

⊕ Elektrochemie · Galvanotechnik · Korrosion

Entwicklung eines Niedertemperatur-Ethanol-dampf-reformers mit integrierter Wasserstoffseparation

Einführung

Die drei beteiligten Forschungsstellen Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT), Universität Duisburg-Essen (UDE) und fem haben ein Konzept für einen Ethanol-dampfreformer mit integrierter Wasserstoffseparation sowie ein rechnergestütztes Konzept zur Planung und Optimierung von Membranreformersystemen entwickelt.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass mit den derzeit verfügbaren Katalysatoren mit Methanbildung zwar eine stabile Reformierung bei Temperaturen unterhalb von 500°C möglich ist, jedoch für eine ausreichende Wasserstoffbereitstellung mit dem Membranreformer Temperaturen von 600–650°C notwendig sind. Ebenso konnte gezeigt werden, dass ein katalytischer Brenner auf Pelletbasis aufgrund hoher Wasserverträglichkeit und geringer Schadstoffemissionen am besten für die Wärmeversorgung der Dampfreformierung von Ethanol geeignet ist. Eine H₂-selektive Membran konnte auf einem porösen und kommerziell erhältlichen Träger abgeschieden werden. Die Ziele des Vorhabens wurden nur teilweise erreicht, da die Membran den Belastungen unter Betriebsbedingungen nicht standhielt. Trotzdem konnten aus den Versuchen zur galvanischen Abscheidung des Membranmaterials aus Palladium-Silber und deren Charakterisierung nach Wärmebelastung wichtige Ergebnisse gewonnen werden, insbesondere zum Diffusionsverhalten des angestrebten Pd-Ag-Legierungssystems.

Projektdurchführung und Ergebnisse

Da kein kommerziell erhältlicher Pd-Ag-Legierungselektrolyt verfügbar war und die Qualität der Elektrolyte aus früheren Forschungsarbeiten nicht ausreichte, wurden zunächst Multilayer aus Pd und Ag elektrochemisch auf einem Träger aus Edelstahl (18Cr9Ni) abgeschieden. Die gewünschte Zusammensetzung der Membran – 77 % Pd und 23 % Ag – wurde über das Schichtdickenverhältnis vorgegeben. Dabei sollte die Gesamtschichtdicke einen Wert von 15 µm nicht überschreiten. Glühversuche der Multilayer sollten eine homogene Legierungsbildung mit der gewünschten Zusammen-

setzung erzielen. Variiert wurden hierbei die Glüh-temperatur, die Glühzeit sowie die Schichtdicke. Ziel war es, bei möglichst niedrigen Temperaturen (ca. 450°C) die Wärmebehandlung durchzuführen, um die Diffusion des Grundmaterials in die Membran zu verhindern und die Diffusion von Ag in Pd zu ermöglichen. Diese Versuche dienten ferner dazu, Erkenntnisse über das Diffusionsverhalten der Membran unter Betriebstemperaturen zu gewinnen.

Zur Analyse des Diffusionsverhaltens wurden Konzentrations-Tiefenprofile mittels Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) erstellt, die Auskunft über den Legierungszustand von Ag und Pd im ungeglühten sowie ge- glühten Zustand ermöglichten. In den ersten Versuchsreihen wurden zunächst Bleche aus Edelstahl mit Ni-Strike aktiviert, anschließend mit 3 µm Pd, 2 µm Ag und 3 µm Pd beschichtet. Diese Proben wurden 3 Stunden bei 400°C, 600°C und 800°C ge- glüht. Die Versuche zeigten, dass nach 3 h bei 400°C keine merkliche Diffusion von Silber und Palladium stattfand, aber auch keine unerwünschte Diffusion des Grundmaterials in die Multilayer. Bei 600°C fand eine merkliche Diffusion des Grundmaterials sowie der Nickelschicht in die Membran statt, ebenso wanderte das Ag tendenziell an die Oberfläche. Bei 800°C ist das Ag vollständig an die Oberfläche diffundiert, es folgt eine Legierungsschicht aus Pd, Ni und Fe. Bei allen drei Versuchen konnte keine homogene Legierungsbildung erreicht werden.

Zur Herstellung einer homogenen PdAg-Legierung wurden folgende Maßnahmen getroffen:

- › Reduktion der Einzelschichtdicken der Pd- und Ag-Schicht bei gleichbleibender Multilayergesamt-schichtdicke zur Verkürzung der Diffusionswege,
- › Erhöhung der Glüh-temperatur unter Berücksichti- gung der Grundmaterialdiffusion,
- › Einbau einer metallischen Diffusions-sperre aus Silber in Kombination mit einer dickeren Nickelschicht.

Die weiteren Glühversuche wurden bei 450°C durchge- führt. Der Schichtaufbau wurde in zwei Funktionsberei- che unterteilt. Der erste Bereich diente als Diffusions-

sperre, der zweite Bereich stellte die eigentliche Membran dar. Für den ersten Funktionsbereich wurde nach einer dünnen Ni-Strike Schicht eine ca. 5 µm dicke Ni-Sulfamatschicht sowie eine ca. 1-2 µm dicke Silber-schicht abgeschieden. Für 5 Einzelschichten aus 3 µm Pd und 2 µm Ag war nach 64 h bei 450°C keine Diffusion des Grundmaterials in die Membran zu beobachten. Eine vollständige bzw. homogene Legierungsbildung konnte dennoch nicht erzielt werden, denn die Silberkonzentration in dem ca. 14 µm dicken Multilayer schwankte zwischen 10 und 40 wt.%.

Im Folgenden wurden die Schichtdicken der Einzelschichten reduziert. Abb. 1 zeigt eine ungeglühte Probe mit je 5 Einzelschichten aus 1 µm Ag und 1,5 µm Pd. Die Konzentrationsunterschiede im Multilayer lagen nach der Wärmebehandlung (64 h bei 450°C) zwischen 20–40 wt.% Ag (Abb. 2).

Fazit

Mit der Reduktion der Einzelschichtdicken konnte eine nahezu homogene Palladium-Silber-Legierung hergestellt werden. Durch die Verwendung einer metallischen Sperrschicht aus Silber – in Kombination mit einer Wärmebehandlungstemperatur von 450°C – konnte eine Diffusion des Grundmaterials in die Membran verhindert werden. Eine Sperrschicht der Kombination Nickel/Silber wurde als ausreichend bewertet, da die Temperatur der Membran im Reformier 450°C nicht überschreiten sollte. Der begrenzende Faktor ist die Höhe der Temperaturbelastung der Membran, weniger die Dauer der Belastung.

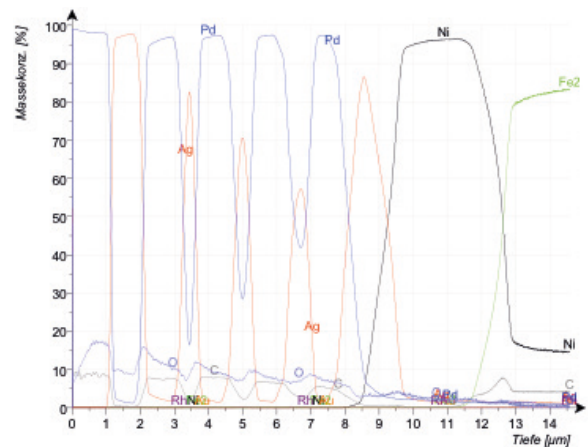


Abb. 1 | Probe ML#129-1 ungeglüht

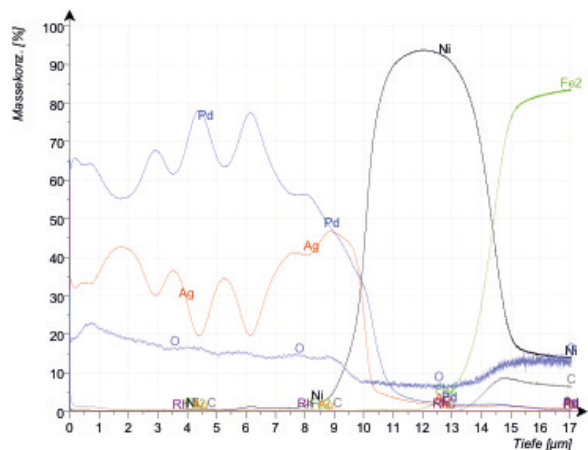


Abb. 2 | Probe ML#129-4 64 h bei 450°C geglüht

Danksagung

Das IGF-Vorhaben 15984N der Forschungsvereinigung Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Gefördert durch:



aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Projekt: AiF 15984N

Forschungspartner

Zentrum für Brennstoffzellentechnik (ZBT), Duisburg
Universität Duisburg-Essen

Ansprechpartner

fem | Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie | Katharinenstraße 17 | 73525 Schwäbisch Gmünd
Dipl.-Ing. (FH) Alexander Pfund, pfund@fem-online.de