



ENERGIE

Projektberichte

- 60 SOFC-Systementwicklung und Feldtest für kommerzielle Anwendungen
- 62 Festelektrolyte für Natriumbasierte Batterien
- 64 Entwicklung umweltfreundlicher Fertigungsverfahren für Lithium-Batterien
- 66 Neues Ultraschall-Phased-Array-Verfahren »HUGE-NDT«
- 67 Verfahrens- und Komponentenentwicklung für Power-to-Gas und Power-to-Products

Im Geschäftsfeld »Energie« bietet das Fraunhofer IKTS innovative Komponenten, Module und komplette Systeme der Energietechnik, die auf Basis von keramischen Werkstoffen und Technologien entwickelt, gebaut und getestet werden. Die Anwendungen reichen von Energiespeicher- und Brennstoffzellensystemen über Solarzellen, Energy-Harvesting-Module und thermische Energiesysteme bis hin zu Lösungen für bioenergetische und chemische Energieträger.

Der Übergang zu einer nachhaltigen Energieversorgung ist eine der zentralen Aufgaben im 21. Jahrhundert. Dazu müssen erneuerbare und konventionelle Energien wirtschaftlich konkurrenzfähig mit einer hohen Effizienz und minimierten Schadwirkungen genutzt werden. Bei der Umwandlung und Speicherung von elektrischer und thermischer Energie sind sowohl die Robustheit und Lebensdauer der Systeme als auch deren Herstell- und Betriebskosten relevant.

Als Komplett-Dienstleister bearbeitet das Fraunhofer IKTS diese Problemstellungen umfassend, denn nur so können wirklich innovative Lösungsansätze entstehen. Gerade im dynamischen Marktsegment der Energieerzeugung und -speicherung führt dies zu deutlichen Wettbewerbsvorteilen. An erster Stelle steht dabei stets eine sorgfältige Analyse und gegebenenfalls Modellierung und Simulation von keramischer Komponente und System, um spezifische Eigenschaften optimal nutzen zu können sowie deren Integration in Energiewandler und -systeme zu optimieren. In Kooperation mit Industriepartnern betreibt das Fraunhofer IKTS mehrere Technika, in denen die vollständige Prozesskette für eine moderne Fertigung von Energiesystemkomponenten abgebildet wird. Auf einzigartige Weise können so die am Institut konzipierten Werkstoffe und Prozesse im semiindustriellen Umfeld mit Kunden getestet und optimiert werden.



ENERGIE

SOFC-SYSTEMENTWICKLUNG UND FELDTTEST FÜR KOMMERZIELLE ANWENDUNGEN

Dipl.-Ing. Thomas Pfeifer, Dr. Sebastian Reuber, Dipl.-Ing. Markus Barthel

Neben dem Einsatz zur dezentralen Kraft-Wärme-Kopplung und Hausenergieversorgung sind SOFC-Systeme für zahlreiche industrielle Anwendungen und netzferne Stromversorgungs-lösungen besonders geeignet. Dabei bietet die Nutzbarkeit verschiedenster Brennstoffe in SOFC-Anlagen, wie z. B. Erdgas, Flüssiggas, Biogas, Ethanol, Diesel und Kerosin entscheidende technologische Vorteile für die Entwicklung anwendungsspezifischer und marktgängiger Systeme. Am Fraunhofer IKTS wurden in verschiedenen öffentlich geförderten und Industrieprojekten geeignete Prozesse und Methoden etabliert, um SOFC-Anlagenkonzepte und -Prototypensysteme für unterschiedlichste Kundenanforderungen und Einsatzfälle zu entwickeln. Bei der Umsetzung arbeiten Fachkräfte aus verschiedenen Arbeitsgruppen des IKTS in interdisziplinären Projektteams zusammen.

Stacktechnologie für die Entwicklung von SOFC-Anlagen

Im Ergebnis der Zell- und Stackentwicklung der vergangenen Jahre sind am IKTS zwei SOFC-Technologieplattformen für die Systemintegration verfügbar. Die eneramic®-Technologie kann für Anlagen im Leistungsbereich zwischen 50 und 300 W_{el} eingesetzt werden. CFY-Stacks sind in Standardgrößen von 10 bis

40 Zellen mit einer Leistung zwischen 300 W_{el} und 1,2 kW_{el} verfügbar. Größere Leistungen können durch die Integration mehrerer Stacks in HotBox-Module erreicht werden. Die SOFC-Stacks des IKTS basieren auf elektrolytgetragenen Zellen (ESC), welche sich durch gute Langzeitstabilität und Zyklfestigkeit auszeichnen. In verschiedenen Versuchen wurde der Stackbetrieb über mehr als 20 000 Stunden bzw. 60 Start/Stop-Zyklen mit einer Leistungsdegradation unter 1 % pro 1000 h bzw. 1 % pro zehn Zyklen nachgewiesen. Bei Bedarf können auch SOFC-Stacks externer Anbieter für die Anlagenentwicklung genutzt werden.

SOFC-Systementwicklung und -demonstration

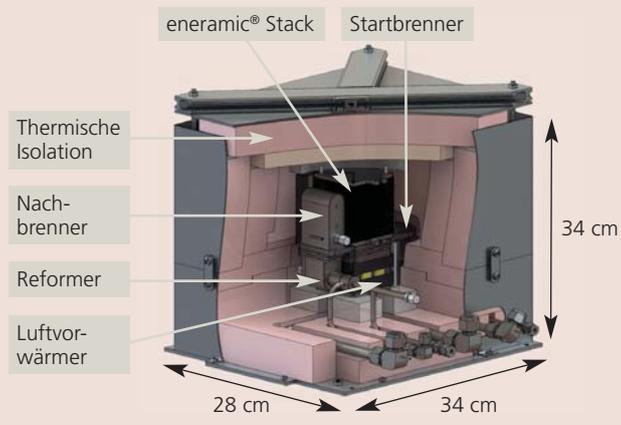
Für die Entwicklung von SOFC-Anlagen wird zunächst eine detaillierte Systemspezifikation und Prozessauslegung erarbeitet. Hierbei werden alle anwendungsspezifischen Randbedingungen betrachtet und ein Systemkonzept unter besonderer Berücksichtigung der geplanten Anlagenfahrweise und Brennstoffaufbereitung entwickelt. Das vorgeschlagene Konzept wird anschließend mit Vorversuchen auf Komponenten-, Hot-Box- und Systemebene überprüft. Nachfolgende Design-Iterationen und modellbasierte Analysen dienen zur Realisierung

Projektphasen der SOFC-Systementwicklung für kommerzielle Anwendungen

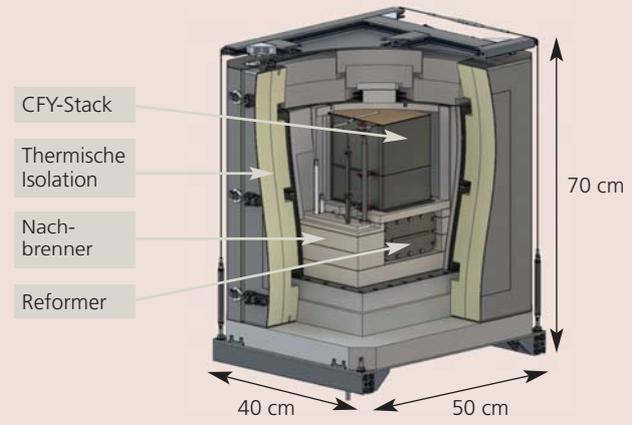
	Phase I	Phase II	Phase III	
Anwendungsspezifikation	Systemkonzeption	Konzeptvalidierung	Technologiedemonstration	Produktentwicklung
FuE-Fokus	Modellbasierte Analysen und Voruntersuchungen Systemspezifikation und Prozessauslegung	Entwicklung, Inbetriebnahme und Test von Labormustern Konzeptvalidierung mittels Laborversuchen	Entwicklung, Inbetriebnahme und Test von Demonstrationssystemen Konzeptbestätigung mittels anwendungsnaher Systemtests	
Ergebnis	TRL 2* Beschreibung der Technologie	TRL 4* Versuchsaufbau im Labor	TRL 6* Prototyp in Einsatzumgebung	*) Technologiereifegrad



Schnittmodell der HotBox für einen tragbaren SOFC-Stromerzeuger mit 100 W_{el}



Schnittmodell des Stack-Moduls für ein stationäres SOFC-System mit 1 kW_{el}



optimierter Lösungen für Prototypen- und Demonstrationssysteme. Der Entwicklungsprozess findet unter direkter Einbindung der Projektpartner, Kunden bzw. Anwender statt und beinhaltet gegebenenfalls den Know-how- und Technologietransfer für eine nachfolgend geplante Produktentwicklung und Kommerzialisierung.

den Aufbau einer Anlagenfertigung vor Ort. In der ersten Projektphase wurden bis Ende 2014 zwei Prototypensysteme zur Konzeptvalidierung errichtet und in Betrieb genommen. Mit der nachfolgenden Systemgeneration wird bis Ende 2015 die Grundlage für Demonstrationsprojekte und Feldtests in Indien realisiert.

Aktuelle Entwicklungsprojekte

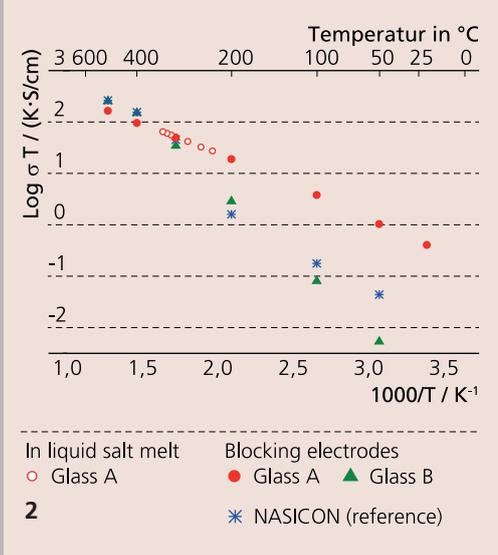
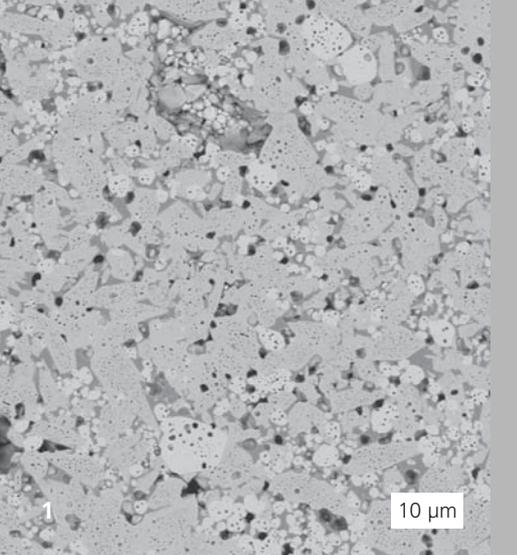
Leistungs- und Kooperationsangebot

Mit finanzieller Unterstützung der Fraunhofer-Zukunftsstiftung wurde das mit Flüssiggas betriebene eneramic®-System für die netzferne Stromversorgung entwickelt. Das System ist konzipiert für industrielle Anwendungen mit geringer Leistungsaufnahme und sehr langen Laufzeiten. Die neuste Prototypengeneration wird gegenwärtig in Feldtests mit Verkehrsleitsystemen und Anlagen für den kathodischen Korrosionsschutz demonstriert. Für die Weiterentwicklung und Kommerzialisierung des Geräts ist eine Ausgründung in Vorbereitung.

- Entwicklung anwendungsspezifischer Systemkonzepte auf Basis der SOFC-Stacktechnologie des IKTS oder externer Partner
- Modellbasierte Systemanalysen und techno-ökonomische Bewertung von Anlagenkonzepten
- Herstellung und Inbetriebnahme von Versuchsanlagen und Prototypensystemen zur Konzeptvalidierung und Geräteentwicklung
- Pilotfertigung von SOFC-Anlagenkomponenten, -Modulen und -Prototypensystemen
- Durchführung von Versuchskampagnen, Demonstrationsprojekten, Feldtests und Baumusterprüfungen

Im Auftrag des indischen Unternehmens Mayur REnergy Pvt. Ltd. wird seit Mitte 2013 ein stationäres SOFC/Batterie-Hybrid-System für die dezentrale Stromerzeugung und Mikro-KWK entwickelt. Das h2e®-System soll für die kontinuierliche Stromversorgung von Wohngebäuden und gewerblichen Einrichtungen in Indien eingesetzt werden. Daneben sind netzferne Anwendungen im ländlichen Raum, beispielsweise für Funkmasten und Bewässerungsanlagen geplant. Das Projekt beinhaltet den Technologietransfer für die Produktentwicklung und

- 1 h2e®-Prototypensysteme.
- 2 CFY-Stack.
- 3 eneramic®-Feldtest, kathodischer Korrosionsschutz.
- 4 eneramic®-Feldtest, Verkehrsleit-einrichtung.



ENERGIE

FESTELEKTROLYTE FÜR NATRIUM-BASIERTE BATTERIEN

Dr. Matthias Schulz, Dr. Jochen Schilm, Dr. Roland Weidl, Dr. Axel Rost

Batterien auf Basis von Natriumionen sind vor allem für stationäre Energiespeicher in großen Leistungsklassen attraktiv, da die erforderlichen Rohstoffe kostengünstig sind und die Zellkonzepte hohe Speicherdichten aufweisen. Während Hochtemperaturbatterien bereits einen fortgeschrittenen Entwicklungsstand vorweisen können, existieren Na/S-Niedertemperaturkonzepte ausschließlich im Labormaßstab. Es hat sich im Laufe ihrer Entwicklung herausgestellt, dass in allen bekannten Typen Natriumionen leitende keramische Separatoren entscheidende Funktionen erfüllen, um entweder den Betrieb prinzipiell zu ermöglichen oder Degradationsprozesse zu verhindern. Neben ihrer Funktion als Separator fungieren sie als Festelektrolyt und haben bedeutenden Einfluss auf Leistungsdichte und intrinsische Sicherheit der Batterien. Im IKTS werden Werkstoffe und Herstellungsverfahren für Komponenten der Na-Batterien entwickelt und charakterisiert.

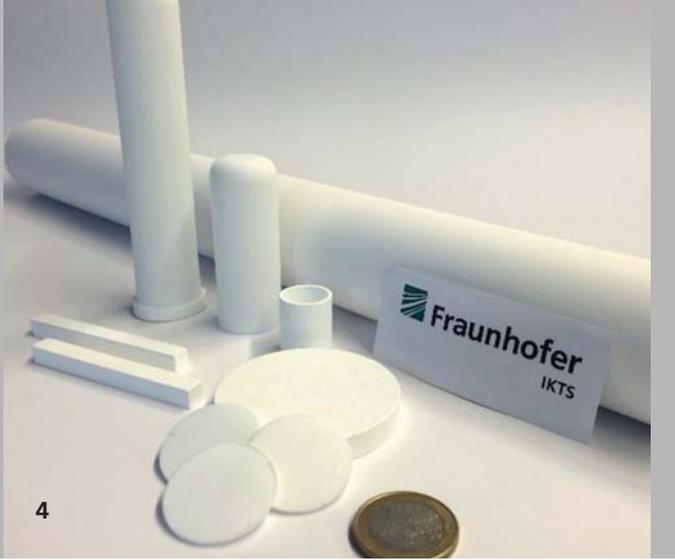
Niedertemperatur-Na/S-Batteriekonzepte

In Verbindung mit flüssigen Elektrolyten sind Niedertemperatur-Na/S-Batteriekonzepte seit längerer Zeit Gegenstand der Forschung, da sie Anwendungstemperaturen unter 100 °C bis hin zur Raumtemperatur ermöglichen sollen. Eines ihrer Hauptprobleme stellt die Degradation durch die Migration von Natrium-Polysulfid-Verbindungen durch poröse und polymere Separatorfolien hindurch dar. Dieser Prozess lässt sich durch dichte und Natriumionen leitende Separatoren mit Festelektrolytfunktion vermeiden. Während Na-β-Aluminat diesen Anforderungen im Bereich der Hochtemperaturkonzepte gerecht wird, ergeben sich bei niedrigeren Betriebstemperaturen aufgrund der abgesenkten Betriebstemperatur andere Anforderungen an Elektrolytmaterialien. Hier ist es erforderlich, dichte, dünne und ionisch leitfähige Membranen zu realisieren, die eine gute Stabilität in Verbindung mit flüssigen Batterieelektrolyten aufweisen. Vielversprechende Materialsysteme stellen kristallisierende Gläser dar, die sich bei Temperaturen unterhalb von 1000 °C über die Pulverroute verarbeiten lassen.

Als geeignete Technologien können das Foliengießen für monolithische planare Substrate und der Siebdruck für die Realisierung leitfähiger Schichten genannt werden. Im Basissystem $\text{Na}_2\text{O-RE}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (RE = Seltenerdoxide) lassen sich unter Verwendung von Additiven zahlreiche Zusammensetzungen als Gläser erschmelzen und in Pulverform zu Glaskeramiken verarbeiten. Die Sinterung in Verbindung mit einem Kristallisations-schritt zur Gefügeausbildung und Einstellung von leitfähigen Phasen kann unterhalb von 1000 °C erfolgen (Bild 1). Die Leitfähigkeiten der resultierenden Glaskeramiken liegen im Bereich der aus der Literatur für Beta-Aluminat und NASICON bekannten Werte (Bild 2). Bislang konnten Ionenleitfähigkeiten bis zu 0,25 mS/cm bei Raumtemperatur realisiert werden. So sind über das Foliengießen ionisch leitfähige Substrate mit Dicken von 160 µm hergestellt worden (Bild 3). Messungen dieser Substrate in Niedertemperatur-Na/S-Testzellen mit flüssigelektrolyten ergaben zu NASICON- und Beta-Aluminat-Substraten vergleichbare Resultate. Mögliche Anwendungen für solche Festelektrolyte stellen beispielsweise neuartige Natrium-Schwefel-Niedertemperaturbatteriekonzepte dar.

Na-β-Aluminat für Hochtemperaturbatterien

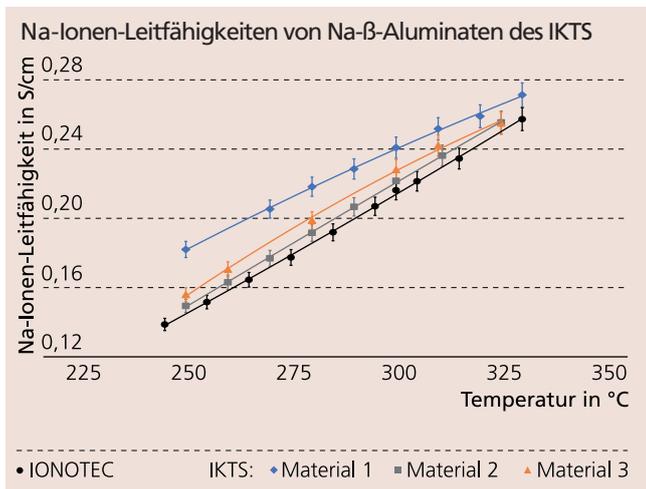
Na-β-Aluminat ist eine Keramik, die als Festkörperelektrolyt in Na/NiCl₂ und Na/S-Hochtemperaturbatterien zur Anwendung kommt. Bei Betriebstemperaturen von ca. 300 °C weisen die keramischen Separatoren eine exzellente Leitfähigkeit für Na-Ionen auf. Gleichzeitig zeigt die Keramik eine hervorragende Stabilität gegen schmelzflüssiges Natrium und aggressive Bestandteile der Kathode (S, NaAlCl₄). Na-β-Aluminat als auch die Batteriezellen werden aus kostengünstigen und verfügbaren Rohstoffen gefertigt und am IKTS durch neue technologische Ansätze hinsichtlich einer kostengünstigen Technologie neu bewertet.



Materialentwicklung

In einem Rohstoffscreening wurde Na-β-Aluminat-Pulver im Labormaßstab synthetisiert. Hinsichtlich optimaler physikalischer und elektrochemischer Eigenschaften wurden die Ansätze systematisch variiert. Nach der Pulversynthese liegt ein Na-β-Aluminat mit nahezu 100 % der gewünschten β"-Phase vor. Durch die Sinterung in angepassten natriumstabilen Kapseln werden Elektrolyte (Becher, Stäbe, Scheiben – Bild 4) für elektrochemische Tests hergestellt. Wichtige Kenngrößen wie die Dichte, der Phasenbestand und die Na-Ionen-Leitfähigkeit wurden an Laborproben bestimmt und so die optimale Rohstoff- und Aufbereitungstechnik ermittelt. Die Na-Ionen-Leitfähigkeit der Keramik wurde mit Impedanzspektroskopie in speziellen Hochtemperatur-Zellen bestimmt. Mit 0,24 S/cm bei 300 °C liegt diese im internationalen Vergleich im Spitzenfeld. Die Dichten liegen über 98 % des theoretischen Werts, womit die Festigkeiten von ca. 200 MPa erreicht werden. Ergebnis der Laboruntersuchungen ist eine Prozessroute für die Herstellung von Na-β-Aluminat-Festkörperelektrolyten vom Rohstoff bis zum fertigen Bauteil.

Die Laborergebnisse wurden in den Technikumsmaßstab überführt, sodass 20 kg Pulver- und Granulatchargen auf skalierbaren Aggregaten verarbeitet werden. Davon ausgehend werden Elektrolytrohre mit einer Länge von bis zu 300 mm und einem Durchmesser von bis zu 33 mm durch Pressen hergestellt (Bild 4). Für die Formgebung durch Extrusion wurden organische



Plastifikatoren und Binder getestet. Nach einem Optimierungsprozess werden zurzeit Elektrolytrohre mit 10 mm Durchmesser extrudiert, die nach der Sinterung Dichten von bis zu 95 % erreichen.

Zellentwicklung

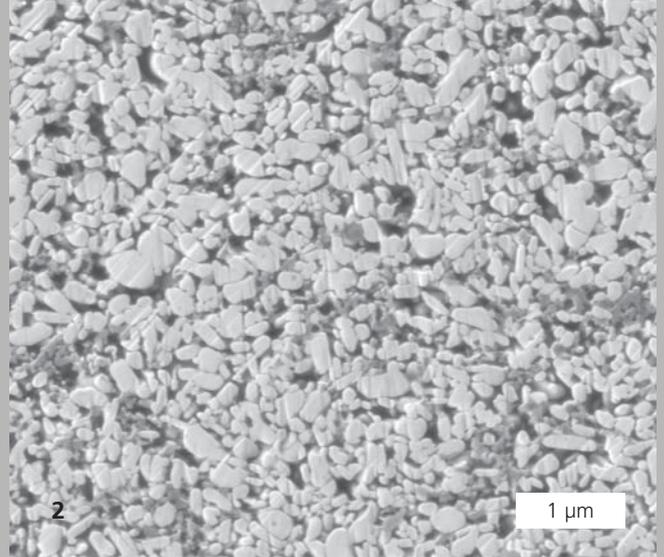
Für die elektrochemische Charakterisierung des Na-β-Aluminats und die Tests an Na/NiCl₂-Kathoden (Bild 5) stehen am IKTS eine Reihe spezieller Hochtemperaturzellen zur Verfügung. Von Leitfähigkeitsmesszellen an Stäbchen und Bechergläsern bis hin zu 5 Ah Na/NiCl₂-Laborzellen (Bild 6) wurden die Eigenentwicklungen gebaut und getestet. Eine Übertragung der gewonnenen Erfahrungen auf 40-Ah-Laborzellen wird zurzeit umgesetzt. In CAD/FEM unterstützten Designstudien wurde ein industrialisierbares, kostengünstiges Zeldesign einschließlich Blechgehäuse und aller erforderlichen Verschlusskomponenten entwickelt. Die konstruktive Umsetzung in Prototypen befindet sich in Vorbereitung.

Leistungsangebot

- Materialentwicklung und Herstellung von Na-β-Aluminat-Pulvern, Granulaten und Elektrolyten
- Kathodenentwicklung und Charakterisierung (Na/NiCl₂)
- Materialentwicklung von leitfähigen Glaskeramiken
- Formgebungs- und Sinterverfahren für Festelektrolytkomponenten (Pressen, Foliengießen, Extrusion)
- Werkstoffwissenschaftliche und elektrochemische Material- und Komponentencharakterisierung
- Untersuchungen auf Zellebene (Zyklisierung, Degradation)

- 1 Gefüge einer Glaskeramik mit einer Leitfähigkeit von 0,24mScm⁻¹ bei RT.
- 2 Vergleich temperaturabhängiger Leitfähigkeiten von Glaskeramiken und NASICON.
- 3 Gesinterte, glaskeramische Folien.
- 4 Na-β-Aluminat-Elektrolyte.
- 5 3D-CAD einer 5 Ah Na/NiCl₂-Laborzelle.
- 6 Granuliertes Na/NiCl₂-Kathodenmaterial.





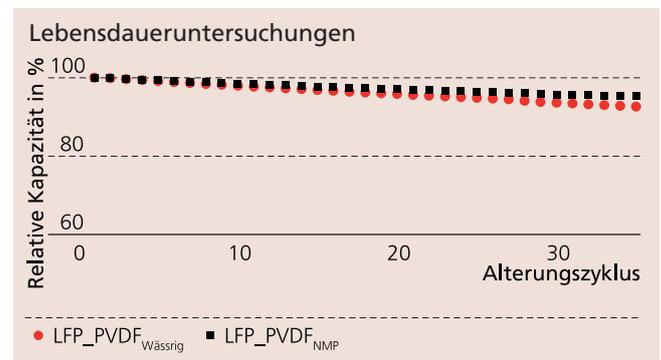
ENERGIE

ENTWICKLUNG UMWELTFREUNDLICHER FERTIGUNGSVERFAHREN FÜR LITHIUM-BATTERIEN

Dr. Mareike Wolter, Dipl.-Phys. Diana Leiva, Dr. Kristian Nikolowski, Dr. Roland Weidl
Dipl.-Ing. Stefan Börner, Dr. Uwe Partsch

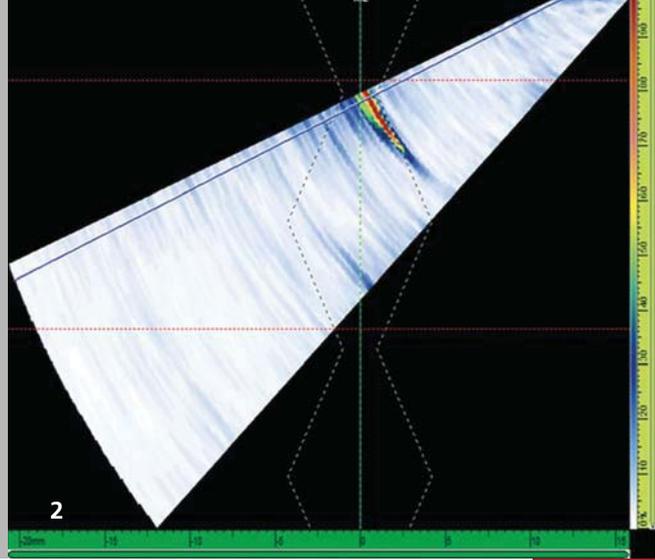
Die Reduzierung der Fertigungskosten ist wesentliche Voraussetzung für die zukünftige Verbreitung von Lithium-Ionen-Batterien für die Elektromobilität aber auch für die stationäre Energiespeicherung. Das IKTS entwickelt dafür vom Labor- bis zum Pilotmaßstab geeignete Technologien und Verfahren. Für die Erprobung im industriellen Kontext steht die gemeinsam von IKTS und ThyssenKrupp System Engineering betriebene Pilotlinie zur Verfügung. Aktueller Schwerpunkt der Arbeiten ist die Entwicklung umweltfreundlicher Fertigungsverfahren vom Elektrodenaktivmaterial bis hin zur Batteriezelle, die auf umweltschädliche Substanzen verzichten, den Energiebedarf senken oder die effiziente Nutzung der eingesetzten Rohstoffe sichern. Üblicherweise werden organische Lösungsmittel wie N-Methylpyrrolidon (NMP) im Herstellungsprozess der positiven Elektrode verwendet. Diese bergen potenziell nicht nur Gesundheits- und Sicherheitsrisiken, die erforderliche Sicherheitsausrüstung bedingt außerdem zusätzliche Investitionen. Die Fertigungskosten werden dabei maßgeblich durch die Elektrodentrocknung und das Recycling des Lösungsmittels bestimmt. Aufgrund der potenziell geringeren Kosten und größeren Umweltfreundlichkeit wächst das Interesse an der Entwicklung von wässrigen Elektroden slurries. Für die Herstellung von graphitbasierten Anoden sind wasserbasierte Slurries bereits Stand der Technik. Für die Kathoden stellt dies jedoch nach wie vor eine Herausforderung dar. Gefordert werden dabei (i) eine homogene Vermischung von Aktivmaterial, Leitzusätzen und Binder, (ii) geeignete rheologische Eigenschaften bezogen auf das Elektrodenbeschichtungsverfahren, (iii) mechanische Integrität der Elektrode (gute Haftung zwischen den Komponenten der Beschichtung und zwischen Beschichtung und Stromsammler) und (iv) die Kompatibilität mit dem Aluminiumstromsammler in Bezug auf das Korrosionsverhalten. In der Entwicklung wasserbasierter Slurries wurde kohlenstoff-beschichtetes LiFePO_4 (Südchemie) als Aktivmaterial sowie Ruß (Timcal) als Leitzusatz verwendet. Als Binder kam PVDF (Solvay) in Kombination mit Carboxymethylcellulose (CMC, Walocel) als Dispergator zum Einsatz. Um den Einfluss von Mischtechnologie, Slurryrezeptur und -verarbei-

tung auf die elektrochemischen Eigenschaften wie Kapazität, Ratenfähigkeit und Zyklenstabilität zu untersuchen, wurden die Technikumsanlagen des IKTS verwendet. Für die Slurryaufbereitung wurden zwei verschiedene Mischtechniken (Netzsch Planetenmischer und Eirich Intensivmischer) verglichen. Die Beschichtung des Aluminiumableiters erfolgte Rolle-zu-Rolle mittels Doctor Blade. Danach wurden die Elektroden mit einem Kalender verdichtet. Die elektrochemische Untersuchung der Elektroden erfolgte in Halbzellenanordnung gegen Lithium, um die Unterschiede in Kapazität und Leistungsfähigkeit zu bewerten. Für Lebensdaueruntersuchungen wurden die Elektroden in Vollzellenanordnung gegen Graphit in CR3220 Knopfzellen getestet. Die Graphik zeigt Ergebnisse von vergleichenden Lebensdaueruntersuchungen. Diese belegen, Leistungsfähigkeit und Stabilität der im Technikumsmaßstab wässrig hergestellten Elektroden sind vergleichbar zu Elektrodenrezepturen basierend auf dem standardmäßig verwendeten NMP.



- 1 Elektrodenherstellung im Technikumsmaßstab.
- 2 REM-Aufnahme einer wässrig hergestellten LiFePO_4 -Kathode.





ENERGIE

NEUES ULTRASCHALL-PHASED-ARRAY-VERFAHREN »HUGE-NDT«

M. Sc. Susanne Hillmann, Zsolt Bor, David M. Schiller-Bechert

Die sichere, einfache und reproduzierbare Prüfung von Rohrrundschweißnähten ist eine wichtige Fragestellung in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung, vor allem in Kraftwerken und Anlagen der chemischen Industrie. Dabei ist die Prüfung von dünnwandigen Rohren mit einer Wanddicke von weniger als sechs Millimetern in der aktuellen Normung nur mit der Durchstrahlungsprüfung möglich. Dieses sehr aufwendige Verfahren verlängert aber die Anlagenwartung durch die recht kleinen Strahlungsfenster stark. Mit einem Ultraschallverfahren können solche Rundnähte viel schneller und zudem im Mehrschichtsystem geprüft werden. Fehler mit Kerbwirkung in der Naht werden nachweislich eher von Ultraschallverfahren als mit Durchstrahlung gefunden.

Rohrrundschweißnähte können inzwischen mit am Markt verfügbarem geeignetem Phased-Array-Equipment inkl. halbautomatisierten Scannern geprüft werden. In der Vergangenheit konnten diese Ultraschallverfahren wegen der komplexen Schallausbreitung in den dünnen Wänden mit Wanddicken kleiner als 6 mm nicht angewendet werden. Inzwischen ist die starke Defokussierung des Schallbündels bei gleichzeitig extrem kurzen Schallwegen zwischen den Sprüngen mit dem Verfahren aber beherrschbar.

Das HUGE-NDT-Prüfverfahren wurde vom Akkreditierten Prüflabor des Fraunhofer IKTS-MD gemeinsam mit dem Projektpartner Ingenieurbüro Prüfdienst Uhlemann entwickelt, optimiert und abschließend auch erfolgreich validiert. Das Verfahren besteht aus einer bestimmten Anordnung von Phased-Array-Prüfköpfen, einer speziellen Anpassung am Prüfgerät, einer Justierung sowie einer ausgewählten Bewertung der Anzeigen. Damit können Fehler mit Kerbwirkung in Nähten dünnwandiger Rohre mit einer Wahrscheinlichkeit von über 95 % gefunden werden.

Bisher wurden über 6000 derartige Schweißnähte im regulierten Bereich von Kohlekraftwerken mit diesem Verfahren geprüft. Die Kontrollprüfung fand stichprobenartig über Durchstrahlungsprüfung sowie zerstörende Schlibbilder statt und hat die hohe Fehlerauffindwahrscheinlichkeit der Validierung bestätigt.

Durch den Einsatz des Prüfverfahrens können die Prüfzeiten in Kraftwerken und Chemieanlagen mehr als halbiert werden, was enorme Einsparungen für die Betreiber bedeutet. HUGE-NDT hat das Potenzial, die Durchstrahlungsprüfung an diesen Komponenten zukünftig vollständig zu ersetzen. Somit könnte auf den aufwendigen Strahlenschutz in diesen Bereichen verzichtet werden, was den Gesundheitsschutz der Mitarbeiter stark erhöht. Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist, dass auch Materialien geprüft werden können, die aufgrund ihrer Gefügestruktur mit der Radiographieprüfung nur sehr schwer zu untersuchen sind, wie z. B. Austenite. Durch seine Funktionsweise ist das Verfahren auch an Stellen einsetzbar, an denen der Scanner nur an einer Seite der Naht appliziert werden kann und der Platz für die Radiographieprüfung bisher nicht ausreichte. Somit kann die Anzahl der untersuchten Nähte deutlich erhöht werden.

Das Fraunhofer IKTS bietet Prüfdienstleistungen mit dem HUGE-NDT-Verfahren an. Darüber hinaus können auch externe Partner für das Verfahren qualifiziert oder Kooperationen zur Weiterentwicklung des Prüfverfahrens für spezielle Anwendungsfälle geschlossen werden.

- 1 Halbautomatischer Scanner für HUGE-NDT-Verfahren im Praxiseinsatz.
- 2 Beispiel eines Sektor-Scans mit Anzeige eines Flankenbindefehlers.



ENERGIE

VERFAHRENS- UND KOMPONENTENTWICKLUNG FÜR POWER-TO-GAS UND POWER-TO-PRODUCTS

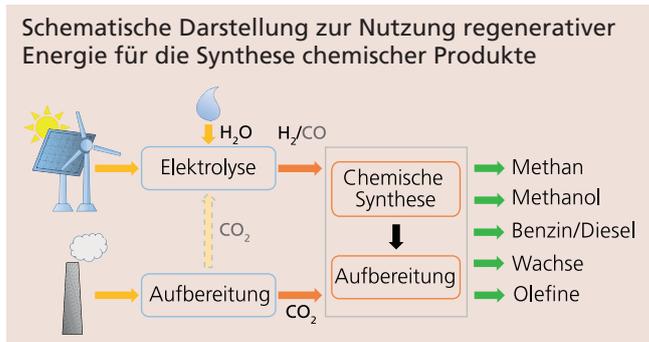
Dr. Matthias Jahn, Dr. Mihails Kusnezoff, Dipl.-Ing. Erik Reichelt, Dr. Stefan Megel

Motivation

Wesentliches Ziel der Energiewende ist der langfristige Umstieg von fossilen auf regenerative Energieträger wie Wind und Sonne. Jedoch sind diese nachhaltigen Quellen nur fluktuativ verfügbar. Somit ist es notwendig, geeignete Technologien zur Speicherung von »Überschussenergie« zu entwickeln. Einige Konzepte basieren auf der Speicherung dieser Energie in chemischen Verbindungen. Dabei können sowohl herkömmliche gasförmige und flüssige Energieträger als auch chemische Wertstoffe die gewünschten Zielprodukte sein. Der dezentrale Anfall der regenerativen Energie bedingt dabei meist dezentrale Verfahrens- und Anlagenkonzepte, die sich in ihren Anforderungen von großskaligen Anlagen deutlich unterscheiden. Die Entwicklung sogenannter Power-to-Gas- und Power-to-Products-Verfahren und der hierfür notwendigen Werkstoffe und Komponenten ist Gegenstand der Forschungstätigkeiten am IKTS.

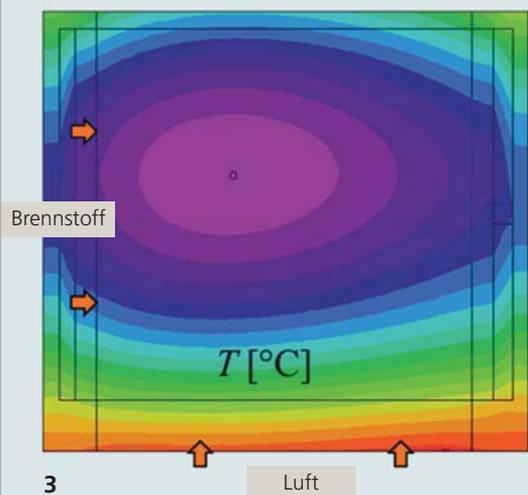
Verfahrenskonzepte

Grundlage aller Konzepte zur Speicherung elektrischer Energie in chemischen Produkten ist die Bereitstellung von Wasserstoff (H_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) bzw. Kohlenstoffdioxid (CO_2). Wasserstoff kann über Elektrolyse aus Wasser gewonnen werden. Dabei stehen mehrere Verfahren zur Verfügung. Neben der etablierten alkalischen Elektrolyse und der PEM-Elektrolyse (Proton Exchange Membrane) ist hier vor allem die Hochtemperaturelektrolyse (SOEC – Solid Oxide Electrolysis Cell) zu nennen. Dieser in der Entwicklung befindliche Prozess weist neben einer höheren Effizienz auch im Hinblick auf das Gesamtkonzept einen weiteren Vorteil auf. Für die Synthese von Kohlenwasserstoffen wird stets eine Kohlenstoffquelle (CO_2) benötigt. Im Gegensatz zu anderen Elektrolyseverfahren erlaubt die SOEC neben der Umsetzung von H_2O auch die Co-Elektrolyse von CO_2 . Auf diesem Weg kann in einem einzelnen Prozessschritt ein für die folgende chemische



Synthese nutzbares Synthesegas aus H_2 und CO hergestellt werden. Die benötigte Quelle für CO_2 kann dabei unterschiedlicher Art sein. Neben Abgasen aus Verbrennungsprozessen wie z. B. in Kraftwerken können auch CO_2 -reiche Abgase aus verschiedenen anderen industriellen Prozessen eingesetzt werden. Besonders in der Stahl- und Zementindustrie fallen solche nutzbaren Abgase an, die jedoch meist einer Aufbereitung und CO_2 -Abtrennung bedürfen. Als vollständig regenerative Kohlenstoffquelle kann CO_2 aus der Luft verwendet werden. Die Abtrennung ist jedoch aufgrund der relativ geringen atmosphärischen Konzentration sehr aufwändig. Wird das CO_2 nicht über eine Co-Elektrolyse in CO gewandelt, kann es auch katalytisch in einer zusätzlichen Prozessstufe gewandelt werden. In einigen chemischen Synthesen kann es auch direkt umgesetzt werden. Zielprodukte können sowohl Methan, welches in das bestehende Erdgasnetz eingespeist werden kann, als auch flüssige Energiespeicher wie Benzin oder Diesel sein. Aber auch Wertprodukte, wie Wachse und Olefine, können mit diesem Ansatz gewonnen werden.

Ein konkretes Verfahrenskonzept ist immer abhängig vom gewünschten Zielprodukt und von der zur Verfügung stehenden CO_2 -Quelle. Je nachdem ist mitunter eine thermische Koppelung einzelner Prozessschritte möglich. Für die meist kleinskaligen dezentralen Anlagen ist eine hohe Wärmeintegration und geschickte Verschaltung verschiedener Teilprozesse von ent-



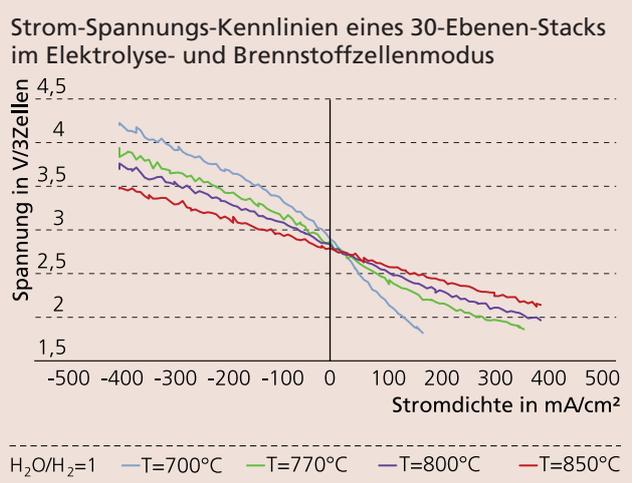
scheidender Bedeutung, da nur so ausreichend hohe Wirkungsgrade zu erreichen sind. So kann z. B. die Abwärme exothermer Synthesestufen zur Verdampfung des in der SOEC benötigten Wassers genutzt werden. Auch die interne Nutzung eventuell auftretender Nebenprodukte beeinflusst die Effizienz der einzelnen Konzepte entscheidend. Um möglichst geeignete Verschaltungen der einzelnen Prozessstufen zu identifizieren, erfolgt die Auslegung der Verfahren auf Basis von Prozesssimulationen. Auch an die Belastbarkeit bei dynamischen Betriebsfällen stellen die dezentralen Anlagen höhere Anforderungen als großindustrielle Prozesse. Dies muss sowohl bei der Entwicklung einzelner Prozessstufen wie der Elektrolyse und der chemischen Synthese als auch bei Werkstoffentwicklung berücksichtigt werden.

Elektrolyse

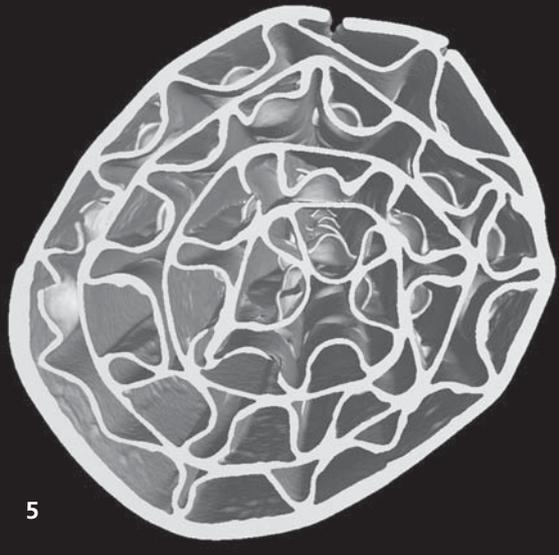
Der Hochtemperatur-Elektrolyseur (SOEC), auch als Festoxid- oder oxidkeramische Elektrolysezelle bekannt, verfügt über ein beachtliches Wirkungsgradpotential bei der Wasserstoffgewinnung. Durch die direkte und gut steuerbare Umwandlung von elektrischer in chemische Energie des Wasserstoffs bei gleichzeitiger Wärmeproduktion und dadurch Kompensation der endothermen Wasserzerlegung birgt eine SOEC das Potential für sehr hohe Wirkungsgrade bei der Wasserstoffherzeugung (nahe 98 %). Durch den Betrieb bei hohen Temperaturen ($T = 700\text{ °C} - 1000\text{ °C}$) ist es möglich den Widerstand der Zelle erheblich zu senken und Pt-freie Katalysatoren in den Elektroden einzusetzen. Der Aufbau eines SOEC-Moduls ist dem der Hochtemperaturbrennstoffzelle (SOFC – Solid Oxide Fuel Cell) sehr ähnlich. Dadurch ist es möglich, diese Module abwechselnd als Elektrolyseur und Brennstoffzelle zu betreiben. Dies erlaubt z. B. je nach den aktuellen Anforderungen die Speicherung von Energie aus dem Netz oder deren Einspeisung in das Netz. Für die Kopplung mit chemischen Prozessen, wie z. B. die Synthese von Kraftstoffen, bietet sich darüber hinaus der Vorteil, dass die Abwärme exothermer Prozessstufen für die Verdampfung des Wassers genutzt werden und so die Wärmeintegration des Gesamtprozesses verbessert werden kann. Im Gegensatz zur alkalischen Elektrolyse und zur PEM-Elektrolyse gibt es bei der Hochtemperatur-Elektrolyse vor allem im Bereich der Langzeitstabilität noch Entwicklungsbedarf. In diesem Punkt unterscheidet sich die SOEC bisher noch von der Hochtemperaturbrennstoffzelle, die bereits auf einem kommerzialisierbaren Entwick-

lungsstand angelangt ist. Aufgrund der hohen Betriebstemperaturen einer SOEC ist es möglich, dass die effiziente Wasserzerlegung auch in Anwesenheit weiterer Gasbestandteile direkt an der Anode der SOEC durchgeführt werden kann, weil die SOEC-Anode katalytisch aktive Komponenten wie z. B. Nickel beinhaltet. Durch die örtliche Kopplung endothermer Wasser-Elektrolyse und exothermer elektrochemischer Verlustleistung der Zelle wird das Kühlen der Elektrolysezelle, was z. B. im Fall der PEM-Elektrolyse einen zusätzlichen großen Luftstrom durch die Zelle erfordert, stark vereinfacht. Weiterhin ist die elektrische Energie, die für die Wasserzerlegung bei 800 °C notwendig ist, im Vergleich zur bei Raumtemperatur benötigten Energie geringer. Diese Tatsache ist thermodynamisch begründet und wurde experimentell nachgewiesen.

Die Herausforderung der bisher im Vergleich zum Brennstoffzellenbetrieb höheren Degradation wird derzeit von Wissenschaftlern in den USA (Ceramtec, Inc.) [1] und Europa (Haldor Topsoe A/S) [2] angegangen. Die Degradation aller Stack-Komponenten unter Wasserdampf ist weitestgehend noch uner-



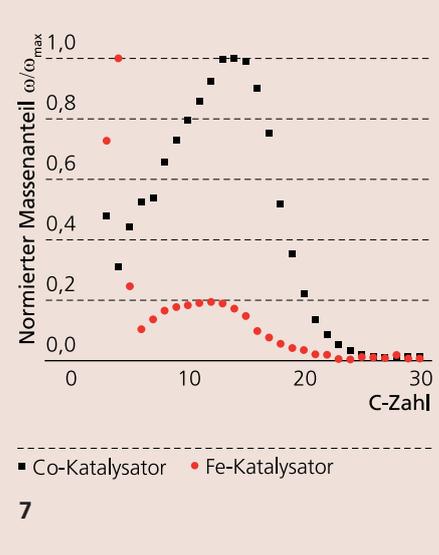
- 1 30-Ebenen-CFY-Stack in Transportvorrichtung.
- 2 Laboranlage zur Methanisierung und Fischer-Tropsch-Synthese.
- 3 Temperaturverteilung in einer Hochtemperatur-Elektrolysezelle.
- 4 Mk351-Interkonnektoren mit Schutzschicht aus Entwicklung mit Plansee SE.



5



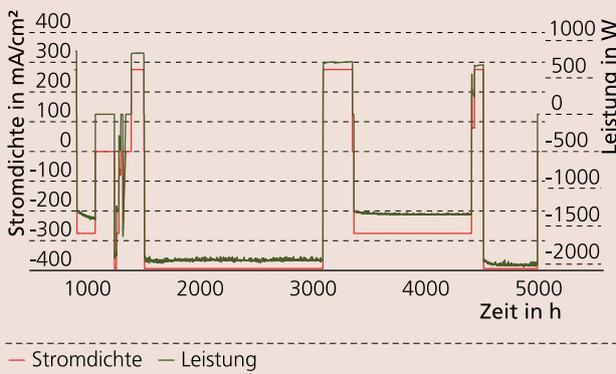
6



7

ENERGIE

Langzeittest eines 30-Ebenen CFY-Stack im Elektrolysebetrieb



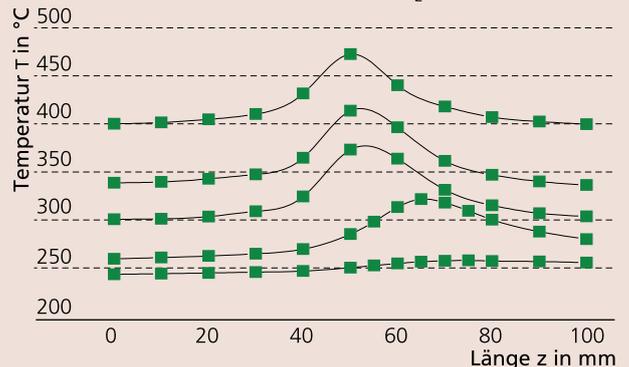
forscht. Da allerdings zu erwarten ist, dass alle weiteren Komponenten des gegenwärtigen SOFC-Moduls in diesem Betriebsmodus den Belastungen standhalten können, konzentrieren sich die Forschungsaktivitäten auf die Zellentwicklung. Ein weiteres Entwicklungsziel ist die Darstellung eines stabilen Betriebs unter erhöhtem Druck. Bei der Entwicklung der Zellen kann dabei auf umfangreiche Erfahrungen aus dem Bereich der SOFC-Entwicklung zurückgegriffen werden. Seit 1998 wird am IKTS ein planarer Stack (sog. CFY-Stack) für die Anwendung im SOFC-Bereich entwickelt und hat gegenwärtig eine kommerzielle Reife erreicht. Auf Basis dieser Plattform werden zurzeit SOEC-taugliche Stacks entwickelt. Dabei werden Zellen auf der Basis von dünnen ZrO_2 -basierten Elektrolyten eingesetzt.

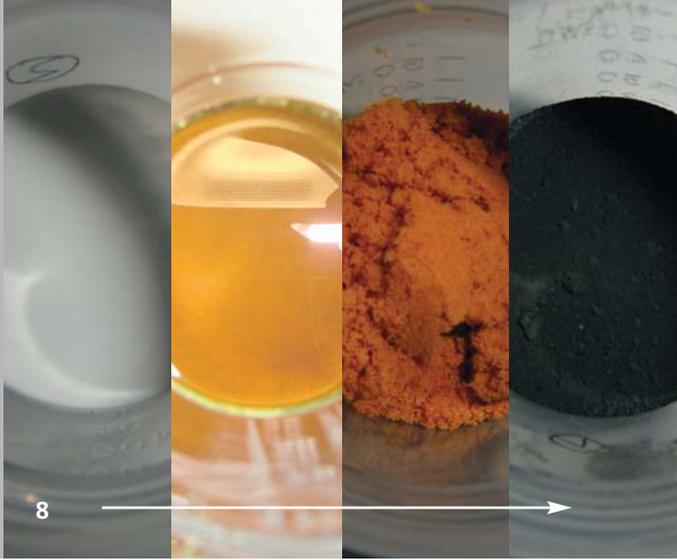
Die experimentellen Ergebnisse zeigen eine sehr geringe Langzeitdegradation. Verantwortlich dafür ist eine sehr homogene Temperaturverteilung im Stack, die im thermoneutralen Betriebspunkt erreicht wird. Unter diesen Bedingungen wird im Stack durch Strom genau so viel Wärme produziert wie für die Wasserdampferzeugung notwendig ist. Die Betriebsbedingungen für diesen Punkt können mittels Simulation vorhergesagt und später im Betrieb eingestellt werden. Das Simulationsmodul bildet einen wesentlichen Baustein für die Integration von Stacks in SOEC-Systeme. Es ist durchaus möglich, die Stacks im leicht exothermen Betriebspunkt zu betreiben. Dabei wird ein Überschuss an Wärme produziert. Dies kann für das Erreichen eines hochintegrierten Gesamtprozesses von Vorteil sein.

Chemische Synthesen

Im Bereich der chemischen Synthesen werden insbesondere die Methanisierung und die Fischer-Tropsch-Synthese betrachtet. Die Anwendung neuer strukturierter keramischer Katalysatorträger steht in beiden Fällen im Fokus der aktuellen Untersuchungen. Diese auf keramischer Folientechnologie basierenden Strukturen erlauben eine gezielte Einstellung des Verweilzeitverhaltens und die Reduzierung von Temperaturgradienten und Hotspots. Die Trägerstrukturen zeichnen sich dadurch aus, dass Stoff- und Wärmetransporteigenschaften gegenüber bisher untersuchten Waben und Pelletschüttungen verbessert werden können. Insbesondere bei Mehrphasenreaktionen wie der Fischer-Tropsch-Synthese haben Stoff- und Wärmetransport einen entscheidenden Einfluss auf die Produktselektivitäten. Da aus dem typischen Produktgemisch der Fischer-Tropsch-Synthese nur bestimmte Fraktionen als Zielprodukte gewünscht sind, ist das gezielte Einstellen der Selektivität von entscheidender Bedeutung. Bei den Untersuchungen zur Anwendung der neuartigen Trägerstrukturen für die Fischer-Tropsch-Synthese stehen insbesondere Wachse sowie kurzkettige Olefine als Zielprodukte im Fokus. Beide Produkte sind im Gegensatz zu Methan und Diesel bzw. Benzin nicht nur stoffliche Energiespeicher, sondern auch wichtige Zwischen- und Endprodukte der chemischen Industrie, die bisher aus Rohöl gewonnen werden. Im Vergleich zu fossilen Produkten weisen z. B. die synthetischen Wachse neben ihrer nachhaltigen Produktion auch weitere vorteilhafte Eigenschaften auf. So sind sie frei von aromatischen und polyzyklischen Verbindungen und daher besonders für die Anwendung in der Kosmetikindustrie geeignet [3].

Temperaturprofile für verschiedene Eintrittstemperaturen bei der Methanisierung mit H_2/CO





Dieses Beispiel demonstriert, dass die Konzepte zur Nutzung von Überschussstrom auch die Herstellung von Produkten hoher wirtschaftlicher Bedeutung ermöglichen. Für die gezielte Produktion von Wachsen werden Co-basierte Katalysatoren eingesetzt. Zur Steigerung der Reduzierbarkeit und der Aktivität wird z. B. Ru verwendet. Kurzkettige Olefine stellen ein wichtiges Zwischenprodukt der chemischen Industrie dar. Für die Synthese werden promotierte Fe-Katalysatoren genutzt. Da hohe Ausbeuten an Olefinen eine geringe Verweilzeit und ein enges Verweilzeitenspektrum erfordern, eignen sich die neuen Träger in besonderem Maße für die Übertragung des bisher industriell genutzten Wirbelschichtverfahrens auf Festbettreaktoren. Die Identifizierung geeigneter Katalysatorsysteme ist ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten zur Olefinsynthese. Für die Methanisierung werden verschiedene Ni-basierte Katalysatorsysteme präpariert und getestet. Im Fokus steht dabei insbesondere die Nutzung von CO_2 aus der Luft bzw. aus Abgasströmen für die Synthese von CH_4 . Da in der vorgelagerten Elektrolyse neben H_2 auch CO aus CO_2 bereitgestellt werden kann, erfolgen die Messungen sowohl mit CO_2 als auch mit CO . Aufgrund der im Vergleich höheren Exothermie bei der Methanisierung mit CO wird für die Bewertung der Trägerstrukturen diese Reaktion herangezogen. Die Katalysatoren werden dabei in Pulverform eingesetzt oder über Washcoating-Prozesse auf die strukturierten Träger aufgebracht. Über die Messung von Temperaturprofilen wird der Einfluss der Strukturen auf den Wärmetransport im Bett beurteilt.

Entwicklungsstand und aktuelle Forschungsarbeit

Basierend auf den in der Vergangenheit durchgeführten Entwicklungsarbeiten im Bereich der SOFC wurde eine Hochtemperatur-Elektrolysezelle erfolgreich aufgebaut und getestet. Die aktuellen Arbeiten konzentrieren sich auf den Stackaufbau, die Reduktion von CO_2 zu CO und auf die Verbesserung der Langzeitstabilität. Im Bereich der chemischen Synthesen wurden neue keramische Katalysatorträger entwickelt und getestet. Den Schwerpunkt der aktuellen Arbeiten bilden die Untersuchungen zur Steigerung der Selektivität für hochwertige Zielprodukte wie Wachse und Olefine. Zur Systemauslegung wurde ein Prozessmodell auf Basis von Matlab/Simulink erstellt, welches Prognoserechnungen für unterschiedliche Prozesskonzepte ermöglicht und somit eine Effizienzbewertung erlaubt. Für die Nutzbarmachung von Kohlendioxid aus der Luft als

Kohlenstoffquelle gibt es noch weiteren Entwicklungsbedarf, um das Verfahren wirtschaftlich darstellen zu können. Da es durch die Kopplung von Hochtemperaturolektrolyse und Fischer-Tropsch-Synthese möglich ist sowohl alternative Kraftstoffe als auch Basischemikalien herzustellen, eröffnet sich durch das Verfahrenskonzept ein sehr großes Anwendungsgebiet zum Einsatz von Überschussstrom aus regenerativen Energien für chemische Synthesen. Dabei können je nach Einsatzgebiet kundenspezifische Lösungen erarbeitet werden.

Leistungs- und Kooperationsangebot

- Entwicklung von anwendungsangepassten Verfahrenskonzepten und Reaktoren
- Prozess- und Reaktorsimulation
- Innovative keramische Trägerstrukturen für den Einsatz in Synthesereaktionen
- Katalysatorentwicklung und -screening
- Hochtemperatur-Elektrolysezellen, -Stacks und -Module
- Auslegung und Bau von Reaktoren und Pilotanlagen

Quellen

- [1] S. Elangovan, J. Hartvigsen, D. Larsen, I. Bay, F. Zhao, ECS Transactions, 35 (1) 2875-2882 (2011)
- [2] M. Petitjean, M. Reytier, A. Chatroux, L. Bruguière, A. Mansuy, H. Sassoulas, S. Di Iorio, B. Morel, J. Mougín, ECS Transactions, 35 (1) 2905-2913 (2011)
- [3] M. Bekker, N. R. Louw, V. J. Jansen van Rensburg, J. Potgieter, International Journal of Cosmetic Science, 35 (1) 99-104 (2013)

5 Computertomographische Aufnahme einer keramischen Folienstruktur.

6 Flüssige und wachsförmige Produkte der Fischer-Tropsch-Synthese.

7 Produktzusammensetzung bei der Fischer-Tropsch-Synthese.

8 Katalysatorpräparation.

9 Stackeinbau in Fügemaschine.