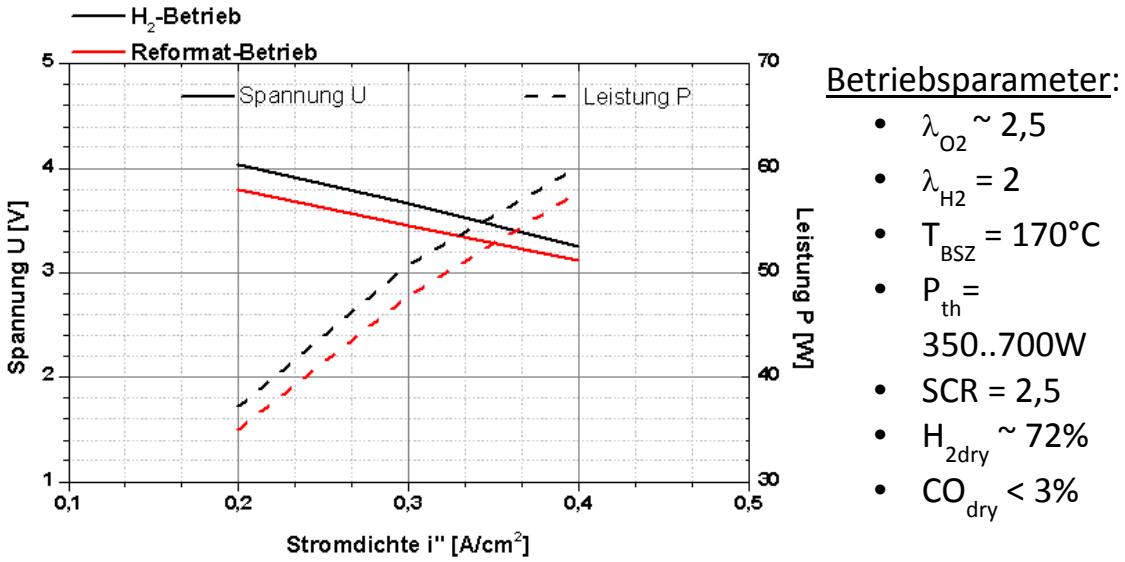


Abbildung 3-24: U-I Kennlinien 10-Zellen-Stack

Nach Erreichen des 2. Meilensteins wurde im weiteren Verlauf der Stack mit 7 intakten weiterbetrieben. Die anschließenden Untersuchungen ergaben beim Messpunkt i‘‘=0,2A/cm² eine durchschnittliche Zellenleistung von 5,3W (H2) und 5W (Reformat), sowie beim Messpunkt i‘‘=0,4 A/cm²: P_{H2}=8,6 W und $P_{Reformat}$=8,24 W. Zwischen den eingesetzten Brennstoffen beträgt der Leistungsunterschied beim höheren Messpunkt 4%. Die Ergebnisse des MEA Herstellers ergaben für den Messpunkt i‘‘=0,4 A/cm² eine Leistung von ca. 10,6 W im Einzelzellen Test.

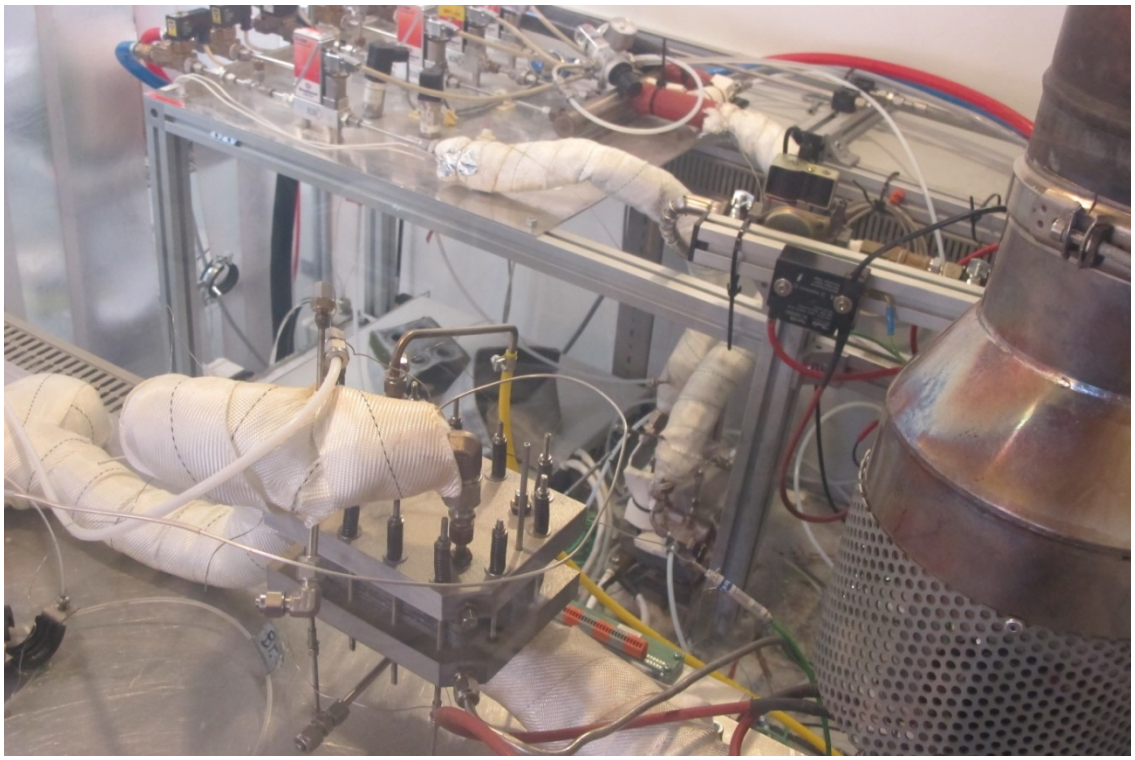


Abbildung 3-25: Konstruktive Anordnung von Reformerprüfstand (unten) und Brennstoffzellenprüfstand (oben)

3.5.1.1 Ergebnisse zum Reformer

Der Betrieb des Reformers in Kopplung mit der Brennstoffzelle erfolgte bei einer Brennstoffleistung von etwa 350 W. Die Temperatur am Austritt des Reformers lag bei 250 °C (s. Abbildung 3-26). Der Austritt des Brenners lag bei ca. 225 °C. Über den Zeitraum von 100 Stunden weisen die Verläufe der Temperaturen auf einen stabilen stationären Betriebszustand von Reformierung und Verbrennung hin. Die innerhalb des Versuches erfolgten Zwischenstopps waren geplant und hatten keine Fehlfunktion als Ursache.

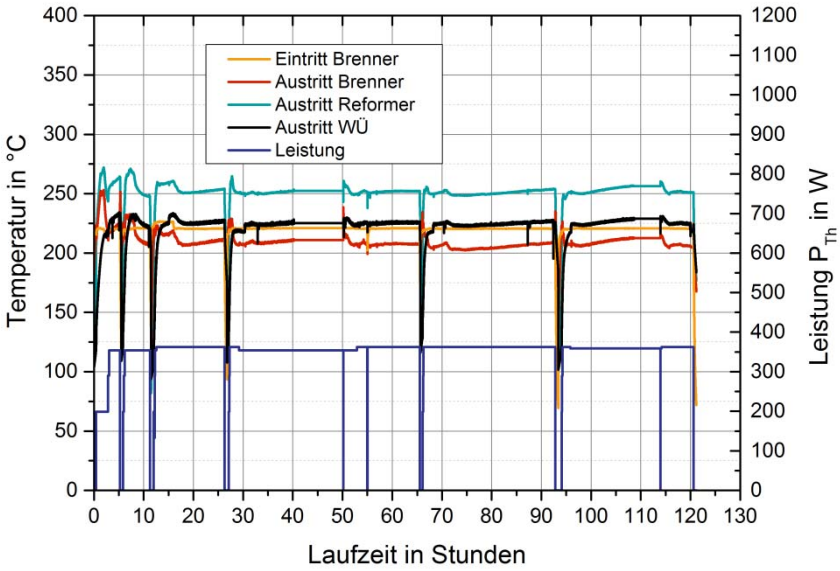


Abbildung 3-26: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers im Kopplungsversuch, Brennstoffleistung 350 W, Raumgeschwindigkeit 15750 h-1, S/C = 2,5

Aufgrund der Versorgung der Brennstoffzelle mit dem Reformat des Reformers erfolgten die Messungen nicht kontinuierlich (s. Abbildung 3-27). Die Ausbeute an Wasserstoff liegt zwischen 70 % und 75 % vom trockenen Reformat. Der Anteil an Kohlenmonoxid liegt zwischen 3 % und 5 %. Beides lässt auf eine funktionierende Reformierung schließen. Der Anteil an Methan befindet sich unterhalb der messbaren Grenze. Kohlendioxid liegt mit knapp über 20 % im erwarteten Bereich. Die Messdaten zeigen keine Degradation der Ausbeute an Wasserstoff im Reformat über der Betriebszeit.

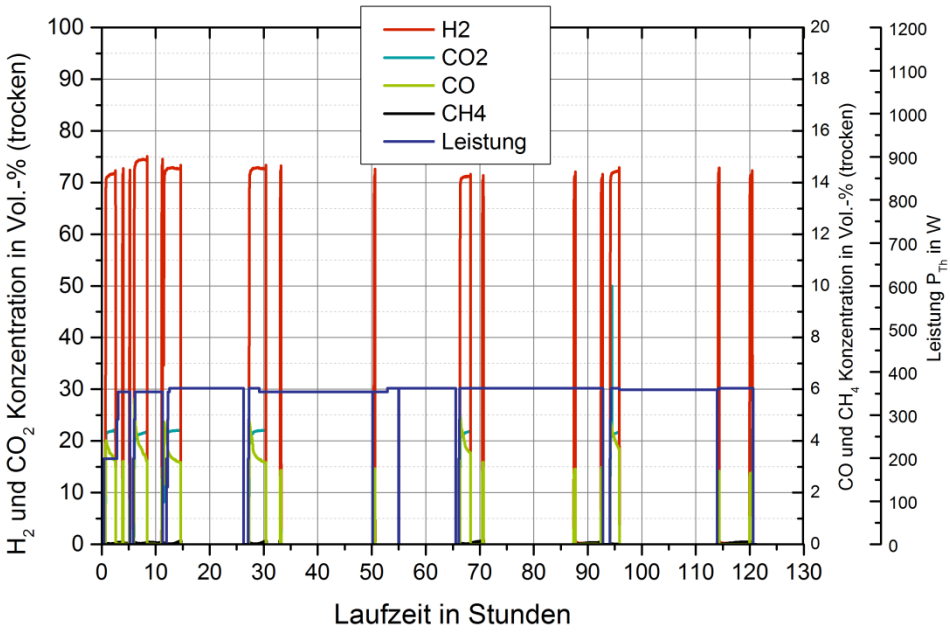


Abbildung 3-27: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers im Kopplungsversuch, Brennstoffleistung 350 W, Raumgeschwindigkeit 15750 h^{-1}, S/C = 2,5

Da der Versuchsträger nach dem vorangegangenen Einzelbetrieb (siehe Abschnitt 3.2.2) nicht demontiert wurde, repräsentieren die nachfolgenden Befunde den Einfluss sowohl seines einzelnen als auch seines gekoppelten Betriebs.

Infolge der jeweils ähnlichen Versuchsbedingungen hinsichtlich Temperatur, Druck und Stoffströmen sind vergleichbare Beanspruchungen der Bauteile, wie im Einzelversuch des scalierten Reformers (s. Kapitel 3.2.3) vorher beschrieben, zu erwarten. So wiesen nach Demontage des Reformers die Wärmeübertragerbleche die entsprechenden thermisch bedingten Verfärbungen und Wölbungen auf (s. Abbildung 3-28). Die nicht beschichteten Wellbleche zeigen vergleichbare Anlassfarben ohne Verformungen wie im vorangegangenen Versuch.

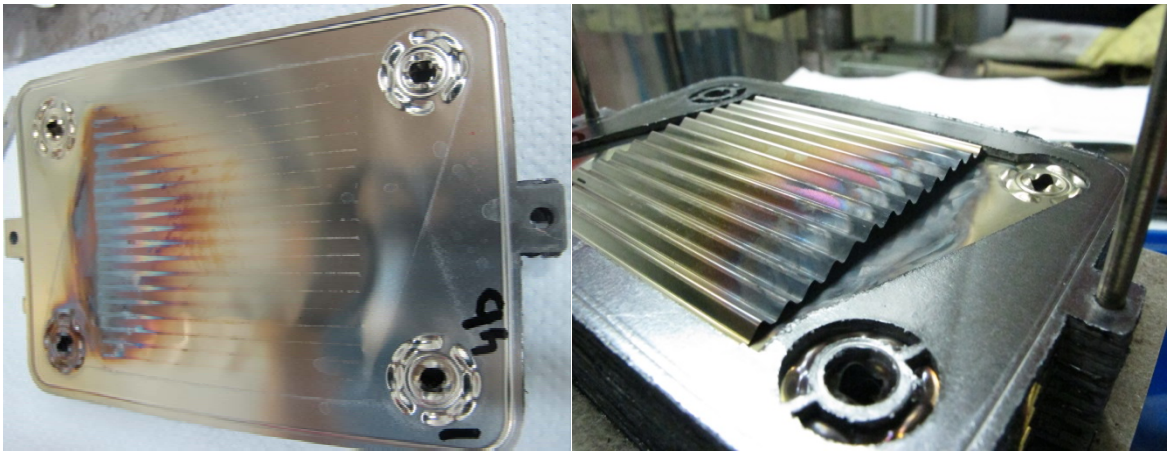


Abbildung 3-28: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Wölbungen, nicht beschichtetes Wellblech mit Verfärbungen (rechts)

Nach Betrieb des Reformers ist der Katalysator für die Reformierung dunkelgrau (s. Abbildung 3-29). Im Gegensatz zum vorangegangenen Einzelversuch des scalierten Reformers, in welchem der Katalysator heller und bräunlich gefärbt ist, deutet dies auf eine stärkere Einfärbung mit zunehmender Betriebszeit hin. Die Graufärbung erhöht die Wahrscheinlichkeit für das temporäre Vorhandensein von Kohlenstoff als Zwischenprodukt auf dem Weg von Methanol zu Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid auf dem Katalysator. Aus ihr kann jedoch anhand der vorliegenden Daten kein Zusammenhang zwischen der Degradation des Katalysators und einer Veränderung seiner Farbe abgeleitet werden. Abrasiv bedingte Veränderungen sind nicht erkennbar.

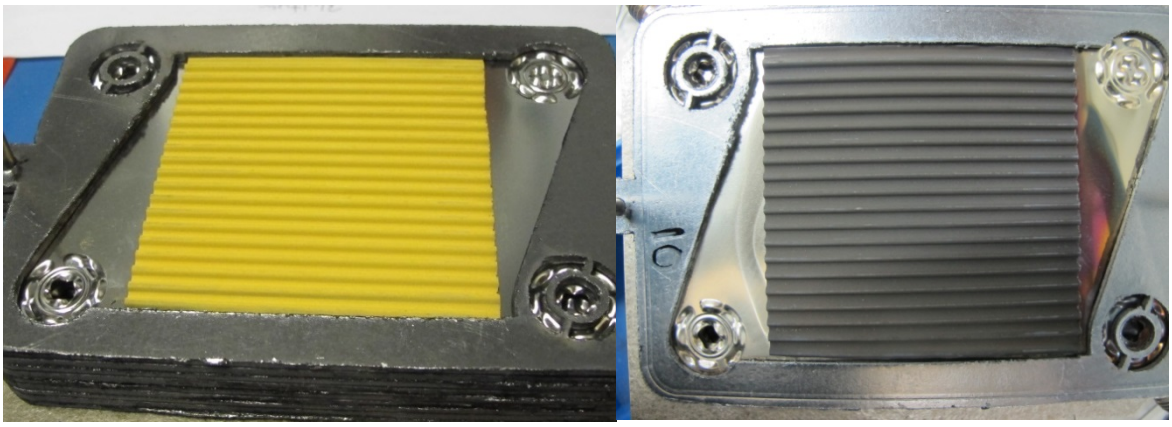


Abbildung 3-29: Wellblech mit Reformerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch

Nach dem Betrieb des Systems ist der Katalysator für die Verbrennung dunkelgrau (s. Abbildung A-14). Im Gegensatz zum o.g. vorangegangenen Versuch sind keine bräunlich verbliebenen seitlichen Bereiche am Eintritt vorhanden. Die gleichmäßigere Graufärbung steht hier in Verbindung mit der längeren Betriebszeit. Ein Zusammenhang zwischen einer Degradation des Katalysators und einer Veränderung seiner Farbe ist aus der Funktion heraus nicht ableitbar.

Schlussfolgernd aus den Versuchen ist der Betrieb des Reformers mit Brennstoffleistungen bei etwa 350 W einzeln und in Kopplung mit der Brennstoffzelle realisierbar. Die Ausbeuten an Wasserstoff blieben über die Versuchszeit bei Werten oberhalb 70 %. Der Anteil an Kohlenmonoxid lag im Toleranzbereich der Brennstoffzelle. Eine zusätzliche Shift-Stufe nach dem Reformer ist nicht notwendig. Jedoch bewirken thermische Gradienten systemimmanent eine Verformung der Wärmeübertragerbleche mit der daraus folgenden Beeinträchtigung der Zusammensetzung des Reformates durch innere Undichtigkeiten.

3.5.1.2 Ergebnisse zur Brennstoffzelle und zur Kopplung mit dem Reformer

Folgende Erkenntnisse konnten aus den Versuchsreihen mit dem 10 und 20-Zellen-Stack gewonnen werden:

1. Nach 150 Betriebsstunden im Dauerversuch zeichnete sich ein Lebensdauerende der MEA in Zelle 3 des 10-Zellen-Stacks ab. Auf Grund der unverändert guten Performance der übrigen 7 Zellen kann ausgeschlossen werden, dass die Auffälligkeiten der MEA im Zusammenhang mit der Reformatgasversorgung stehen.

2. Hingegen wurde in den Versuchsreihen mit dem 20-Zellen-Stack und in darauf folgenden Versuchen mit Komponenten aus diesem Stack festgestellt, dass Zellen frühzeitig nicht mehr funktionieren. Der Ausfall betraf auffallend häufig anodennahe Zellen. Hierfür kommen zwei Ursachen in Frage:

a) Die Ausfälle stehen im Zusammenhang mit einer Unterversorgung, deren Ursache in den unzureichenden Zulaufeigenschaften innerhalb des Stacks liegt. Numerische Simulationen könnten hierzu Aufschluss geben.
b) Eine Qualitätssicherung der MEAs fand durch den Test einer einzelnen MEA der Gesamtcharge beim Hersteller statt. Dies lässt keinen Rückschluss auf die Funktionsfähigkeit und Qualität aller Einzel-MEAs der Gesamtcharge zu. Dies muss zukünftig sichergestellt werden.

Die klare Zuordnung zu einer Ursache lässt sich im Nachgang nicht mehr treffen. Sie kann nur durch weitere Versuche, die die Effekte voneinander trennen, klären.

3. Umkehrspannungen, wie sie im 20-Zellen-Stack beobachtet werden konnte, können auftreten, wenn die Katalysatorschicht im Randbereich von der Dichtung überlagert wird. Hier sind Überlappungen von einem Zehntel Millimeter relevant. Solche Überlappungen lassen sich mit dem derzeitigen Montage- und Dichtungskonzept nicht verhindern, da eine exakte Positionierung der Standard MEA des Herstellers in Verbindung mit den beiden Dichtungen manuell, unter Berücksichtigung der gegebenen Toleranzen (+/-0,1mm), nicht möglich ist. An ausgebauten Zellen des 20-Zellen-Stacks ließen sich nach der Demontage des Stacks solche Überlappungen feststellen (Abbildung 3-30).

Abbildung 3-30: Dichtung nicht auf MEA zentriert

4. Trotz gleichen Dichtungsmaterials gab es, anders als bei der Einzelzellen Stack, beim 10-Zellen-Stack Probleme mit der Dichtigkeit. Es wurden Variationen des Anpressdruckes durch Erhöhung der Federkräfte vorgenommen. Beim Zerlegen des Stacks zeigte sich, dass einzelne Bipolarplatten durch zu hohen Anpressdruck Haarrisse hatten. Das Dichtungsmaterial wurde deshalb noch einmal in Absprache mit dem MEA Hersteller überar-

beitet. Die Dichtigkeit wurde durch den Short Stack nachgewiesen und konnte auch im 20-Zellen-Stack sichergestellt werden.

5. Der Betrieb mit dem Reformer lief erfolgreich. Die Spannung des Stacks unter Last liegt etwa 5% unter der Spannung im reinen Wasserstoffbetrieb. Der Leistungsverlust im Vergleich der Betriebsarten (Wasserstoff / Reformat) liegt bei weniger als 10%.

6. Es ist gelungen ein HT-Brennstoffzellensystem mit Methanol Reformierung aufzubauen und mit einer Gesamtsystemsteuerung zu betreiben. Die Steuerung überwacht die kritischen Temperaturen des Systems und sorgt für eine prozessrelevante Medienversorgung. Die Steuerung ermöglicht ein An- und Abfahren des Brennstoffzellenstacks über eine automatisierte Rampenfunktion. Mittels eines in die Steuerung integrierten Kühlungssystems wird der Stack bei einer konstanten Stacktemperatur betrieben.

7. Durch das neue Aufheizkonzept mit integrierten Endplatten und zusätzlichen Bipolarplatten-Heizungen, ist es möglich, den Stack innerhalb von 40 Minuten auf die erforderliche Starttemperatur von 120°C aufzuheizen. Erste Versuche mit wärmeleitfähigem, flexiblem Material zwischen den Heizungen und dem Stack zeigen, dass hier noch Potential besteht, die Zeit um weitere 5 bis 10 Minuten zu verkürzen.

3.5.2 AP 5.2: Gekoppelter Betrieb des 20-Zellen-Stacks

Da der Reformer mit dem 10-Zellen-Stack schon einen stärkeren Stack versorgt hatte, wurde in Absprache mit der DBU von einer Kopplung des Systems Abstand genommen.
Anstelle des Kopplungsversuches wurde ein 50 Stundentest mit dem skalierten Reformer durchgeführt um mögliche Degradationen zu provozieren.
Mit den verbliebenen MEAs wurden weitere Start-Stopp Versuche durchgeführt.

3.5.2.1 Ergebnisse des Alternativversuchs zum Reformer als Ersatz zum Kopplungsversuch

Alternativ zum gekoppelten Betrieb mit der Brennstoffzelle wurde der Reformer über einen Zeitraum von etwa 50 Stunden betrieben. Die eingestellte Brennstoffleistung lag zwischen 320 W und 350 W. Die Temperatur am Austritt des Reformers lag bei 250 °C (s. Abbildung 3-31). Der Austritt des Brenners lag zwischen 130 °C und bei 170 °C. Über den Versuchszeitraum weisen die Verläufe der Temperaturen auf einen annähernd stabilen Betriebszustand von Reformierung und Verbrennung hin. Veränderungen im Temperaturverlauf rühren von einer Änderung der eingestellten Brennstoffleistung und von einer Änderung des S/C her. Die innerhalb des Versuches erfolgten Zwischenstopps waren geplant und hatten keine Fehlfunktion als Ursache.

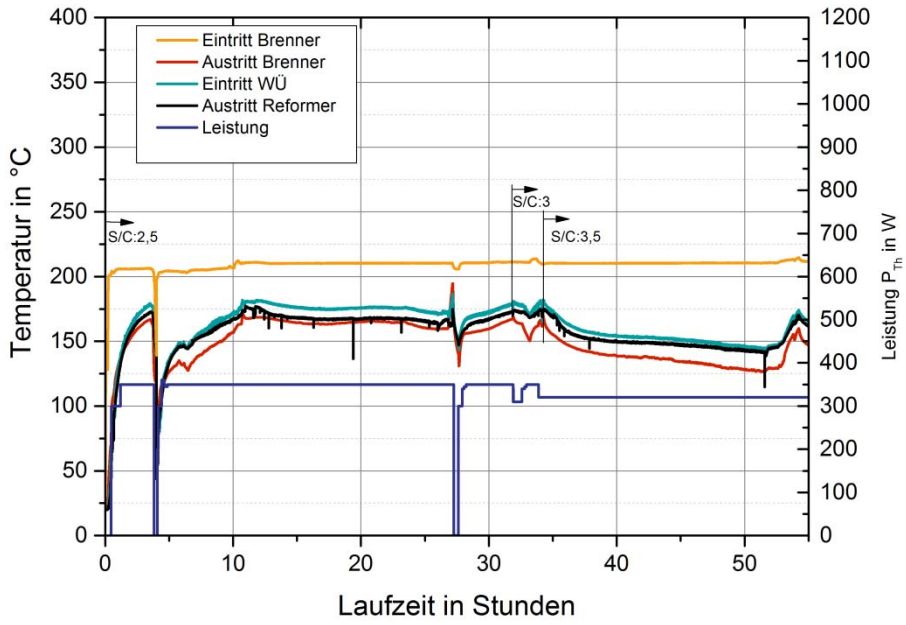


Abbildung 3-31: Temperaturverlauf bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung ca. 320 W bis 350 W, Raumgeschwindigkeit 9600 h^{-1} bis 10600 h^{-1}, S/C = 2,5 – 3,5

Der Betrieb des Reformers erfolgte kontinuierlich. Die Messung der Zusammensetzung im Reformat erfolgte am Tag. Die vorhandenen Messdaten (s. Abbildung 3-32) zeigen Schwankungen, herrührend von Änderungen der Brennstoffleistung und des S/C sowie der Medienströme für die Brennerseite (s. Abbildung A-15). Die Ausbeute an Wasserstoff liegt zwischen 40 % und 65 % im trockenen Reformat. Der Anteil an Kohlenmonoxid liegt zwischen 6 % und 10 %. Beides stellt eine Verschlechterung der Zusammensetzung des Reformats gegenüber den Vorversuchen dar. Der Anteil an Methan befindet sich weit unterhalb von einem Prozent. Kohlendioxid liegt mit Werten zwischen 10 % und 15 % unterhalb des erwarteten Bereichs gemäß dem chemischen Gleichgewicht.

Die bisher gewonnenen Erfahrungen sprechen für eine innere Leckage von der Brenner- auf die Reformerseite als Ursache. Eine Degradation des Katalysators ist nach jetzigem Kenntnisstand allenfalls mitbeteiligt und nicht alleinige Ursache für die Verschlechterung der Reformatgaszusammensetzung.

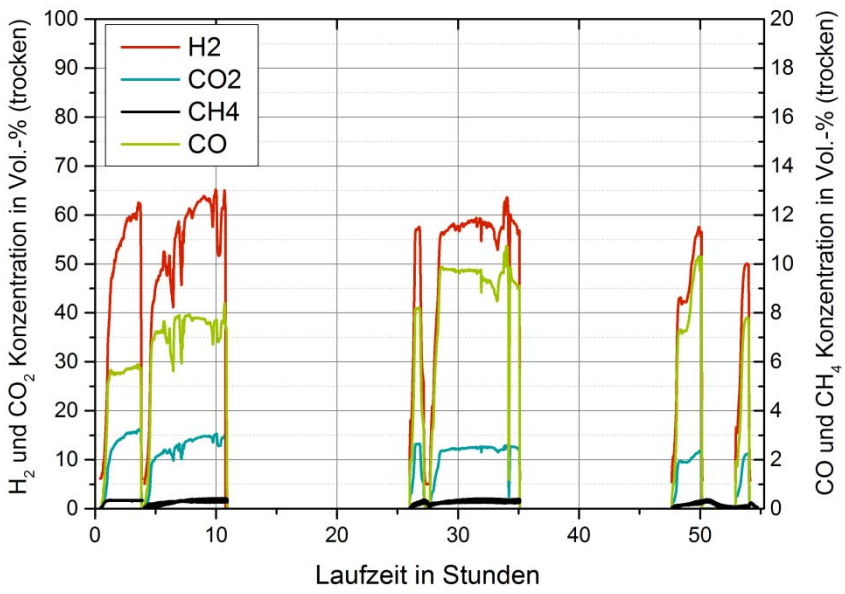


Abbildung 3-32: Zusammensetzung des Reformates bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung ca. 320 W bis 350 W, Raumgeschwindigkeit 9600 h^{-1} bis 10600 h^{-1}, S/C = 2,5 – 3,5

Die visuelle Begutachtung der Komponenten nach Demontage des Reformers erbrachte infolge ähnlicher Versuchsbedingungen mit den vorangegangenen Versuchen vergleichbare Befunde. Dazu gehören insbesondere die thermisch bedingten Verfärbungen der Wärmeübertrager- und der Wellbleche (s. Abbildung 3-33). Erstere weisen wie in den Vorversuchen Verformungen auf.

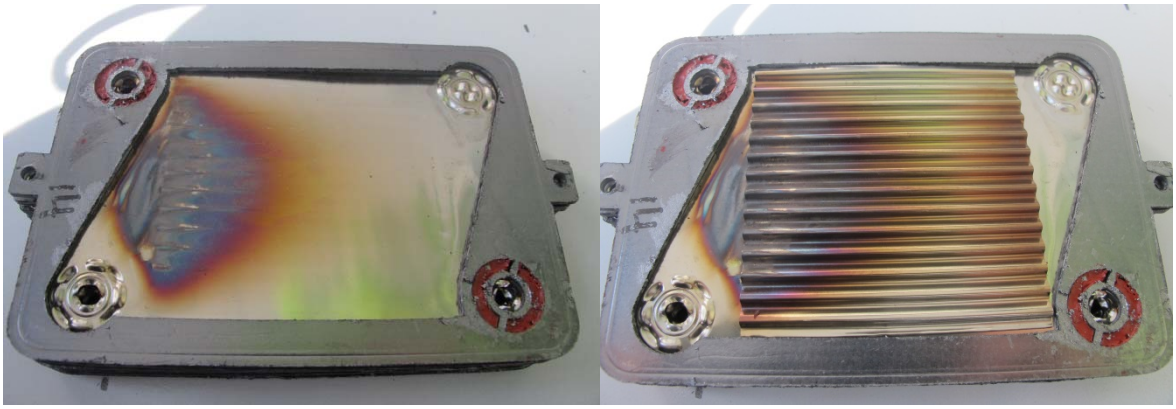


Abbildung 3-33: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen, nicht beschichtetes Wellblech mit thermisch bedingten Verfärbungen (rechts)

Die dunkelgraue Färbung des Katalysators ist analog der vorangegangenen Versuche (s. Abbildung 3-34). Helle Bereiche auf dem Wellblech resultieren aus dem Verlust der Beschichtung infolge Kontakts mit dem angrenzenden Wärmeübertragerblech. Das Wärmeübertragerblech weist Knicke wie in den Vorversuchen, resultierend aus thermisch bedingten Verformungen, auf.

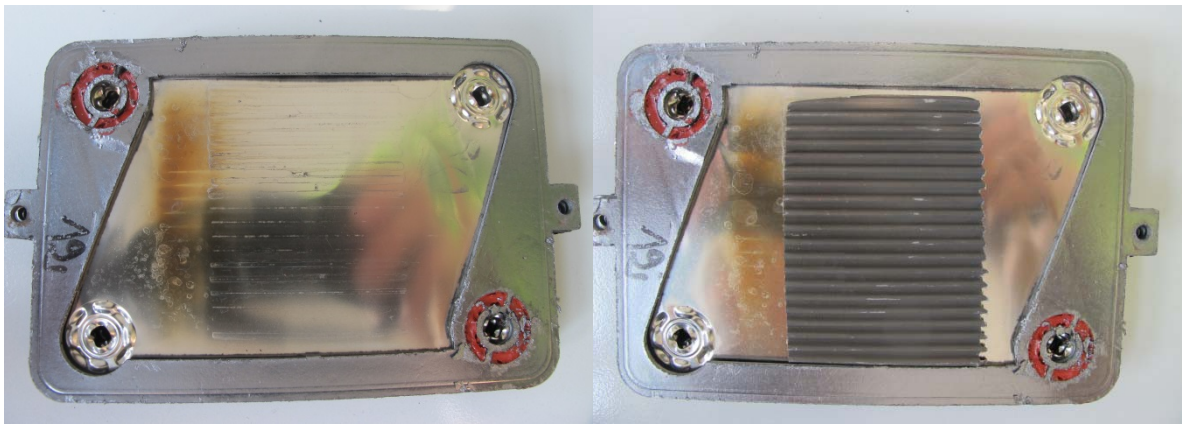


Abbildung 3-34: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Verformungen, Wellblech mit Reformerkatalysator (rechts) nach dem Versuch, Abdichtung des Bereiches um die Bohrungen links oben und rechts unten

Der Katalysator der Verbrennung ist nach dem Betrieb dunkelgrau (s. Abbildung A-16). Wie im vorangegangene Versuch ist auch hier die Färbung gleichmäßig ursächlich infolge der längeren Betiebszeit. Die thermisch bedingten Verfärbungen auf dem Wärmeübertragerblech deuten auf die am Eintritt des Katalysators konzentrierte Verbrennung hin. Die Vergleichmäßigung der Verbrennung über den gesamten Katalysator, konstruktiv oder katalytisch beeinflusst, ist wie beschrieben erstrebenswert. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass eine Abhängigkeit der Verteilung der Reaktion über dem Katalysator von der Höhe der Last des Systems nicht vermeidbar sein wird.

Schlussfolgernd aus dem Versuch ist der Betrieb des Reformers mit Brennstoffleistungen bei ca. 350 W zwar realisierbar. Jedoch weisen die Ausbeuten im Reformat eine Abhängigkeit vom Volumenstrom der Brennerseite auf, was auf eine Undichtigkeit zwischen Brenner- und Reformerseite hinweist, die auch nicht durch das Ausfüllen der betreffenden Bereiche mit einem Dichtungsmittel, wie in Abbildung 3-33 und Abbildung 3-34 erkennbar, vermieden werden konnte. Mit der insbesondere konstruktiven Verbesserung der thermomechanischen Beständigkeit der Wärmeübertragerbleche sind eine Verbesserung der inneren Dichtigkeit und damit eine Verbesserung der Zusammensetzung des Reformats zu erwarten.

3.5.2.2 Start-Stopp-Versuche am Short-Stack alternativ zum Kopplungsversuch

Die Kathoden seitigen Zellen 1-5 zeigten konstante Werte. Es wurde entschieden den Stack auf 5 Zellen zu verkürzen, um hiermit Start- Stopp Versuche mit und ohne Wasserdampf durchzuführen. Abbildung 3-35 zeigt, dass am Ende des ersten Versuchs bereits große Abweichungen bei der zuvor funktionierenden anodennahen Zelle 5 auftreten.

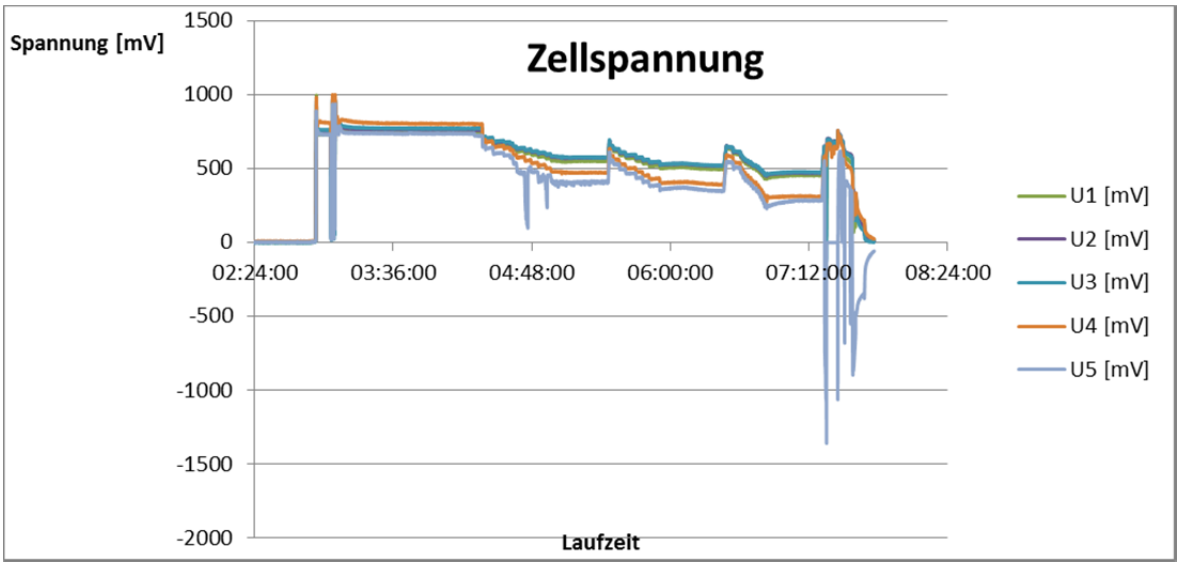


Abbildung 3-35: Einzelzellspannung 5-Zellen-Stack erster Start Stopp Versuch

Zu Beginn wurde eine U-I-Kennlinie mit dem 5-Zellen-Stack gefahren. Dann folgten 10 Start-Stopp Zyklen ohne Dampf und 4 mit 0,5 g/min Wasserdampf bei einer Stromdichte von i“=0,2A/cm². Abschließend wurde erneut eine U-I-Kennlinie aufgenommen. Der Vergleich der beiden Kennlinien Abbildung 3-36 zeigt die rasche irreversible Zerstörung der MEAs, die offensichtlich auf einen systematischen Fehler in der Versorgung des Stacks zu suchen ist, da die Degradation immer anodenseitig beginnt und sich dann durch den Stack zieht.

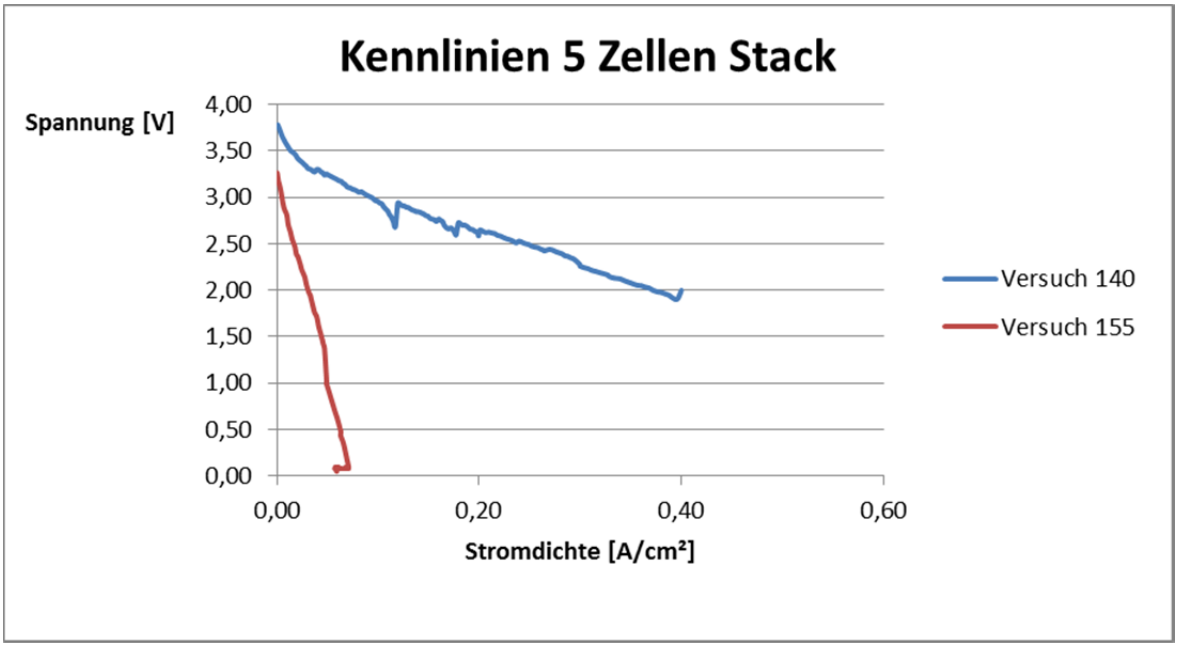


Abbildung 3-36: Kennlinien des 5-Zellen-Stacks vor (V 140) und nach (V 155) den Start-Stopp Zyklen

3.6 Maßnahmen zur Veröffentlichung der Vorhabens Ergebnisse

Erste Entwicklungsergebnisse wurden auf dem 7. Workshop „Brennstoffzellen-Allianz“ am 6. und 7. Mai 2014 im Zentrum für Brennstoffzellen Technik (ZBT) in Duisburg präsentiert. Die vorgestellten Ergebnisse sind auf der Internetseite des ZBT als Download verfügbar.

AIXcellSYS ist in verschiedenen Projektbegleitenden Ausschüssen der AiF tätig, in die die Erfahrungen des Projektes mit eingebracht werden. Es handelt sich um folgende Ausschüsse: „Maßnahmen zur Erhöhung der Lebensdauer von PEM – Brennstoffzellen unter Schadstoffbelasteter Luft“, „Entwicklung eines Kleingebläses mit veränderlichem Diffusor und angepasster, veränderlicher Spirale für Brennstoffzellensysteme“ sowie „Entwicklung eines HT-PEM Brennstoffzellenstacks mit integrierter Methanolreformierung auf der Basis von Combound-Material-Platten“

Der Abschlussbericht wird auf den Webseiten der Projektpartner veröffentlicht. Die Ergebnisse aus den Versuchen werden in einer Master-Abschlussarbeit mit dem Thema „The Effect of Start/Stop Strategy on HT-PEFC degradation and modelling of temperature dependence of a fuel cell stack„ verwendet.

4 Fazit

Innerhalb des Projektvorhabens konnte ein kompaktes und hochintegriertes Konzept für die Erzeugung von Brenngas für eine Brennstoffzelle basierend auf dem Brennstoff Methanol dargestellt werden. Der Reaktor vereint die katalytische Dampfreformierung von Methanol und Wasser und die katalytische Verbrennung von dem Abgas der Brennstoffzelle sowie die Wärmeübertragung in einer innovativen planaren Struktur mit einer hohen Leistungsdichte. Die Konstruktion basiert auf vereinfachten nahezu ebenen Blechplatten welche aufeinander gestapelt sind. Wellbleche, welche industriell hergestellt werden, bilden den Träger für die Katalysatoren der Reformierung und der Verbrennung.

Ein erstes Baumuster wurde mit Brennstoffleistungen zwischen 200 W und 1000 W über 70 Stunden betrieben. Mit einem Anteil an Wasserstoff zwischen 65 % bis 70 % und einem Anteil an Kohlenmonoxid zwischen 0,7 % und 2,4 % genügt die Zusammensetzung des Reformates den Anforderungen aus dem Betrieb mit der Brennstoffzelle. Im anschließenden Betrieb des Reformers mit der Brennstoffzelle konnte die Funktion über einen Zeitraum von 100 Stunden dargestellt werden. Es fand keine Degradation der Ausbeute an Wasserstoff im Reformat statt.

Eine Skalierung um etwa den Faktor 1,5 wurde mit Brennstoffleistungen zwischen 300 W und 1400 W betrieben. Der Anteil des Wasserstoffs lag zwischen 55 % bis 65 % und der Anteil des Kohlenmonoxids zwischen 3 % und 4 %. Insofern konnte eine Skalierbarkeit des Konzeptes gezeigt werden. Eine zusätzliche Shift-Stufe nach dem Reformer ist nicht notwendig.

Aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit läuft die Verbrennung von Wasserstoff vorrangig am Eintritt des Katalysators ab. Die damit einhergehende Wärmefreisetzung bewirkt eine thermomechanische Beanspruchung der Blechplatten. Die daraus resultierende Verformung führt zu Undichtigkeit zwischen der Reformer- und der Brennerseite, was wiederum die Zusammensetzung des Reformates negativ beeinflusst. Dieser Effekt nimmt tendenziell mit der Zahl der Platten zu. Er gilt als Herausforderung für eine weitere Optimierung des Systems. Hierzu gehören die Verbesserung der thermomechanischen Stabilität und des Kompensationsvermögens der Blechplatten und, soweit möglich, die gleichmäßigere Verteilung der Verbrennung von Wasserstoff über den Katalysator auf der Brennerseite. Insbesondere die Dichtigkeit zwischen den Platten erfordert eine passende Auswahl und Abstimmung der zum Einsatz kommenden Fertigungs- und Montagemetprozesse. Die inzwischen notwendige hohe Passgenauigkeit ist in ausreichender Qualität und Reproduzierbarkeit nur durch maschinell gestützte Fertigungsverfahren zu erreichen, wie die Arbeiten im Projekt zeigten.

In der Stack-Weiterentwicklung wurde ein Bipolarplatten System, ein Wärmemanagementsystem, ein Verspannungssystem und ein Dichtungssystem entwickelt. Die Systeme wurden in einem 10-Zellen-Stack getestet. Hier konnten in 50 Betriebsstun-

den bei zyklischer Betriebsweise bei 160°C im Messpunkt i“=0,2A/cm² eine mittlere Spannung von durchschnittlich 630mV dargestellt werden. In der Kopplung mit dem 10-Zellen-Stack konnte in einem Dauerlauf von 100 Stunden bei einer Stromstärke von i“=0,3A/cm² eine durchschnittliche Zellspannung von 545mV dargestellt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Degradation der MEAs trotz der Belastung durch 2,4% Kohlenmonoxid nur einen Verlust von 0,114mV/Zyklus beträgt. Durch den Produktionsstopp des Bipolar Herstellers mussten diese neu qualifiziert werden.

Die Funktion des 20-Zellen-Stacks als auch die Kopplung mit dem skalierten Reformer im Gesamtsystem konnte nicht gezeigt werden. Allerdings konnten die erforderlichen Systeme im Vorfeld optimiert werden. Das Verspannungssystem, Wärmemanagement, Gesamtsteuerung, Pumpensysteme wurden im Stack getestet.

Durch die vielen notwendigen Anpassungen, teilweise verursacht durch Produktionsstopps einzelner Komponenten, beim Scale up vom 10- zum 20-Zellen-Stack haben sich verschiedene Effekte überlagert, so dass eine genaue Analyse nötig ist. Mit einer MEA, die eine deutlich bessere Handling Qualität hat sowie einem überarbeiteten angepassten Dichtungskonzept, soll erneut ein Short-Stack aufgebaut werden. Eine mittelfristige Alternative ist die erneute Nutzung der im voran gegangenen DBU Projekt (Az. 29412) [HE13] qualifizierten MEA. Diese wird inzwischen von dem griechischen Unternehmen hergestellt. Ob die Qualität ausreichend ist, muss getestet werden. Im Rahmen der Mitgliedschaft im ZIM-Netzwerk „Brennstoffzelle in Serie“ ist AIXcellSYS mit einem weiteren alternativen Membranhersteller im Gespräch. Über die Projekt begleitende Ausschüsse werde im Moment Qualitätssicherungsmaßnahmen und Versorgungkontrollen im Stack diskutiert.

Dass eine geringe Verschiebung von MEA und Dichtung eine Umkehrspannung hervorrufen kann oder die Versorgungen der einzelnen MEAs beeinflusst, muss durch die Handling Qualität der MEA verhindert werden. Im NT-PEM Bereich ist es geübte Praxis, dass der Hersteller ein abgestimmtes Dichtungskonzept bereitstellt. Ein Dichtigkeitstest der MEA wird derzeit vom Hersteller nicht durchgeführt. Ein Qualitätssicherungssystem muss implementiert werden (idealerweise beim Hersteller). Eine exaktere Stapelung des Stack ist bei halb- oder vollautomatischer Fertigung zu erwarten. Dafür müssen aber entsprechend hohe Stückzahlen produziert werden. Eine händische Produktion ist deshalb weiterhin erforderlich.

Bei entsprechend guten Ergebnissen weiterer Vorversuche kann ein neuer 20-Zellen-Stack aufgebaut werden, um ein optimiertes Gesamtsystem in einen Demonstrator zu überführen und nach einem Dauertest im Feld zu testen.

5 Literaturverzeichnis

[HE13] Huck, T. und Engelhardt, P.: *Untersuchungen zum Einfluss von Methanol-Reformat und Schadgasen auf die Membran-Elektroden-Einheit von Hochtemperatur-PEM-Brennstoffzellen im Kurz- und Langzeitbetrieb,* Abschlussbericht Forschungsprojekt gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (Az: 29412)

[Bas07] BASF: *Assembly instruction for BASF Fuel Cell High Temperatue 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

[SB08] SCHMITT; TH: J., BAURMEISTER, J., *Properties of high-temperature PEFC Celtic®-R 1.000 MEASs in start/stop operation mode*, Science Direct-Journal of Power Sources 176, 2008

[WH10] Wruck, R.; Huck, Th.; Henschel, C.; Homann, F.; Engelhardt, Ph.; Baszok, M.: Neuartiger Mikroreformer für Methanol in Verbindung mit einer Gewichts, Preis und Volumen optimierten Mikrobrennstoffzelle (MIMEMIZ), Abschlussbericht Forschungs- und Verbundprojekt des BMBF, Förderkennzeichen 02PG2400 bis 02PG2407, Herzogenrath, 2010

[Wic10] Wichmann, D.: *Untersuchungen zur Entwicklung eines Mikrobrennstoffzellensystems basierend auf der Dampfreformierung von Methanol und einer HT-PEM Brennstoffzelle*, Dissertation RWTH Aachen, 2010

]

A Anhang

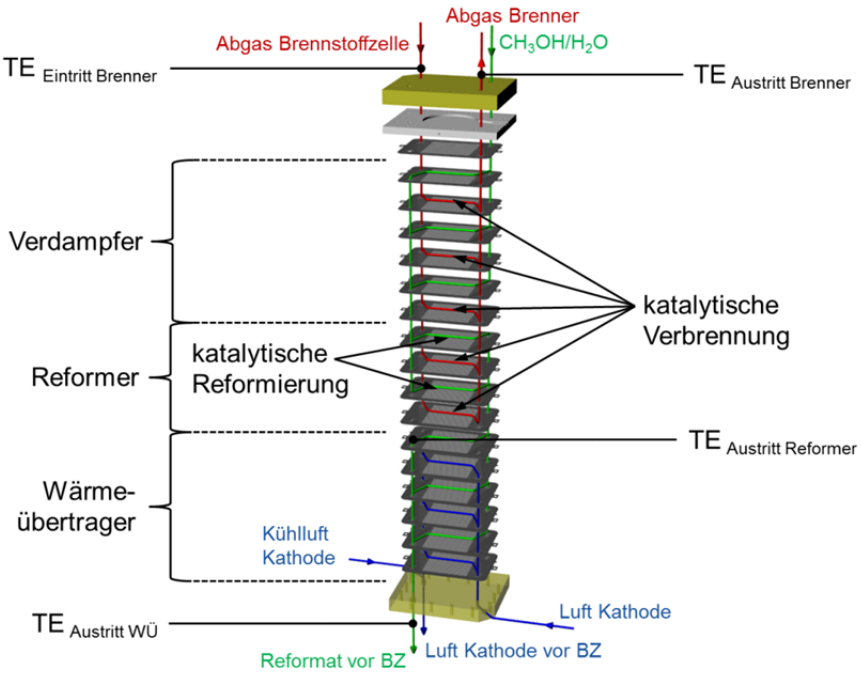


Abbildung A-1: Schema der Strömungsführung im Reformer und Position der Temperaturmessstellen

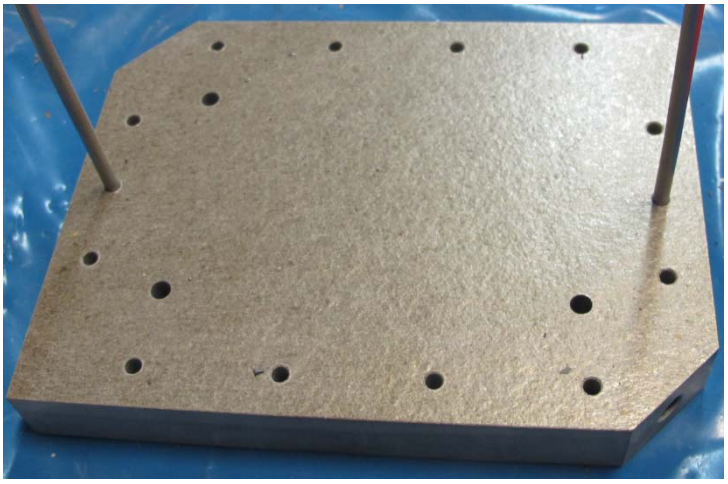


Abbildung A-2: Endplatte

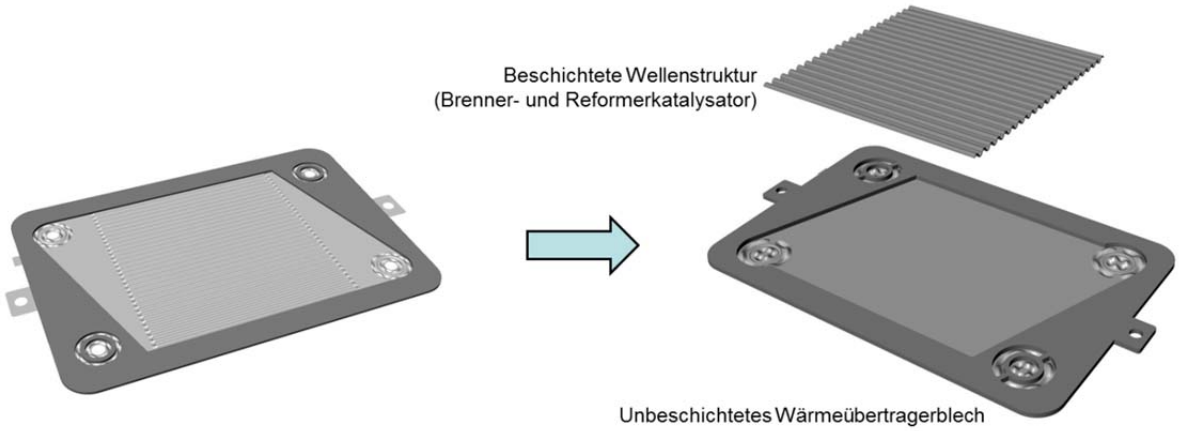


Abbildung A-3: bisheriges Wärmeübertragerblech mit und neues Wärmeübertragerblech ohne Wellenstruktur und dazugehörigem Wellblech für Brenner und Reformer

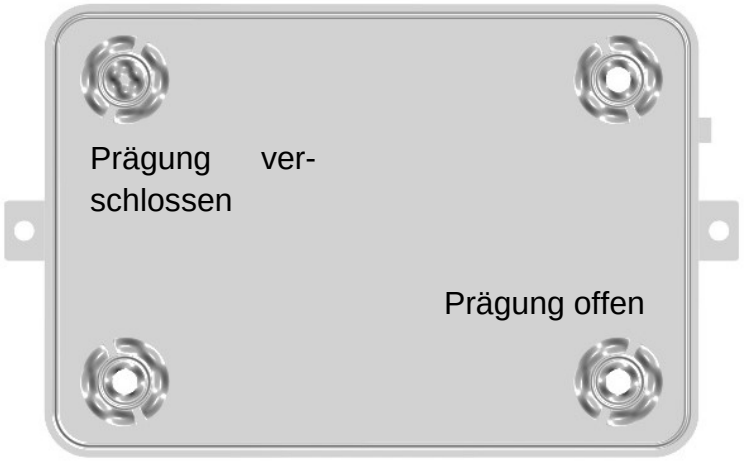


Abbildung A-4: Wärmeübertragerblech ohne Wellenstruktur mit Prägungen

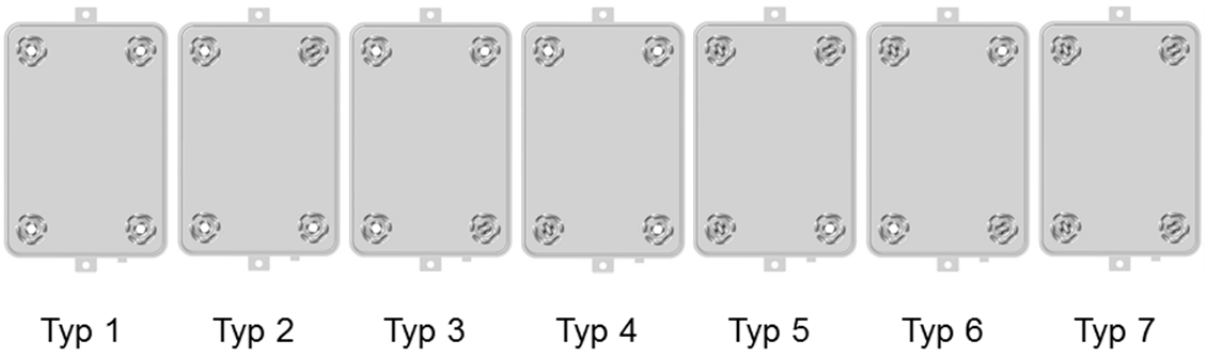


Abbildung A-5: Typen der Wärmeübertragerbleche des Reformers

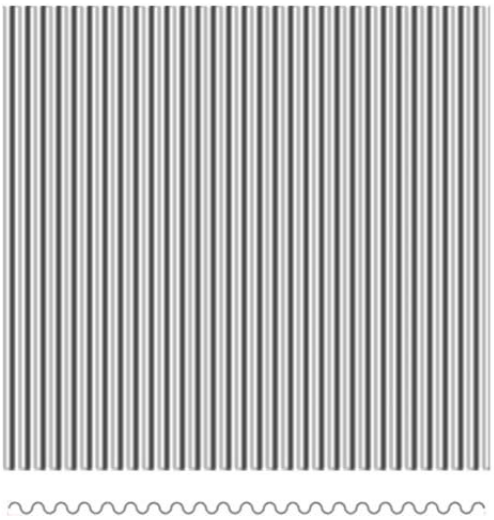


Abbildung A-6: Wellblech für Wärmeübertragung, katalytische Reformierung und katalytische Verbrennung mit der Grundfläche 70 x 70 mm

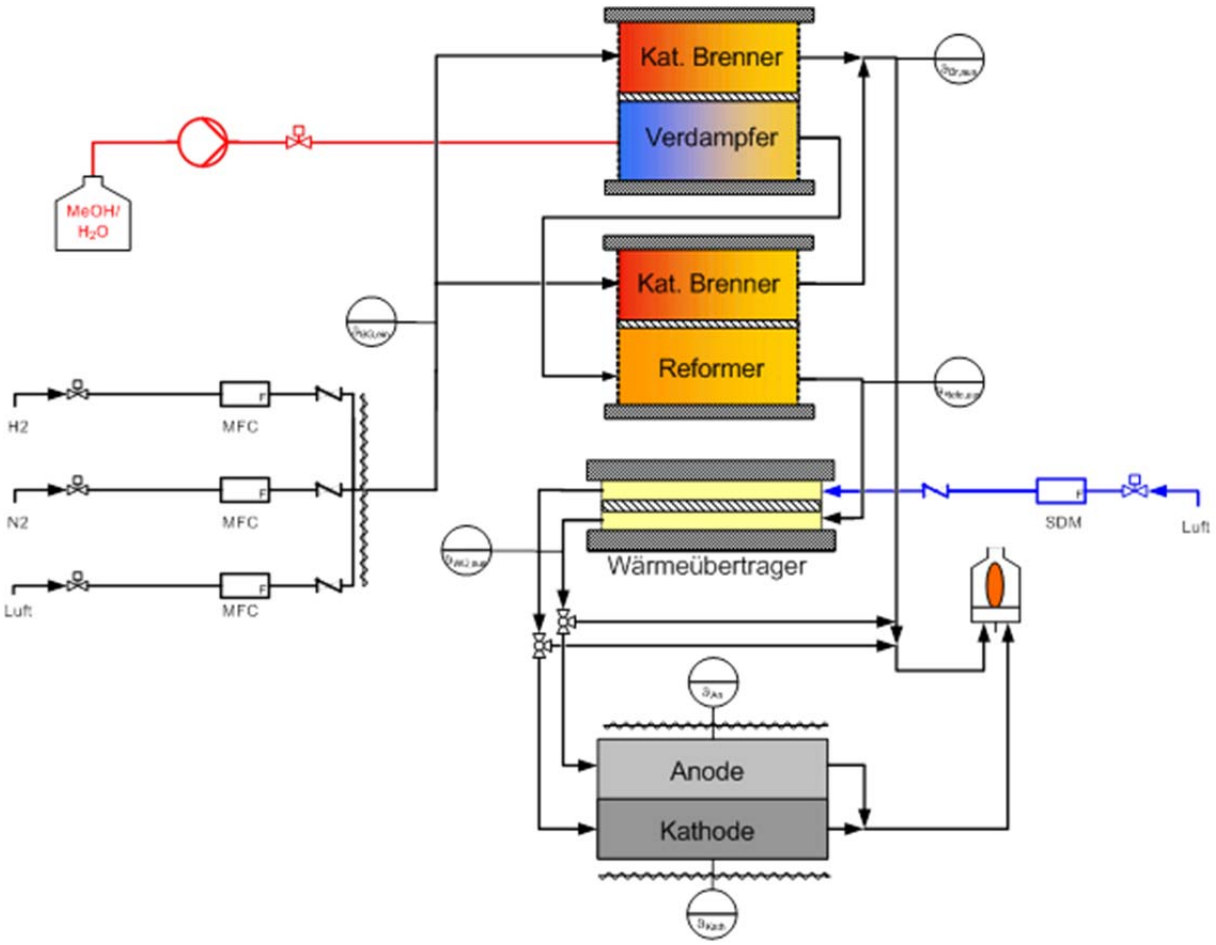


Abbildung A-7: Fließbild des Reformer-/Gesamtsystemprüfstands

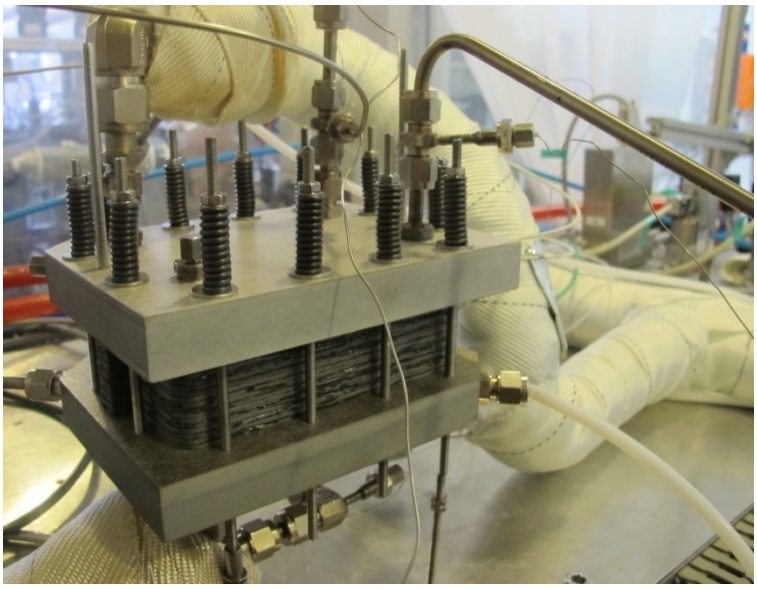


Abbildung A-8: Reformer am Prüfstand mit Medien Ein- und Auslässen in den Reformerendplatten

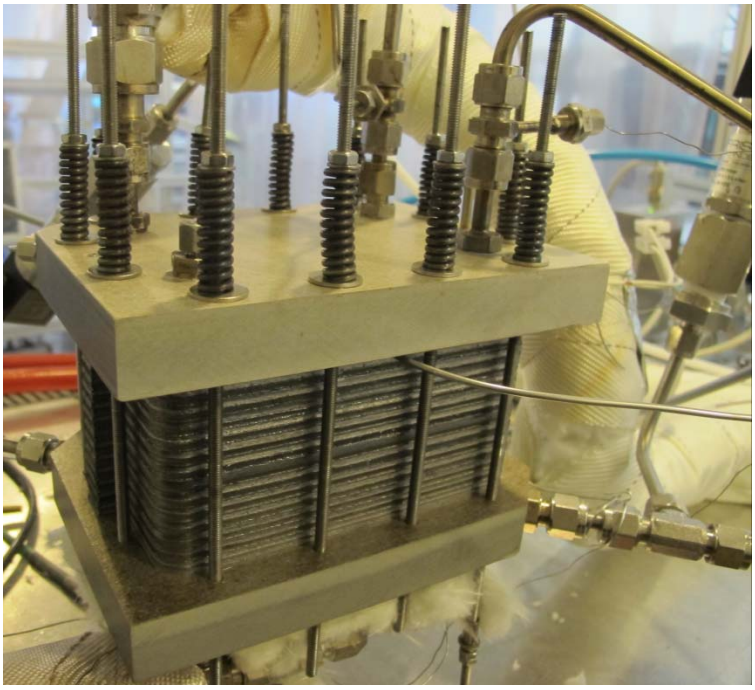


Abbildung A-9: Skalierter Reformer am Prüfstand mit Medien Ein- und Auslässen in den Reformer-Endplatten

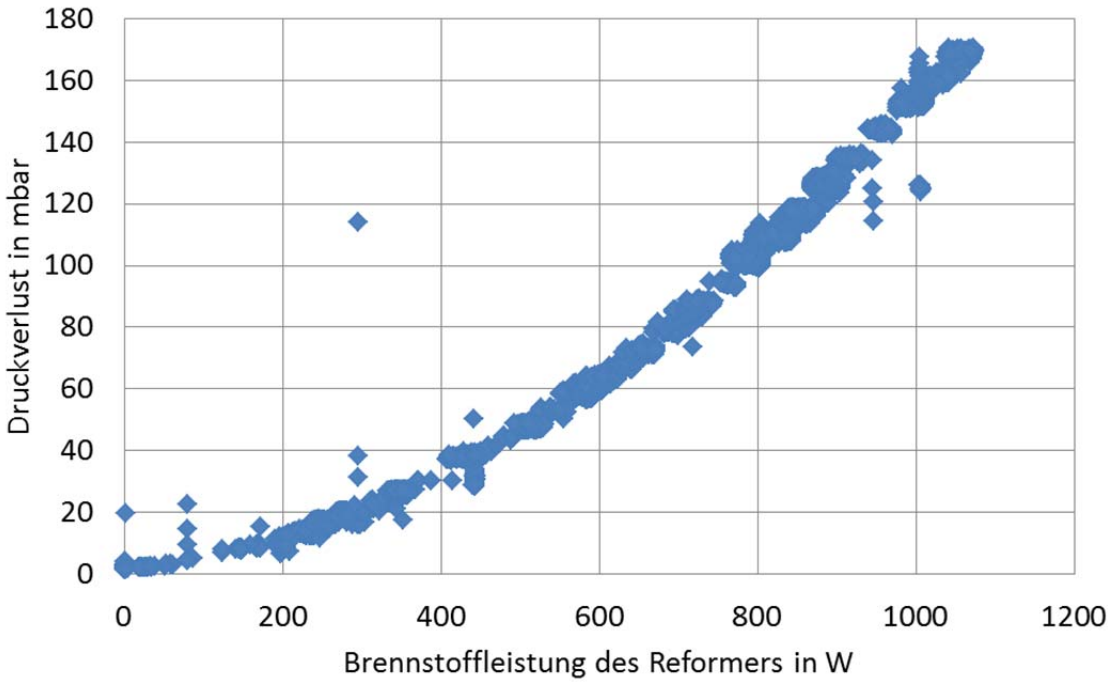


Abbildung A-10: gemessener Druckverlust der Brennerseite über der Brennstoffleistung des Reformers für den skalierten Reformert

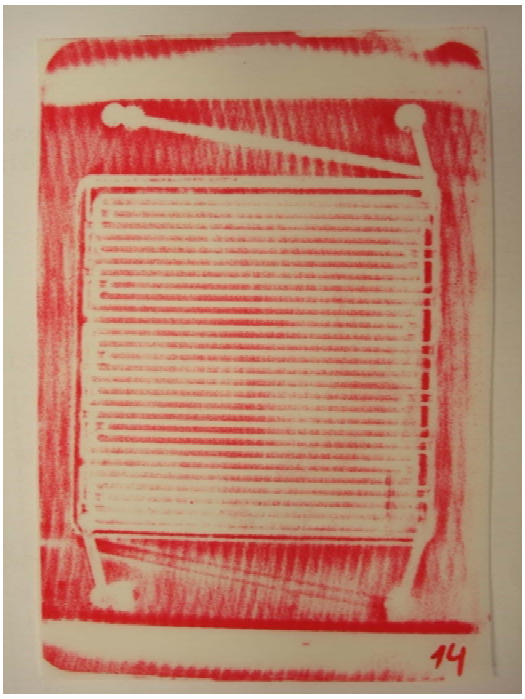


Abbildung A-11: Druckfolientest

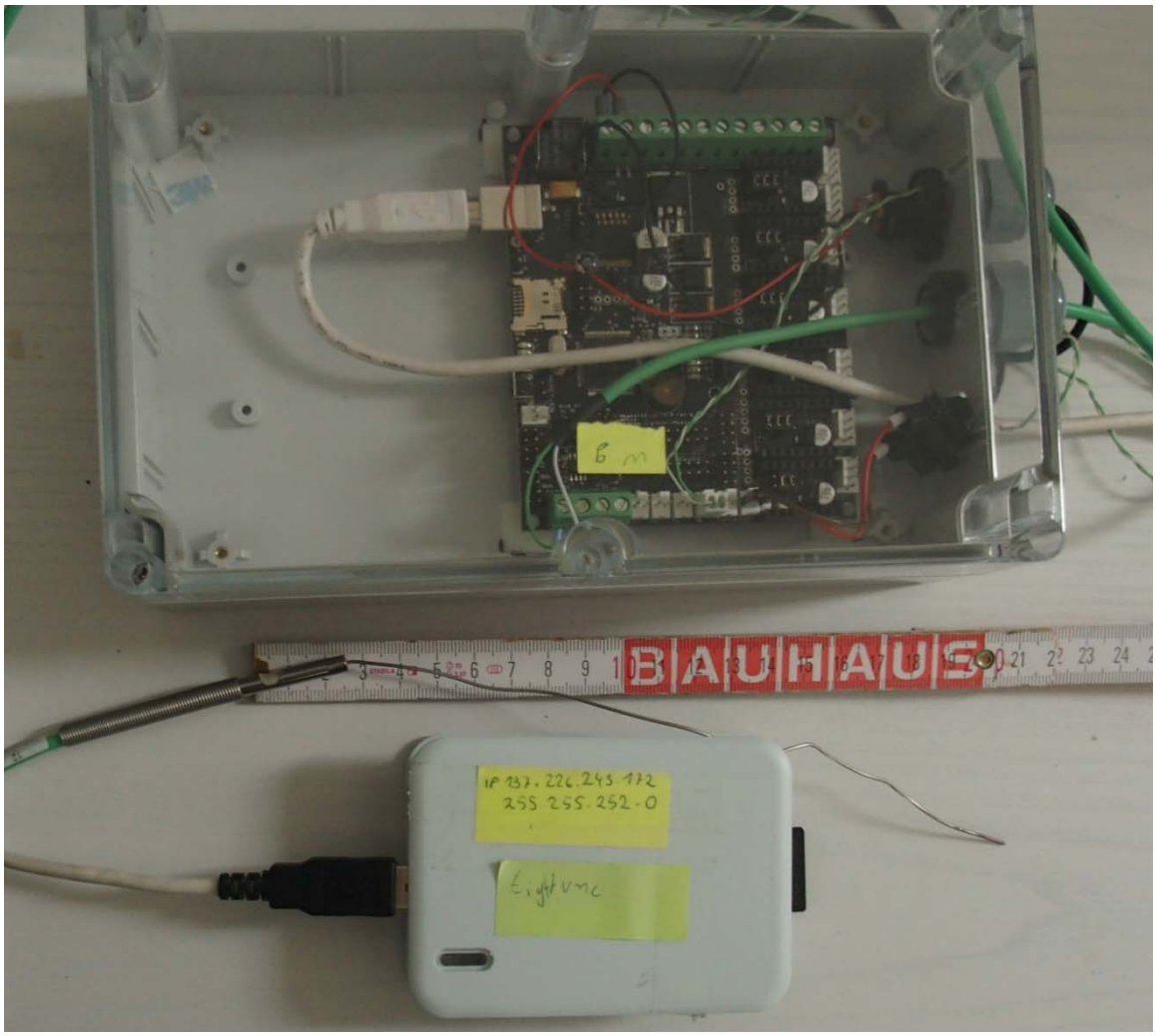


Abbildung A-12: Microcontrollersteuerung mit Visualisierungsrechner

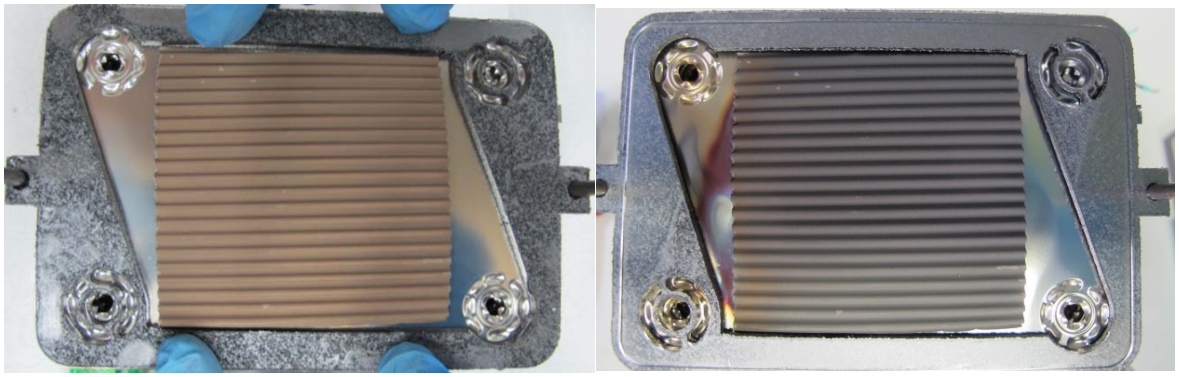


Abbildung A-13: Wellblech mit Brennerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch des skalierten Reformers

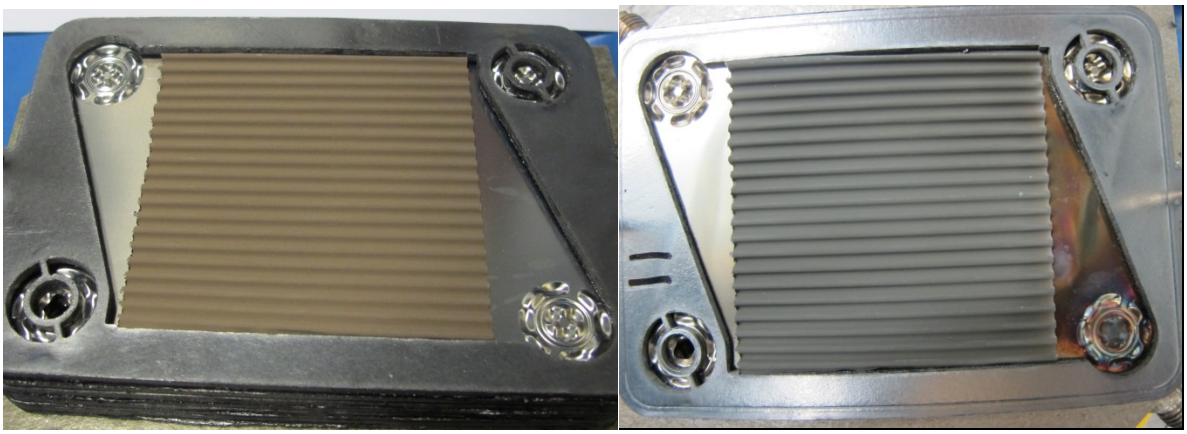


Abbildung A-14: Wellblech mit Brennerkatalysator vor (links) und nach (rechts) dem Versuch über 100 Stunden in Kopplung mit der Brennstoffzelle (10-Zeller)

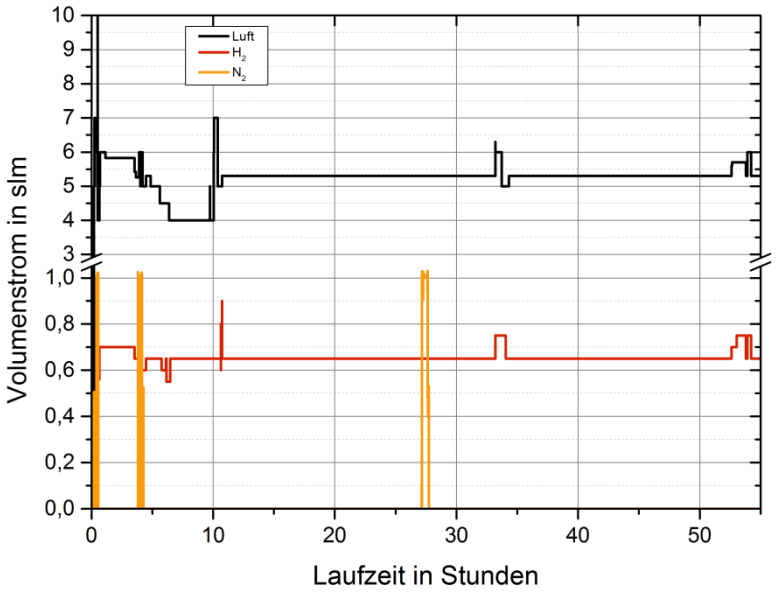


Abbildung A-15: Medienströme in die Brennerseite bei Betrieb des Reformers, Brennstoffleistung ca. 320 W bis 350 W, Raumgeschwindigkeit 9600 h^{-1} bis 10600 h^{-1}, S/C = 2,5 – 3,5

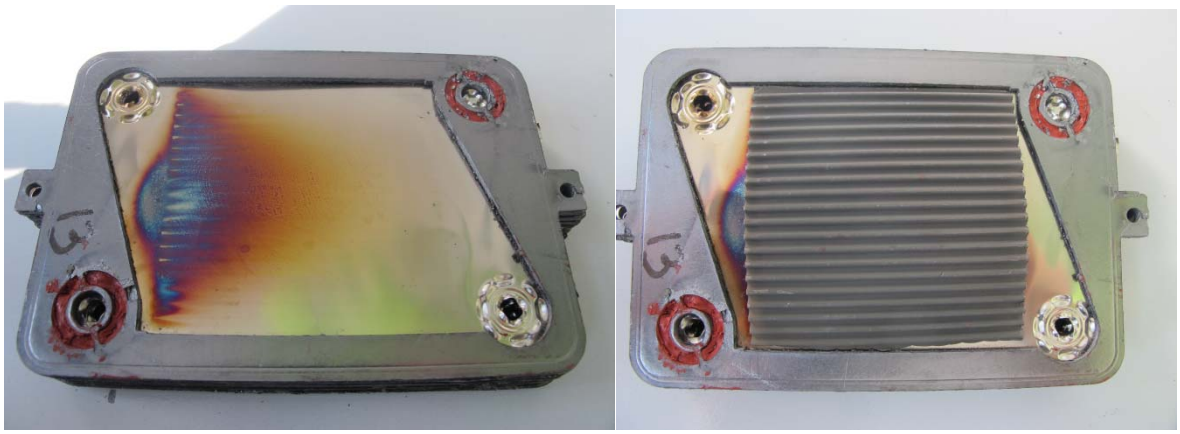


Abbildung A-16: Wärmeübertragerblech (links) nach Demontage mit thermisch bedingten Verfärbungen und Verformungen, Wellblech mit Brennerkatalysator (rechts) nach dem Versuch des Skalierten Reformers über 50 Stunden

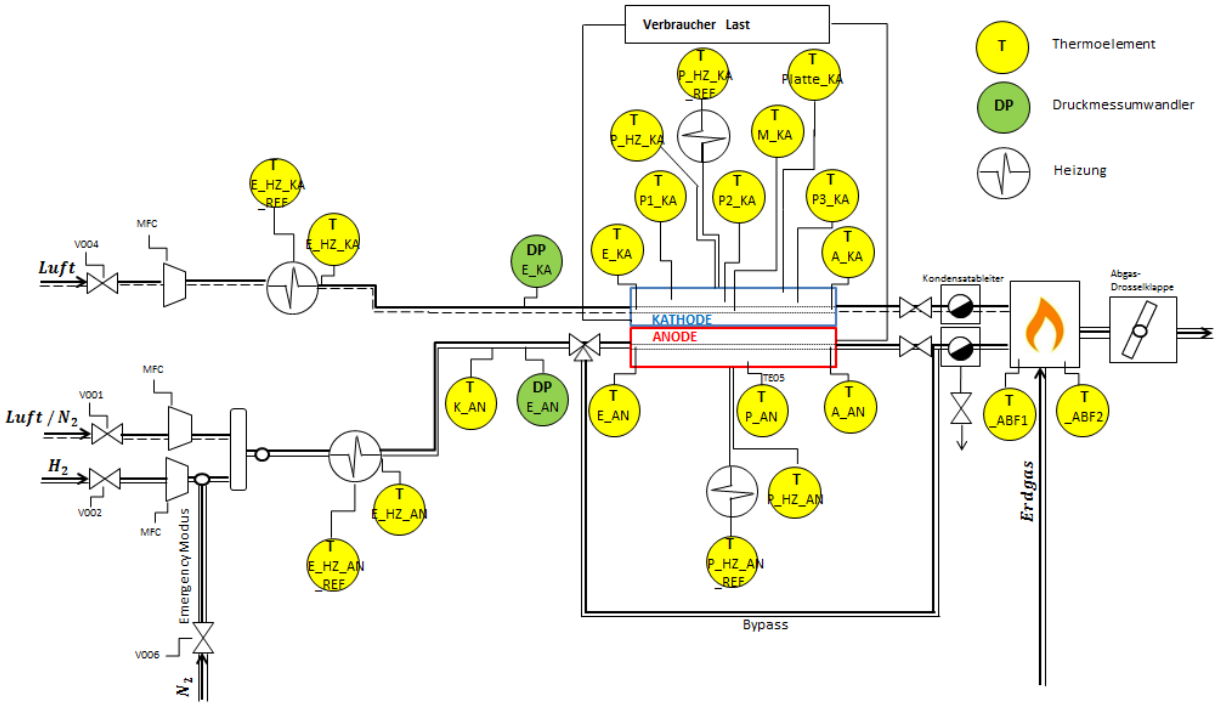


Abbildung A-17: Messstellenplan des Brennstoffzellenprüfstands

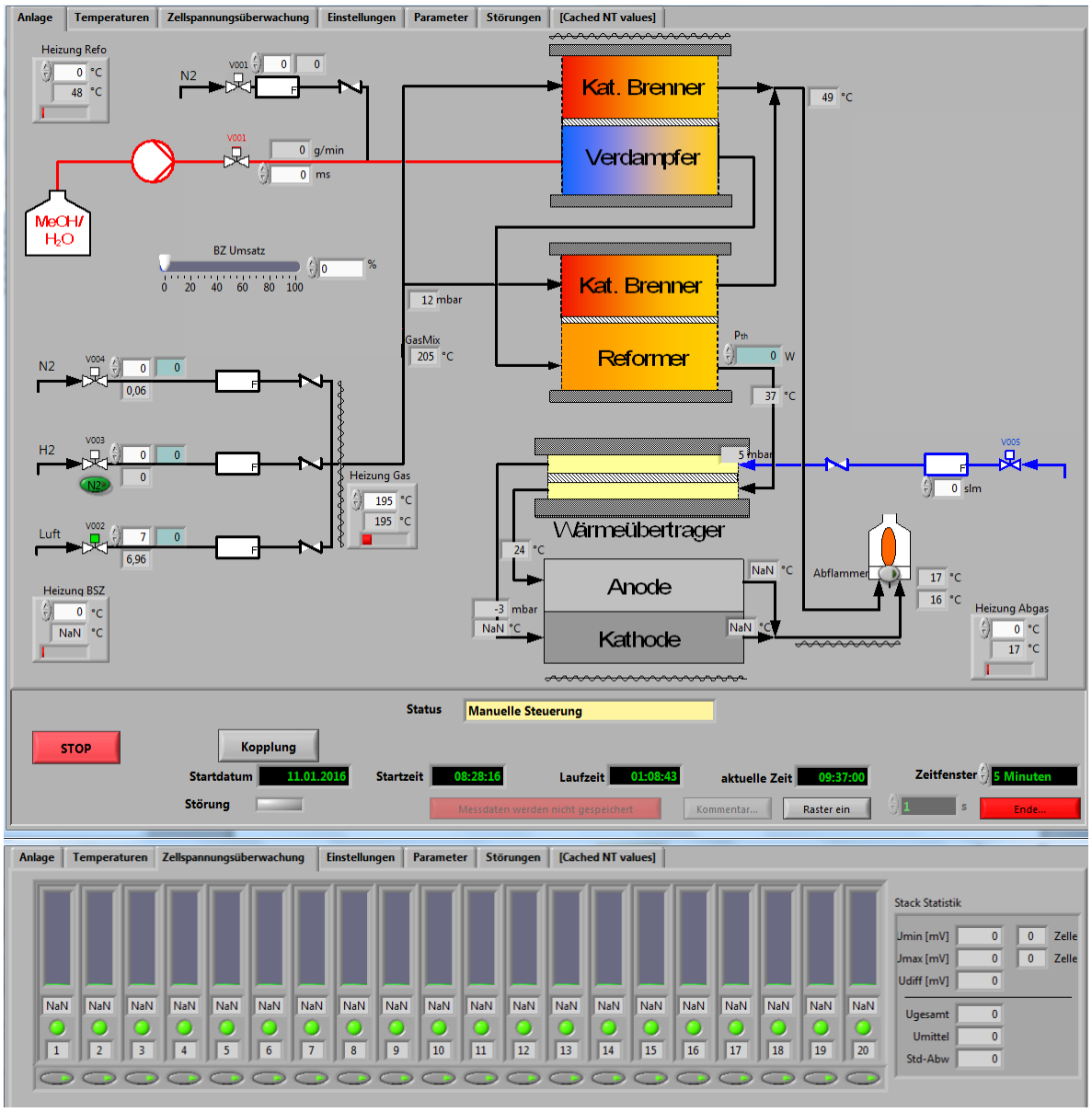


Abbildung A-18: Hauptoberfläche und die Zellspannungsüberwachung

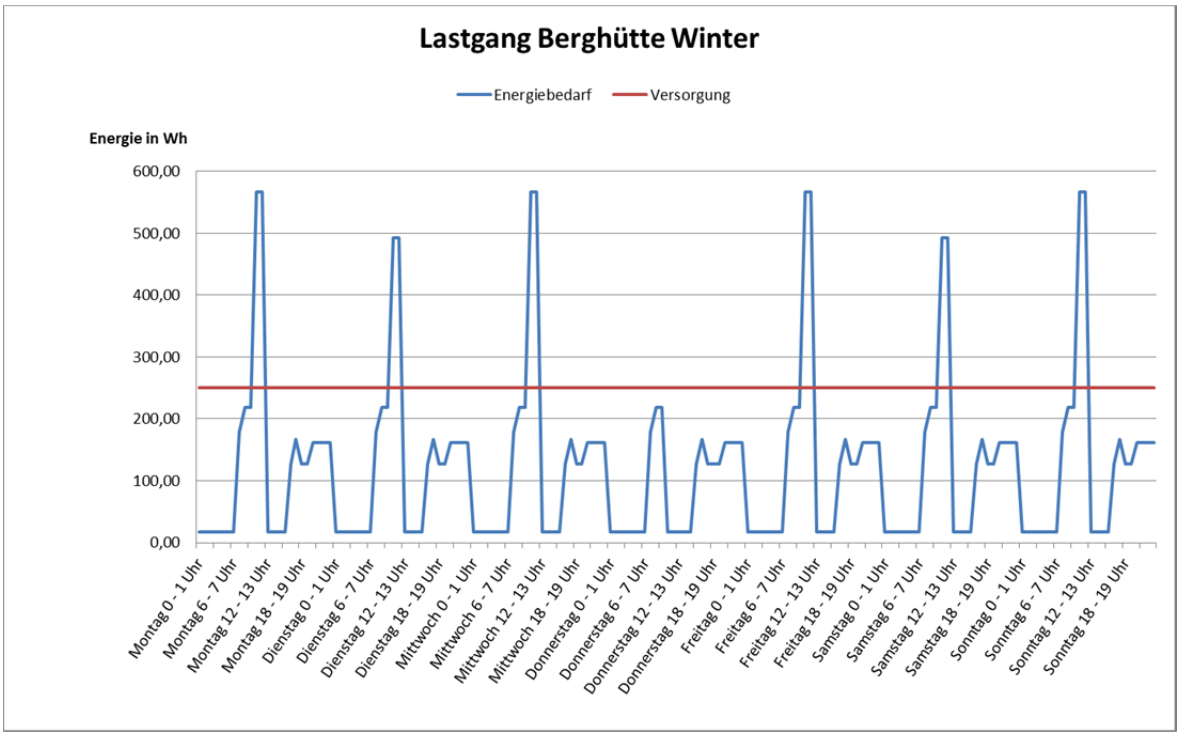


Abbildung A-19: Lastgang einer Berghütte im Winter