

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN  
Lehrstuhl für Energiesysteme

**Messmethoden zur Untersuchung der  
Kohlenstoffablagerung  
an nickelhaltigen SOFC-Anoden  
beim Betrieb mit Methan**

Mathilde Bieber

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Maschinenwesen  
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs  
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr.-Ing. Georg Wachtmeister  
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Hartmut Spliethoff  
2. Univ.-Prof. Dr.-Ing. Jürgen M. Karl,  
Technische Universität Graz, Österreich

Die Dissertation wurde am 16.09.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Maschinenwesen am 08.12.2010 angenommen.



# Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl für Energiesysteme der Technischen Universität München.

Mein erster Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Hartmut Spliethoff, der mir ein selbstständiges Arbeiten ermöglichte und meinen Forschungsaufenthalt am Energy Research Centre of the Netherlands anregte.

Prof. Dr.-Ing. Jürgen Karl, der die Brennstoffzellenaktivitäten am Lehrstuhl initiierte, besitzt einen schwer zu erschütternden und ansteckenden Optimismus, der ein wahrer Balsam ist. Vielen herzlichen Dank an ihn.

Mein Dank gilt auch Herrn Prof. Wachtmeister für den Vorsitz der Prüfungskommission und das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse.

Vielen Dank an die vielen kleinen und großen Helfer, die mit mir ihr Wissen und ihre Erfahrung geteilt haben: Dr. Marianne Hanzlik vom Zentrum für Elektronenmikroskopie der Technischen Universität München, Dr. Paul Berberich vom Lehrstuhl für Experimentalphysik E10, die Brennstoffzellengruppe vom ZAE Bayern und vom Lehrstuhl für Physik E19, insbesondere Werner Seliger, Simon Nürnberger und Siegfried Schreier.

Lieben Dank an Karin Stehlik und Nadine Frank, die mir viele Eigenschaften und Tücken der Brennstoffzelle offenbart haben. Zusammen haben wir viele leidenschaftliche Diskussionen über Brennstoffzellen geführt. Unser liebstes Thema war die Nernstsche Spannung, die uns immer wieder ins Grübeln gebracht hat.

Ohne eine bestimmte Person hätte sich diese Dissertation definitiv in eine andere Richtung entwickelt: Jan Pieter Ouweltjes hat sehr viel von seiner Zeit geopfert, um mit mir Messprotokolle zu definieren, mögliche Fehler in der Messapparatur zu identifizieren und Ergebnisse zu interpretieren. Darüber hinaus hatte er stets ein offenes Ohr für die zahlreichen Zweifel und Frustrationen, die eine Dissertation in der Regel begleiten. Dank seiner Hilfe konnte ich auch zwei Monate am Energy Research Centre of the Netherlands verbringen. Dort habe ich viel über die Brennstoffzellenentwicklung in einer großen Forschungsgruppe gelernt und konnte die Offenheit der Niederländer und die Schönheit ihres Landes entdecken.

Ohne Studenten hätte diese Arbeit an Reiz verloren. Es war mir stets eine Freude, mit ihnen zu arbeiten und ihren Enthusiasmus für die Brennstoffzellen zu spüren. Mein besonderer Dank gilt Regina Deschermeier und Michael Hörlein, die beide eine entscheidende Rolle für den Fortschritt dieser Arbeit gespielt haben und sie mit ihren Ideen bereichert

---

haben.

Dank der Kollegen war die Stimmung am Lehrstuhl immer entspannt und angenehm: Die Damen vom Sekretariat waren für knifflige bürokratische Fragen stets hilfsbereit, die Herren der Werkstatt hatten schon eine Lösung im Kopf, bevor ich das eigentliche Problem ausgesprochen hatte. Die anderen Assistenten sorgten dafür, dass man sich am Lehrstuhl wohlfühlte und dass wir Ausländer den grundsätzlichen Unterschied zwischen Oberbayern, Niederbayern, Oberpfälzern und Allgäuern lernten. Über die Maßen geduldig und mitfühlend waren Elisa Alonso Herranz und Christoph Wieland. Ohne ihre weisen Worte, ihre gute Laune und ihre solide Freundschaft hätte ich den langen Weg bis zum Abschluss nur schwer zurücklegen können.

Es gibt ein Leben neben der Arbeit, das die Arbeit beeinflusst und von der Arbeit beeinflusst wird. Ich bin Jens, meinem Mann, überaus dankbar, dass er die langen Abende alleine akzeptiert hat und mir nach meiner Rückkehr aus der Arbeit immer aufmerksam zugehört hat. Selbst spät in der Nacht konnte ich ihm die markanten Ereignisse des Tages erzählen. Er konnte sich vor allem für meine Ideen und meine letzten Fortschritte begeistern und mir immer wieder neue Anstöße geben, wenn ich in einer gedanklichen Sackgasse stand.

Enfin, je ne serais rien sans l'amour que mes parents me portent, sans les conseils qu'ils me prodiguent et sans leur croyance à toute épreuve en mes capacités. Merci à eux pour la constance de leur soutien et leur amour sans failles.

# Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung</b>                                      | <b>1</b>  |
| 1.1      | Motivation . . . . .                                   | 1         |
| 1.2      | Aufgabenstellung . . . . .                             | 4         |
| 1.3      | Vorgehensweise . . . . .                               | 4         |
| <b>2</b> | <b>Die Festoxidbrennstoffzelle als Energiewandler</b>  | <b>7</b>  |
| 2.1      | Eigenschaften der Brennstoffzellen . . . . .           | 7         |
| 2.2      | Funktionsweise einer Festoxidbrennstoffzelle . . . . . | 10        |
| 2.2.1    | Elektrolyt . . . . .                                   | 11        |
| 2.2.2    | Kathode . . . . .                                      | 12        |
| 2.2.3    | Anode . . . . .  | 13        |
| 2.2.4    | Von der Membran zum Stack . . . . .                    | 14        |
| 2.3      | Auftretende Reaktionen . . . . .                       | 15        |
| 2.4      | Nernstsche Spannung . . . . .                          | 17        |
| 2.5      | Zellverluste . . . . .                                 | 21        |
| 2.5.1    | Aktivierungsverluste . . . . .                         | 23        |
| 2.5.2    | Ohmsche Verluste . . . . .                             | 24        |
| 2.5.3    | Konzentrationsverluste . . . . .                       | 25        |
| 2.5.4    | Oberflächenbezogener Widerstand . . . . .              | 25        |
| 2.6      | Wirkungsgrade . . . . .                                | 26        |
| 2.6.1    | Elektrischer Wirkungsgrad . . . . .                    | 26        |
| 2.6.2    | Thermodynamischer Wirkungsgrad . . . . .               | 26        |
| 2.6.3    | Spannungswirkungsgrad . . . . .                        | 28        |
| 2.6.4    | Brennstoffausnutzung . . . . .                         | 28        |
| 2.7      | Zusammenfassung . . . . .                              | 30        |
| <b>3</b> | <b>Wissenstand über Kohlenstoffablagerung</b>          | <b>31</b> |
| 3.1      | Grundlagen der Kohlenstoffablagerung . . . . .         | 31        |
| 3.1.1    | Allgemeine kohlenstoffbildende Reaktionen . . . . .    | 32        |
| 3.1.2    | Effekte der Kohlenstoffablagerung . . . . .            | 34        |
| 3.1.2.1  | Negative Effekte . . . . .                             | 34        |
| 3.1.2.2  | Positive Effekte . . . . .                             | 34        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 3.1.3    | Begrifflichkeiten: Kohlenstoff, Koks, Ruß . . . . .                  | 35        |
| 3.2      | Formen der Kohlenstoffablagerung . . . . .                           | 36        |
| 3.2.1    | Klassifizierung nach mikroskopischer Struktur [Bar82] . . . . .      | 37        |
| 3.2.2    | Klassifizierung nach mikroskopischer Struktur [Tri83] . . . . .      | 37        |
| 3.2.3    | Klassifizierung nach äußerem Erscheinungsbild [RN83] . . . . .       | 39        |
| 3.2.4    | Klassifizierung nach Reaktivität [FCCO98, BM95] . . . . .            | 39        |
| 3.3      | Mechanismen der Kohlenstoffablagerung . . . . .                      | 41        |
| 3.3.1    | Reaktionspfade . . . . .   | 41        |
| 3.3.2    | Kinetik der Kohlenstoffablagerung . . . . .                          | 42        |
| 3.4      | Einflussparameter der Kohlenstoffablagerung . . . . .                | 45        |
| 3.4.1    | Temperatur . . . . .   | 45        |
| 3.4.2    | Gaszusammensetzung . . . . .   | 47        |
| 3.4.3    | Stromdichte . . . . .  | 49        |
| 3.4.4    | Katalysator . . . . .  | 50        |
| 3.4.4.1  | Alkalimetalle: K, Li . . . . .                                       | 51        |
| 3.4.4.2  | Erdalkalimetalle: Mg, Ca, Sr . . . . .                               | 51        |
| 3.4.4.3  | Übergangsmetalle . . . . .   | 51        |
| 3.4.4.4  | Metalle: Sn . . . . .  | 52        |
| 3.4.4.5  | Lanthanoide: Ce . . . . .  | 52        |
| 3.4.4.6  | Oxide . . . . .  | 53        |
| 3.4.5    | Kristallebenen . . . . .   | 53        |
| 3.4.6    | Partikelgröße . . . . .  | 54        |
| 3.4.7    | Zugabe von Schwefel . . . . .  | 54        |
| 3.4.8    | Katalysatorträger . . . . .  | 55        |
| 3.4.9    | Ablagerungszeit . . . . .  | 56        |
| 3.4.10   | Anodendicke . . . . .  | 57        |
| 3.5      | Mögliche Regeneration des Katalysators . . . . .                     | 57        |
| 3.5.1    | Vergasung mit Wasserdampf oder mit Kohlendioxid . . . . .            | 57        |
| 3.5.2    | Vergasung mit Wasserstoff . . . . .                                  | 58        |
| 3.5.3    | Kontrollierte Oxidation mit sauerstoffhaltigen Komponenten . . . . . | 59        |
| 3.6      | Zusammenfassung . . . . .  | 59        |
| <b>4</b> | <b>Bestimmung der theoretischen Kohlenstoffablagerungsgrenzen</b>    | <b>61</b> |
| 4.1      | Getroffene Annahmen . . . . .  | 61        |
| 4.1.1    | Gleichgewicht . . . . .  | 61        |
| 4.1.2    | Behandelte Gase . . . . .  | 62        |
| 4.1.3    | Thermodynamische Daten für Kohlenstoff . . . . .                     | 62        |
| 4.2      | Theoretische Kohlenstoffablagerungsgrenzen . . . . .                 | 63        |
| 4.2.1    | Gleichgewichtszusammensetzung . . . . .                              | 64        |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.2.2    | Minimales S/C-Verhältnis . . . . .                               | 65        |
| 4.2.3    | Prinzip der Gleichgewichtsgaszusammensetzung . . . . .           | 66        |
| 4.2.4    | CHO-Dreiecksdiagramm . . . . .                                   | 67        |
| 4.3      | Zusammenfassung . . . . .  | 72        |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Aufbau</b>                                    | <b>75</b> |
| 5.1      | Teststände . . . . .   | 76        |
| 5.1.1    | SOFC-Teststand von ECN . . . . .                                 | 76        |
| 5.1.2    | SOFC-Teststand der TU München . . . . .                          | 77        |
| 5.2      | Verwendete Anodenmaterialien . . . . .                           | 79        |
| 5.3      | Messverfahren und Messtechnik . . . . .                          | 82        |
| 5.3.1    | Leerlaufspannung . . . . .                                       | 82        |
| 5.3.2    | Strom-Spannung-Kennlinie . . . . .                               | 83        |
| 5.3.3    | Gaschromatographie . . . . .                                     | 84        |
| 5.3.4    | Impedanzspektroskopie . . . . .                                  | 85        |
| 5.3.4.1  | Grundlagen der Impedanzspektroskopie . . . . .                   | 85        |
| 5.3.4.2  | Material und Einstellungen . . . . .                             | 89        |
| 5.3.5    | Elektronenmikroskopie . . . . .                                  | 90        |
| 5.4      | Zusammenfassung . . . . .  | 92        |
| <b>6</b> | <b>Durchgeführte Messungen und Versuchsergebnisse</b>            | <b>95</b> |
| 6.1      | Versuche mit ungedichteten Zellen . . . . .                      | 95        |
| 6.1.1    | Versuchsdurchführung . . . . .                                   | 95        |
| 6.1.2    | Elektrochemische Aktivität . . . . .                             | 96        |
| 6.1.3    | Reformierungsaktivität . . . . .                                 | 97        |
| 6.1.4    | Impedanzspektroskopie als Indikator der Zellenleistung . . . . . | 99        |
| 6.1.5    | Betriebsstabilität bei S/C=1,6 . . . . .                         | 103       |
| 6.1.6    | Betriebsstabilität bei S/C<0,5 . . . . .                         | 105       |
| 6.1.7    | Zusammenfassung . . . . .  | 107       |
| 6.2      | Versuche mit gedichteten Zellen . . . . .                        | 109       |
| 6.2.1    | Versuchsdurchführung . . . . .                                   | 109       |
| 6.2.2    | Gasdichtigkeit . . . . .   | 111       |
| 6.2.3    | Elektrochemische Aktivität . . . . .                             | 116       |
| 6.2.4    | Reformierungsaktivität . . . . .                                 | 119       |
| 6.2.5    | Kohlenstofftoleranz . . . . .                                    | 120       |
| 6.2.5.1  | Zeitlicher Ablauf und zeitlicher Rahmen . . . . .                | 121       |
| 6.2.5.2  | Kohlenstofftoleranz der Zelle EY850 . . . . .                    | 124       |
| 6.2.5.3  | Kohlenstofftoleranz der Zelle AY600 . . . . .                    | 131       |
| 6.2.5.4  | Kohlenstofftoleranz der Zelle ESc850b . . . . .                  | 136       |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 6.2.6    | Diskussion und Schlussfolgerungen . . . . .   | 141        |
| 6.2.6.1  | Trägheit beim Betrieb mit Methan und Hystereseverhalten der UI-Kennlinien . . . . . | 141        |
| 6.2.6.2  | Ähnliche Beobachtungen in der Literatur . . . . .                                   | 144        |
| 6.2.6.3  | Mögliche theoretische Szenarien . . . . .   | 145        |
| 6.2.6.4  | Interpretation . . . . .  | 149        |
| 6.2.6.5  | Mögliches Modell für die Kohlenstoffablagerung . . . . .                            | 151        |
| 6.2.7    | Zusammenfassung . . . . .   | 154        |
| <b>7</b> | <b>Schlussfolgerung und Ausblick</b>  | <b>155</b> |
| 7.1      | Zusammenfassung . . . . .   | 155        |
| 7.2      | Ausblick . . . . .  | 160        |
|          | <b>Anhang</b>   | <b>161</b> |
| <b>A</b> | <b>Kristallstrukturen</b>   | <b>161</b> |
| A.1      | Perowskite . . . . .  | 161        |
| A.2      | Nickel . . . . .  | 161        |
| A.3      | Graphit . . . . .   | 162        |
| <b>B</b> | <b>Kohlenstofffilamente</b>   | <b>163</b> |
| B.1      | Beschreibung . . . . .  | 163        |
| B.2      | Bildung . . . . .   | 163        |
| B.3      | Erscheinungsformen . . . . .  | 165        |
| <b>C</b> | <b>Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung eines Gasgemisches</b>              | <b>167</b> |
| <b>D</b> | <b>Methoden für die Benutzung des Gaschromatographen</b>                            | <b>173</b> |
|          | <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>179</b> |



# Abkürzungsverzeichnis

|             |  |
|-------------|--|
| <b>AFC</b>  | <i>Alkaline Fuel Cell</i>                        |
| <b>ASR</b>  | <i>Area Specific Resistance</i>                  |
| <b>BNC</b>  | <i>Bayonet Neill Concelman</i>                   |
| <b>CFD</b>  | <i>Computational Fluid Dynamics</i>              |
| <b>ECN</b>  | <i>Energy Research Centre of the Netherlands</i> |
| <b>EDX</b>  | <i>Energy Dispersive X-ray</i>                   |
| <b>EIS</b>  | <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>    |
| <b>GC</b>   | Gaschromatograph                                 |
| <b>GDC</b>  | <i>Gadolinia Doped Ceria</i>                     |
| <b>GPIB</b> | <i>General Purpose Interface Bus</i>             |
| <b>LSCF</b> | <i>Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite</i>        |
| <b>LSM</b>  | <i>Lanthanum Strontium Manganite</i>             |
| <b>MCFC</b> | <i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>                |
| <b>OCV</b>  | <i>Open Circuit Voltage</i>                      |
| <b>PAFC</b> | <i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>                 |
| <b>PEFC</b> | <i>Polymer Electrolyte Fuel Cell</i>             |
| <b>PEM</b>  | <i>Proton Exchange Membrane</i>                  |
| <b>REM</b>  | Rasterelektronenmikroskop                        |
| <b>S/C</b>  | <i>Steam to Carbon</i>                           |
| <b>SOFC</b> | <i>Solid Oxide Fuel Cell</i>                     |
| <b>TPB</b>  | <i>Triple Phase Boundary</i>                     |
| <b>TPD</b>  | <i>Temperature Programmed Deposition</i>         |
| <b>TPO</b>  | <i>Temperature Programmed Oxidation</i>          |
| <b>TUM</b>  | Technische Universität München                   |
| <b>UI</b>   | Strom-Spannung-Kennlinie (UI-Kennlinie)          |
| <b>WLD</b>  | Wärmeleitfähigkeitsdetektor                      |
| <b>XRD</b>  | <i>X-Ray Diffraction</i>                         |
| <b>YSZ</b>  | <i>Yttria Stabilized Zirconia</i>                |



# Zusammenfassung

Für Brennstoffzellen ist Wasserstoff der bevorzugte Brennstoff. Aus der Perspektive des Gesamtsystems bieten jedoch Kohlenwasserstoffe einen technischen und wirtschaftlichen Vorteil. Kohlenstoffhaltige Brennstoffe können aber zu einer langfristig leistungsbeeinträchtigenden Kohlenstoffablagerung führen. In dieser Arbeit werden mehrere Methoden analysiert, die eine Detektion der Kohlenstoffbildung im Betrieb ermöglichen. Gegenstand der Untersuchung sind Festoxidbrennstoffzellen, die durch den Einsatz von Nickel als Bestandteil des Anodenmaterials die Verwendung einer Vielzahl von Brennstoffen ermöglichen.

Die Nernstsche Spannung einer Brennstoffzelle, das heißt die unter gegebenen Bedingungen maximal erreichbare Spannung, ist ausschlaggebend für alle theoretischen und experimentellen Betrachtungen. Ihre Berechnungsvorschrift wird deshalb ausführlich erklärt. Die Nernstsche Spannung wird durch den Sauerstoffpartialdruck auf beiden Seiten des Elektrolyten bestimmt und kann nur durch die Annahme des chemischen Gleichgewichts des Anodengases ermittelt werden.

Die Kohlenstoffablagerung an Katalysatormaterialien, die ähnlich zur Anode sind, findet auch bei der industriellen Reformierung und Methanisierung statt und ist daher ein bekanntes Phänomen. Kohlenstoff kann in verschiedenen Formen auftreten. Die Bildungsmechanismen sind weitestgehend erforscht und in der Literatur beschrieben. In einer Brennstoffzelle wird Kohlenstoffablagerung durch zahlreiche Parameter beeinflusst, wie zum Beispiel Gaszusammensetzung, Stromdichte, Temperatur, Anodenzusammensetzung und Anodendicke. Regenerationsmethoden für verunreinigte Anoden werden in dieser Arbeit besprochen.

Der Einfluss einiger dieser Parameter kann theoretisch durch die Berechnung des chemischen Gleichgewichts auf der Anodenseite vorhergesagt werden. Sogenannte Dreiecksdiagramme bieten in diesem Rahmen eine sehr gebündelte Darstellungsmöglichkeit der Kohlenstoffablagerungsgrenzen.

Zwei verschiedene Teststände werden für die Untersuchung von ungedichteten und gedichteten planaren Brennstoffzellen benutzt. Mit beiden Testständen werden Spannungen bei verschiedenen konstanten Stromstärken, Strom-Spannung-Kennlinien und Impedanzspektren aufgenommen. Mit dem gedichteten Zellkonzept ist zusätzlich eine Anodenabgasanalyse mit einem Gaschromatographen möglich. Der endgültige Beweis der Bildung von Kohlenstoff sollte durch Rasterelektronenmikroskopie nach Abschluss der Versuche er-

bracht werden. Insgesamt werden vier Brennstoffzellentypen untersucht, die eine Variation der Betriebstemperatur, der Anodenzusammensetzung und der Anodendicke ermöglichen. Die Teststände erlauben zusätzlich einen Betrieb bei unterschiedlicher Gaszusammensetzung und Stromdichte.

Bei den gegebenen Gaszusammensetzungen führt nur der Betrieb unter Leerlauf zu einer schnellen und irreversiblen Degradation. Die Experimente zeigen, dass durch Messungen bei konstanter Stromstärke, Gaschromatographie und Impedanzspektroskopie einzeln die Kohlenstoffbildung nicht immer mit Sicherheit festgestellt werden kann. Ebenso versagt die Mikroskopie, da eine Aufnahme der Zelle unter Betriebsbedingungen nicht möglich ist. Nur eine Kombination dieser vier Methoden lässt auf die Wahrscheinlichkeit der Kohlenstoffablagerung schließen. Eindeutig und zuverlässig haben sich nur die Strom-Spannung-Kennlinien erwiesen. Dies gilt jedoch nur bei hohen Betriebstemperaturen, damit sich die durch Kohlenstoff verursachten höheren Spannungen von den mit Wasserstoff erhaltenen Spannungen klar unterscheiden. Unter diesen Umständen weisen nämlich die Strom-Spannung-Kennlinien eine für Kohlenstoff charakteristische ausgeprägte Deformation auf.

# Abstract

Hydrogen could be considered as the ideal fuel for fuel cells. However, taking into account the complete conversion chain from primary energy to electricity, hydrocarbons have a technical and economic advantage. But carbonaceous fuels can lead to carbon deposition, which is affecting the cell performance in the long term. Different methods which enable the online detection of carbon formation are analyzed in this work. The investigation is restricted to solid oxide fuel cells, because these cells allow the use of a multitude of fuels thanks to the presence of nickel in the anode layer.

The Nernst voltage of a fuel cell, i.e. the maximal achievable voltage under given conditions, should be the starting point of all theoretical and experimental considerations. Its calculation method is therefore explained extensively. The Nernst voltage depends on the ratio of oxygen partial pressures between both sides of the electrolyte. It can only be determined under the assumption that the chemical equilibrium of the anode gas mixture is established.

Carbon deposition on catalysts similar to the anode material also takes place in industrial processes like reforming and methanation. It is therefore a known phenomenon. Different carbon types can be observed. Their formation mechanisms are mostly explored and described in the open literature. In a fuel cell, carbon deposition is influenced by different parameters, e.g. gas composition, current density, temperature, anode material composition, anode thickness. Regeneration methods for contaminated anodes are reviewed in this study.

The effect of some of the above mentioned parameters can be predicted theoretically through the calculation of the chemical equilibrium on the anode side. So-called ternary CHO-diagrams are for example a highly concentrated representation form for carbon deposition limits.

Two different test-rigs are used in order to test sealed and unsealed planar fuel cells. Voltages at different constant current densities, current-voltage-curves, and impedance spectra can be recorded with both test-rigs. The analysis of the anode exhaust gas with a gas chromatograph is in addition possible for sealed fuel cells. The definite proof of carbon formation should be given by scanning electron microscopy after the cell disassembly. In total, four different types of fuel cells are investigated, so that the operating temperature, the anode composition, and the anode thickness can be varied.

Only the operation at open circuit voltage causes a fast and irreversible degradation

with a methane mixture. The experiments show that it's not possible to identify carbon formation with high certainty with measurements at constant current density, gas chromatography, or impedance spectroscopy alone. Even microscopy is failing, as the cell surface is not scanned under operating conditions. Only the combination of these four different methods can increase the confidence that carbon is forming. On the contrary, current-voltage-curves are a non-ambiguous and reliable method to detect carbon deposition, provided that the operating temperature is high enough: in this case, the higher voltages caused by carbon deposition can be clearly distinguished from voltages obtained with hydrogen and the current-voltage-curves show a pronounced deformation, which is characteristic of the presence of solid carbon on the anode.

# Kapitel 1

## Einleitung

### 1.1 Motivation

Als ob beide Begriffe unzertrennbar miteinander verbunden wären, werden Brennstoffzellen und Wasserstoffwirtschaft häufig im gleichen Atemzug genannt. Dieser Eindruck wird auch in Fachkreisen durch den Zusammenschluss von Brennstoffzellen- und Wasserstofftechnologien auf Konferenzen und in Zeitschriften erweckt. Die *H2expo* versteht sich als internationale Konferenz und Fachmesse für Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologien. Die *World Hydrogen Energy Conference* ist eine Plattform für den wissenschaftlichen Informationsaustausch, die Wasserstoff als „sauberen Energieträger“ und Brennstoffzellen als „saubere Energiewandler“ fördert. Genau die gleiche Absicht wird vom Deutschen Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband verfolgt. In dem anerkannten *International Journal of Hydrogen Energy* wird mindestens eine Sektion jeder Ausgabe Brennstoffzellen gewidmet. Nicht zuletzt trägt die Politik zu diesem Bild bei: In den Vereinigten Staaten ist die Brennstoffzellenforschung im *Department of Energy* dem Wasserstoffprogramm untergeordnet. Die Europäische Kommission hat ihrerseits im Jahr 2007 die *Fuel Cells and Hydrogen Joint Technology Initiative* als Nachfolgerin der *European Hydrogen and Fuel Cell Technology Platform* gegründet.

Die offensichtliche Bündelung beider Themen auf mehreren Ebenen legt nahe, dass Brennstoffzellen und Wasserstoff eine Synergie bilden. Sie suggeriert aber auch implizit, dass Wasserstoff für Brennstoffzellen der ideale, wenn nicht gar der einzige Brennstoff ist. Die Richtigkeit dieser Aussage hängt aber davon ab, was unter einem „idealen Brennstoff“ verstanden wird. Sicherlich bereitet reiner Wasserstoff den Brennstoffzellen die wenigsten Schwierigkeiten hinsichtlich des Betriebsverhaltens. Jedoch ist Wasserstoff kein Primärenergieträger und muss aus anderen Energieträgern hergestellt werden. Diese Herstellung ist mit Umwandlungsverlusten verbunden, die sich im Durchschnitt auf 20 bis 30 % des Primärenergieeinsatzes belaufen [MG04]. Wichtiger ist jedoch, dass Wasserstoff heutzutage zu mehr als 90 % aus fossilen Energieträgern stammt, wie Abbildung 1.1 entnommen werden kann. Daher ist Wasserstoff heutzutage de facto kein erneuerbarer Brennstoff.

Wasserstoff könnte in der Zukunft vielleicht großtechnisch durch Elektrolyse mit Strom

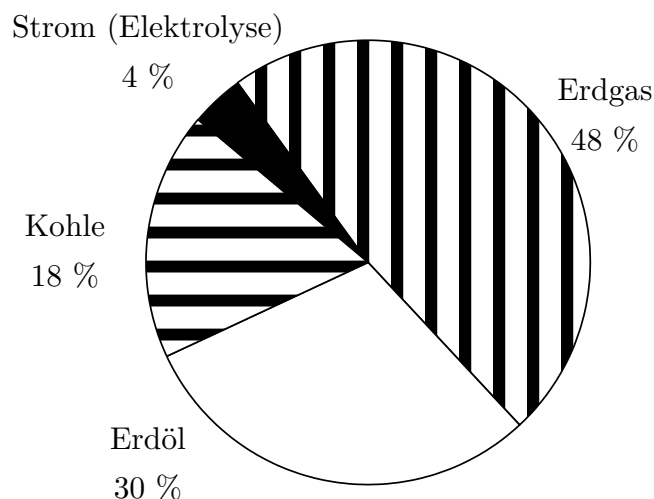


Abbildung 1.1: Aufteilung der weltweiten Wasserstoffproduktion nach Energieträger [Gup09]

aus erneuerbaren Energien oder durch die gezielte Abtrennung aus dem Produktgas der Biomassevergasung erzeugt werden. Selbst diese Wege sind aber mit Verlusten behaftet. Von entscheidender Bedeutung ist deshalb die Frage: Brauchen Brennstoffzellen wirklich Wasserstoff als Brennstoff? Die eindeutige Antwort lautet nein. Hochtemperaturbrennstoffzellen, die bei Temperaturen von über 600 °C arbeiten, können mit Kohlenwasserstoffen betrieben werden. Ob sie diese Kohlenwasserstoffe direkt nutzen oder zuerst intern zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid umwandeln, sei zuerst dahingestellt.

Kohlenstoffhaltige Verbindungen sind in fast jedem denkbaren Brenngas enthalten, sei es Erdgas, Biogas, Produktgas aus der Biomassevergasung, Kohlegas oder Grubengas. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick über die übliche Zusammensetzung solcher Brenngase. Immer häufiger werden Versuche durchgeführt, die die Nutzbarkeit dieser Brenngase in Brennstoffzellen zeigen: Die *MTU Onsite Energy* betreibt seit mehreren Jahren Schmelzkarbonatbrennstoffzellen mit Biogas, Siemens führt Dauerversuche mit Festoxidbrennstoffzellen und Erdgas durch [Rec07], die europäischen Projekte *BioCellus* und *Green Fuel Cell* beschäftigten sich mit der Demonstration des Betriebs von Festoxidbrennstoffzellen mit Biomassevergasern. Diese Beispiele sind nur die markantesten, im kleineren Maßstab wird weltweit nach anderen Brennstoffen als Wasserstoff gesucht.

Eines aber haben alle kohlenstoffhaltigen Gase gemeinsam: Unter bestimmten Betriebsbedingungen können sie in der Brennstoffzelle Kohlenstoffablagerungen verursachen, die zu einer Leistungsverminderung und sogar einer Zerstörung der Zelle führen können. Häufig ist im Betrieb nicht genau bekannt, wann sich Kohlenstoff bildet, und die Kohlenstoffablagerung wird erst bemerkt, wenn die verursachten Schäden ein großes Ausmaß angenommen haben und irreversibel sind. Um diesem Problem vorzubeugen, werden des-



Tabelle 1.1: Zusammensetzung ausgewählter gasförmiger Brennstoffe

|                                | Erdgas<br>(Groningen)<br>[EON09] | Kohlegas<br>(Lurgi)<br>[FCH04] | Kohlegas<br>(Winkler)<br>[FCH04] | Kohlegas<br>(Destec)<br>[FCH04] | Holzgas<br>(Festbett)<br>[OBB+04] | Holzgas<br>(Wirbelschicht)<br>[PRAH04] | Biogas<br>[VhML+04] |
|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------|
| H <sub>2</sub>                 |                                  | 16,1                           | 28,3                             | 33,9                            | 17,0                              | 34,4                                   |                     |
| CO                             |                                  | 5,8                            | 33,1                             | 45,2                            | 13,0                              | 16,2                                   |                     |
| CH <sub>4</sub>                | 81,3                             | 3,3                            | 4,6                              | 0,6                             | 4,0                               | 7,5                                    | 63,0                |
| >C <sub>2</sub> H <sub>x</sub> | 3,5                              | 0,3                            |                                  |                                 |                                   |  |                     |
| N <sub>2</sub>                 | 14,3                             | 0,1                            | 0,6                              | 0,6                             | 40,0                              | 1,1                                    | 0,5                 |
| CO <sub>2</sub>                | 0,9                              | 11,8                           | 15,5                             | 8,0                             | 11,0                              | 15,9                                   | 35,0                |
| H <sub>2</sub> O               |                                  | 61,8                           | 16,8                             | 9,8                             | 15,0                              | 25,0                                   | 1,5                 |
| H <sub>2</sub> S               |                                  | 0,5                            | 0,2                              | 0,9                             |                                   |  |                     |
| NH <sub>3</sub>                |                                  | 0,3                            | 0,1                              | 0,2                             |                                   |  |                     |
| Ar                             |                                  |                                | 0,7                              | 0,8                             |                                   |  |                     |

halb in der Literatur Pauschalwerte angegeben, um Kohlenstoffbildung auf jeden Fall zu vermeiden. Das bekannteste Beispiel dafür ist Methan: Obwohl thermodynamisch ein Verhältnis von Wasserdampf zu Methan von größer als 1,5 bei allen Temperaturen und bei atmosphärischem Druck ausreichend wäre, werden die Anlagen mit einem Verhältnis von mindestens 2,0 betrieben.

Während des Betriebs einer Brennstoffzelle kann ein Verdacht auf Kohlenstoffablagerung häufig nicht verifiziert werden. Der endgültige Beweis wird in der Regel post mortem durch eine mikroskopische Untersuchung geliefert. Dafür muss aber der Betrieb unterbrochen und die Zelle heruntergekühlt werden. Da diese Abkühlung nicht schlagartig erfolgen kann, ist auch nicht sichergestellt, dass die Ablagerungen in ihrer Struktur und ihrer Menge erhalten bleiben.

## 1.2 Aufgabenstellung

Für den Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Gasen soll eine Methode gefunden werden, mit welcher die Kohlenstoffbildung frühzeitig, eindeutig und im Betrieb nachgewiesen werden kann. Der dafür notwendige Messaufwand muss minimiert werden und sollte sich auf die für Brennstoffzellen üblichen Untersuchungsmethoden beschränken, wie zum Beispiel die Abgasanalyse und die Impedanzspektroskopie. Im Idealfall fungiert die Brennstoffzelle selbst als Detektor für die Kohlenstoffablagerung. Wichtig ist ebenfalls, dass die Kohlenstoffablagerung von anderen Degradationsphänomenen unterschieden werden kann. Die Messmethode sollte für eine Vielzahl von Brennstoffzellentypen und kohlenstoffhaltigen Gasen verwendet werden können.

## 1.3 Vorgehensweise

Die Untersuchungen betrachten ausschließlich Festoxidbrennstoffzellen. Der Aufbau einer Brennstoffzelle kann die Kohlenstoffbildung maßgeblich beeinflussen. Schlussfolgerungen für die Schmelzkarbonatbrennstoffzelle, den anderen Vertreter der Hochtemperaturbrennstoffzellen, können nicht gezogen werden.

Weiterhin kann auch nicht die gesamte Vielzahl an möglichen kohlenstoffhaltigen Gaszusammensetzungen untersucht werden. Die wichtigsten kohlenstoffhaltigen Moleküle, die zur Kohlenstoffablagerung führen, sind Methan und Kohlenmonoxid. Durch die Boudouard-Reaktion tendiert Kohlenmonoxid aber eher bei niedrigen Temperaturen zur Kohlenstoffablagerung. Daher wird der Fokus auf Methan gelegt. Zwei Methanmischungen werden untersucht: Die in der Reformierungsindustrie gängige Mischung von Wasserdampf und Methan und die Mischung von Wasserstoff und Methan. Die Wahl dieser zweiten eher unüblichen Mischung wird in Kapitel 6 noch ausführlich begründet.

In Kapitel 2 wird zuerst das Untersuchungsobjekt, die Festoxidbrennstoffzelle, umfassend erklärt. Der Schwerpunkt liegt auf der Berechnung der Nernstschen Spannung und auf der Interpretation der Strom-Spannung-Kennlinie. Für die Ermittlung der Nernstschen Spannung ist die Annahme des chemischen Gleichgewichts auf der Anodenseite von großer Bedeutung. Leerlaufspannung und Strom-Spannung-Kennlinie sind online Indikatoren für die elektrochemischen Reaktionen und die an der Anode ablaufenden Prozesse und charakterisieren die Brennstoffzelle als Detektor.

Kapitel 3 fasst den aktuellen Wissensstand zu dem untersuchten Phänomen, der Kohlenstoffablagerung, zusammen. In diesem Kapitel wird häufig auf die Ergebnisse aus der Reformierung Bezug genommen. Die Reformierungsindustrie arbeitet seit Jahren mit nickelhaltigen Katalysatoren, die auch in der Anode der Festoxidbrennstoffzellen eine fundamentale Rolle spielen. Es wird auf die unterschiedlichen Formen der Kohlenstoffablagerungen, auf deren Auswirkungen und auf deren Bildungsmechanismen eingegangen. Sehr wichtig für die nachfolgenden Experimente ist das Aufzeigen aller Parameter, die die Kohlenstoffbildung beeinflussen, sowie die Möglichkeiten zur Regeneration einer degradierten Anode.

Kapitel 4 befasst sich mit den theoretischen Berechnungen der Kohlenstoffablagerungsgrenzen. In der Literatur werden zu diesem Zweck mehrere Werkzeuge vorgeschlagen, die hier miteinander verglichen werden und hinsichtlich ihrer praktischen Relevanz bewertet werden. Es werden erste Berechnungen und Vorhersagen des Zellverhaltens durchgeführt, die für die Planung der Versuche unentbehrlich sind.

Der experimentelle Aufbau, die verwendeten Zellen und die benutzte Messtechnik werden in Kapitel 5 detailliert vorgestellt. Es werden zwei Teststände verwendet: Der erste dichtet Anoden- zu Kathodenabgas nicht ab, der zweite schon. Im zweiten Fall ist eine Abgasanalyse problemlos möglich. Verschiedene Zellkonfigurationen und Anodenmaterialien werden ebenfalls in diesem Kapitel vorgestellt: Die Eignung der Methoden soll an unterschiedlichen Zelltypen und Betriebsbedingungen getestet werden. Die Fähigkeit der Zellen, Wasserstoff und Methan umzusetzen, wird zuerst überprüft. Die in Kapitel 4 ermittelten Ablagerungsgrenzen werden im Anschluss durch die Variation der Befeuchtung oder der Stromstärke langsam angefahren. Messungen bei konstanter Stromstärke, Strom-Spannung-Kennlinien, Impedanzspektren und, wenn möglich, Gaschromatogramme werden regelmäßig aufgenommen. Nach Abschluss der Versuche und Abbau der Zelle soll die Mikroskopie ergänzend Aufschlüsse über die Form und den Ort der Ablagerungen geben.

Schließlich werden in Kapitel 6 die durchgeführten Versuche und die Ergebnisse präsentiert, mit dem Ziel, für die unterschiedlichen Teststand- und Brennstoffzellenaufbauten eine Methode zu identifizieren, mit der Kohlenstoffablagerungen eindeutig und in einem frühen Stadium bewiesen werden können. Für jede der vier getesteten Zellen werden die elektrochemische Aktivität, die Reformierungsaktivität und die Kohlenstofftoleranz be-

wertet.

Kapitel 7 ist der kompakten Darstellung der gewonnenen Erkenntnisse gewidmet. Die fünf untersuchten Methoden werden anschaulich in einer Tabelle verglichen und ihre Vor- und Nachteile werden zusammengefasst. Die in den Strom-Spannung-Kennlinien auftretende Deformation durch Kohlenstoffbildung wird als interessante Detektionsmöglichkeit gewertet und könnte, sofern durch andere Arbeiten bestätigt, in anderen durch Kohlenstoffablagerung bedrohten katalytischen Systemen Anwendung finden.

# Kapitel 2

## Die Festoxidbrennstoffzelle als Energiewandler

In diesem Kapitel werden die wesentlichen Eigenschaften der Festoxidbrennstoffzellen vorgestellt: ihre Vorteile, ihre Funktionsweise und ihr Aufbau. Der Schwerpunkt wird auf die Bedeutung und die Berechnung der Nernstschen Spannung gelegt, sowie auf die Beschreibung der Strom-Spannung-Kennlinie, die das Verhalten der Brennstoffzelle unter Last charakterisiert.

### 2.1 Eigenschaften der Brennstoffzellen

Brennstoffzellen unterscheiden sich grundsätzlich von üblichen thermischen Kraftanlagen, indem sie elektrische Energie auf eine großtechnisch ungewöhnliche Art und Weise erzeugen. Sie erlauben nämlich eine direkte Umwandlung der chemischen Energie des Brennstoffs in elektrischen Strom, ohne Umweg über Wärme [Kar06]. Brennstoffzellen sind daher eng mit Batterien verwandt, werden aber mit einem kontinuierlichen Brennstoffstrom versorgt. In konventionellen Kraftwerken hingegen liegen zwischen chemischer und elektrischer Energie zahlreiche Umwandlungsschritte, wie in Abbildung 2.1 dargestellt wird.

Zum einen impliziert die Umwandlung der chemischen Energie in Wärme, dass der konventionelle Prozess durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert ist. Die thermodynamischen Begrenzungen, die im Fall der Brennstoffzellen gelten, werden noch ausführlich in den Abschnitten 2.4 bis 2.6 behandelt. Zum anderen erlaubt der Verzicht auf mehrere Umwandlungsschritte in der Regel höhere Wirkungsgrade als mit üblichen Kraftmaschinen. Hohe Wirkungsgrade bedeuten unter anderem, dass die spezifischen Kohlendioxidemissionen der Brennstoffzellen in  $\text{kg}_{\text{CO}_2}/\text{kW}_{\text{el}}$  beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen relativ niedrig sind. Im Vergleich zu den konventionellen Technologien sind auch die Stickoxidemissionen niedriger, da die Reaktionen dank der räumlichen Trennung durch den Elektrolyten kontrolliert ablaufen. Brennstoffzellensysteme enthalten wenige bewegte Teile, sie sind also verschleiß- und geräuscharm [LD03].

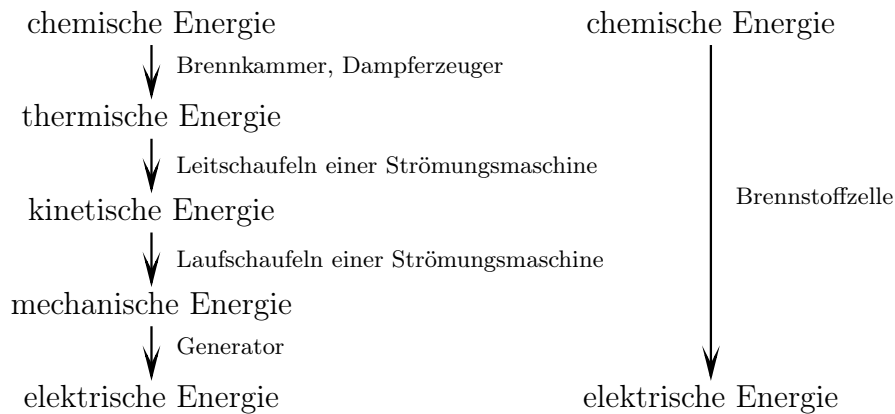


Abbildung 2.1: Vergleich der Umwandlungsschritte zwischen einer konventionellen Kraftanlage und einer Brennstoffzelle

Der breite Temperaturbereich von 40 bis 1000 °C, der von den verschiedenen Brennstoffzellentypen abgedeckt wird, ermöglicht eine Vielzahl von Einsatzgebieten. Es befinden sich sowohl stationäre als auch mobile Anwendungen in Entwicklung. Der modulare Aufbau und die daraus folgende hohe Skalierbarkeit von Brennstoffzellensystemen ermöglicht Anwendungen von ein paar Watt bis zu - theoretisch - mehreren Megawatt.

Die Nachteile der Brennstoffzellen dürfen jedoch nicht verschwiegen werden. Es sind immer noch an erster Stelle deren Kosten, die weit über den Kosten konkurrierender Technologien liegen und eine Markteinführung ohne Subventionen verhindern. Das amerikanische Unternehmen Bloom Energy vertreibt zum Beispiel ein 100 kW<sub>el</sub> SOFC-System für 8000 \$/kW<sub>el</sub> [Wik10b], womit die 450 €/kW<sub>el</sub> für ein Gas- und Dampfturbinenkraftwerk oder 1000 €/kW<sub>el</sub> für ein Kohlekraftwerk weit überschritten wären.

Viele Systeme scheitern weiterhin daran, dass sie nicht ausreichend langzeitstabil sind oder dass ihre Langzeitstabilität unter realen Betriebsbedingungen nicht nachgewiesen ist. Für stationäre Anwendungen werden 80000 Stunden Laufzeit und eine Degradation von 10 % während der gesamten Lebensdauer angestrebt [Sto06]. Dass diese Ziele erreichbar sind, zeigen Versuche von Siemens: Eine einzelne Zelle wurde bereits mehr als 69000 Stunden betrieben [Sin06], und mit einem 100 kW<sub>el</sub>-Modul wurden circa 37000 Betriebsstunden gesammelt [Rec07]. In beiden Fällen war die Degradationsrate kleiner als 0,1 %/1000 h. Die Stabilität ist vor allem bei stationären Anwendungen ein Problem, da mobile Systeme viel kürzere Betriebszeiten aufweisen. Dafür sind die zulässigen spezifischen Kosten für mobile Anwendungen um ein Vielfaches geringer als für stationäre Systeme.

Für den Namen einer Brennstoffzellengattung ist der Elektrolyt ausschlaggebend. In Tabelle 2.1 sind die gängigen Brennstoffzellentypen mit ihren Haupteigenschaften aufgelistet. Das Elektrolytmaterial bestimmt maßgeblich die Betriebstemperatur der Zelle.

Hochtemperaturbrennstoffzellen, zu denen die Schmelzkarbonatbrennstoffzellen und die

Tabelle 2.1: Übersicht über die Brennstoffzellentypen nach [FCH04]

|                         | Niedertemperatur-<br>brennstoffzellen                                |                            |                                 | Hochtemperatur-<br>brennstoffzellen                             |                             |
|-------------------------|--|----------------------------|---------------------------------|---|-----------------------------|
| Abkürzung               | <b>PEFC/PEM</b>  | <b>AFC</b>                 | <b>PAFC</b>                     | <b>MCFC</b>   | <b>SOFC</b>                 |
| Vollständiger<br>Name   | Polymer<br>Electrolyte<br>Fuel Cell /<br>Proton Exchange<br>Membrane | Alkaline<br>Fuel Cell      | Phosphoric<br>Acid<br>Fuel Cell | Molten<br>Carbonate<br>Fuel Cell                                | Solid<br>Oxide<br>Fuel Cell |
| Elektrolyt              | Polymer<br>(z.B. Nafion)   | Kalium-<br>hydroxid<br>KOH | Phosphor-<br>säure              | Schmelze<br>$\text{Li}_2\text{CO}_3$<br>$\text{K}_2\text{CO}_3$ | Keramik                     |
| Ausgetauschte<br>Ionen  | $\text{H}^+$   | $\text{OH}^-$              | $\text{H}^+$                    | $\text{CO}_3^{2-}$  | $\text{O}^{2-}$             |
| Betriebs-<br>temperatur | 40 -<br>80 °C  | 65 -<br>220 °C             | 200 °C                          | 600 -<br>650 °C   | 600 -<br>1000 °C            |

Festoxidbrennstoffzellen zählen, weisen gegenüber Niedertemperaturbrennstoffzellen deutliche Vorteile auf. PEMs, AFCs und PAFCs brauchen kostspielige Katalysatoren, wie zum Beispiel Platin, damit die elektrochemischen Reaktionen bei ihren geringen Arbeitstemperaturen überhaupt stattfinden können. Es ist weiterhin die Brennstoffvielfalt, die die Hochtemperaturbrennstoffzellen attraktiv macht: Kohlenmonoxid kann zum Beispiel umgewandelt werden und ist für die Anode nicht schädlich. Allgemein gilt, dass MCFCs und SOFCs gegenüber Verunreinigungen weniger anfällig sind. Neben Wasserstoff stehen also sehr viele potentielle Brennstoffe zur Verfügung.

In Hochtemperaturbrennstoffzellen entsteht Abwärme auf einem hohen Temperaturniveau, die in gekoppelten oder nachgeschalteten Prozessen sinnvoll genutzt werden kann und zur Wirkungsgradverbesserung des Systems beitragen kann.

Heutzutage wird SOFCs eine erfolgreichere Zukunft vorhergesagt als MCFCs. Dies liegt an dem Zustand des Elektrolyten: fest im Falle der SOFCs, flüssig und korrosiv bei den MCFCs, was zusätzliches Geschick beim Design und beim Betrieb erfordert.

Die hohe Arbeitstemperatur der SOFCs und MCFCs ist aber auch ein Nachteil. Die Anfahrzeiten sind länger. Hohe Temperaturen, auch wenn sie sich als günstig bzw. unentbehrlich für die Materialien in der Brennstoffzelle selbst erweisen, stellen eine hohe thermische Materialbeanspruchung an die Peripherie: Interkonnektoren und Dichtungen seien hier beispielsweise erwähnt. Weiterhin steigt die Tendenz der Elektroden zum Sintern mit steigender Temperatur, sowie das Risiko, dass unerwünschte Reaktionen zwischen Elektrolyten und Elektroden stattfinden. Die Unterschiede zwischen thermischen Ausdeh-

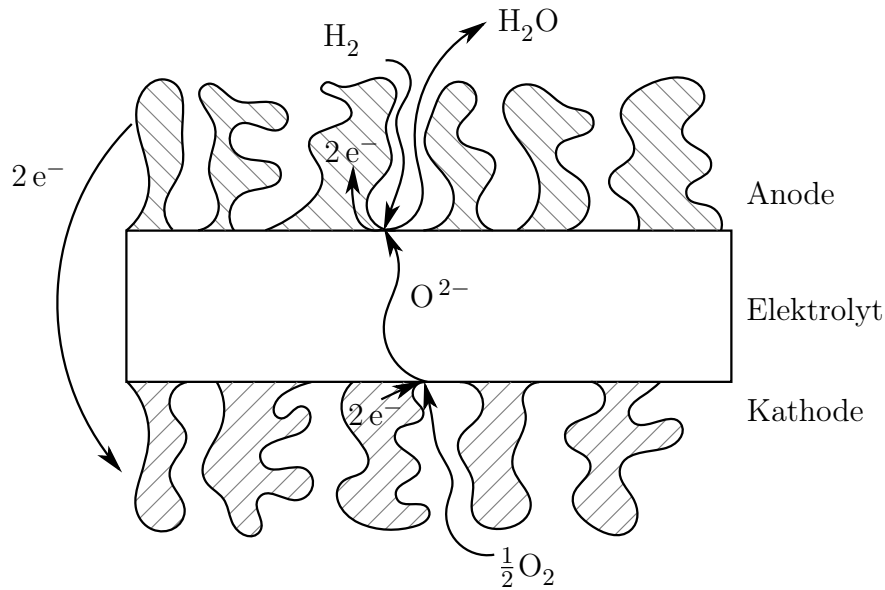


Abbildung 2.2: Funktionsprinzip einer SOFC

nungskoeffizienten machen sich bemerkbarer [HYW<sup>+</sup>06]. Viele Forschungsgruppen sind daher bestrebt, die Betriebstemperatur der SOFC auf 600 °C zu senken, damit für die Peripherie herkömmliche, kostengünstigere Materialien benutzt werden können.

## 2.2 Funktionsweise einer Festoxidbrennstoffzelle

Eine Brennstoffzelle besteht prinzipiell aus zwei durch eine gasdichte Membran getrennte Räume. Die Membran wird in der Regel aus drei Schichten gebildet: Die Anode, den Elektrolyten und die Kathode, wie in Abbildung 2.2 zu erkennen ist. Unabhängig vom Brennstoffzellentyp wird der Brennstoff der Anode zugeführt und dort oxidiert, Elektronen werden freigesetzt. An der Kathode findet zeitgleich die Reduktion des Oxidationsmittels statt, die eine Zufuhr von Elektronen benötigt. Über dem Elektrolyten werden Ionen ausgetauscht.

Ausschlaggebend für die Stromerzeugung ist die Tatsache, dass der Elektrolyt Elektronen sehr schlecht leitet: Um von der Anode zur Kathode zu gelangen, müssen die Elektronen den Weg über einen externen Stromkreis gehen und verrichten somit elektrische Arbeit. Die Elektrolyte der verschiedenen Brennstoffzellentypen haben also alle gemeinsam, dass sie eine sehr geringe elektronische Leitfähigkeit aufweisen. Sie leiten aber unterschiedliche Ionen, wie in Tabelle 2.1 bereits aufgeführt. Welches Ion der Elektrolyt leitet, hat unter anderem einen Einfluss darauf, auf welcher Seite der Brennstoffzelle die Reaktionsprodukte entstehen und welche Brennstoffe überhaupt eingesetzt werden können. Beispielsweise leitet der Elektrolyt der PEM H<sup>+</sup>-Ionen: Als Brennstoff kommt daher nur Wasserstoff in Frage und das Wasser bildet sich auf der Kathodenseite. Ganz anders ist es



bei der SOFC: Ladungsträger sind hier Sauerstoffionen, die theoretisch jeden denkbaren Brennstoff oxidieren können. Die Reaktionsprodukte entstehen auf der Anodenseite.

Eine Schicht hat für die mechanische Stabilität der gesamten Membran zu sorgen und wird als stützend bezeichnet. Dies bedeutet im Wesentlichen, dass diese Schicht dicker ausgeführt wird als die anderen. Man findet sowohl elektrodengestützte als auch elektrolytgestützte Konzepte, oder es wird eine vierte für die elektrochemischen Reaktionen inerte Schicht als Trägermaterial benutzt. Die Wahl der tragenden Schicht hat einen bedeutenden Einfluss auf den Arbeitsbereich der Brennstoffzelle [LD03]. SOFCs, die bei niedrigen Temperaturen arbeiten, werden meist als anodengestützt konzipiert. Nur Siemens Westinghouse verfolgt ein kathodengestütztes Konzept.

In den folgenden Abschnitten wird näher auf die Komponenten der SOFC und deren Anforderungen eingegangen. Die Anforderung nach niedrigen Material- und Herstellungskosten ist allgemein gültig.

### 2.2.1 Elektrolyt

Der Elektrolyt, als Kern der Brennstoffzelle, muss wichtige Eigenschaften aufweisen:

- Dichtigkeit: Der größte Vorteil der Brennstoffzellen besteht darin, dass keine normale Verbrennung stattfindet, sondern elektrochemische Reaktionen. Es muss um jeden Preis verhindert werden, dass Brennstoff und Oxidationsmittel direkt aufeinander treffen. Der Elektrolyt muss daher für beide eine dichte Schicht bilden.
- niedrige Elektronenleitfähigkeit: Es müssen so viele Elektronen wie möglich über den externen Stromkreis fließen und nicht durch den Elektrolyten, da sie über diesen Weg keine Arbeit verrichten. Tun sie es dennoch, spricht man von einem internen Leckagestrom.
- hohe ionische Leitfähigkeit: Die Ionen müssen sich leicht durch den Elektrolyten bewegen können, um Verluste zu vermeiden.
- Langzeitstabilität unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen.

Schon im Jahr 1899 hatte der Physiker und Chemiker Walther Nernst erkannt, dass Zirkonoxid  $ZrO_2$  eine hohe Leitfähigkeit für Sauerstoffionen aufweist [LD03]. Diese kann durch die Dotierung mit einem Oxid vom Typ  $M_2O_3$  und die somit zusätzlich gebildeten Fehlstellen erhöht werden, wobei M für ein dreiwertiges Kation steht. Im Laufe der Jahre hat sich mit Yttriumoxid  $Y_2O_3$  stabilisiertes Zirkonoxid (*yttria stabilized zirconia*, kurz YSZ) als Standardelektrolytmaterial durchgesetzt, auch wenn dessen ionische Leitfähigkeit erst bei Temperaturen über  $700\text{ }^\circ\text{C}$  akzeptabel ist (über  $0,01\text{ S/cm}$ ).

Die Leitfähigkeit als Funktion des Anteils des Dotierstoffs hat ein Maximum, das im Falle des Paares  $\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$  bei 8 mol%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  liegt. Yttriumoxid hat weiterhin den Vorteil, die kubische Fluoritstruktur des Zirkonoxids bis zur Raumtemperatur zu stabilisieren. Dadurch werden Phasenwechsel durch thermische Zyklen vermieden, die sonst mit Volumenänderungen und Bildung von Rissen verbunden wären. Die elektronische Leitfähigkeit von YSZ ist in [SK04] auf Seite 91 als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks dargestellt. Im relevanten Betriebsbereich der SOFC ist sie mindestens um 4 Größenordnungen kleiner als die ionische Leitfähigkeit.

Andere Kandidaten für den Elektrolyten sind  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Diese Materialien weisen eine höhere ionische Leitfähigkeit als YSZ auf, sind dafür aber unter stark reduzierenden Bedingungen weniger stabil und werden elektronisch leitend. Eine Dotierung von  $\text{CeO}_2$  mit Gadoliniumoxid (*gadolinia doped ceria* GDC) und von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  mit Zink kann diesen Effekt limitieren.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_3$  oder mit Scandiumoxid dotiertes Zirkonoxid werden ebenfalls als Elektrolytmaterial bei niedrigeren Temperaturen in Erwägung gezogen [LD03, FCH04]. Letzteres wird in den später vorgestellten Versuchen neben YSZ auch als Elektrolytmaterial benutzt.

Auf die Herstellungsverfahren für den Elektrolyten und allgemeiner für die Zellmaterialien wird hier nicht eingegangen, sondern auf die entsprechende Literatur verwiesen [SK04].

## 2.2.2 Kathode

Die Anforderungen an die Kathode sind ebenfalls vielfältig:

- Porosität: Die Kathode muss eine poröse Struktur aufweisen, um den Zugang des Oxidationsmittels zum Elektrolyten zu ermöglichen. Weiterhin wird die Fläche, die für die elektrochemischen Reaktionen zur Verfügung steht, durch eine hohe Porosität vervielfacht.
- elektronische Leitfähigkeit: Über die Kathode wird Strom abgegriffen, das heißt dass Elektronen über die Kathode in den externen Stromkreis wandern. Ihr Transport muss gewährleistet sein.
- katalytische Aktivität: Das Kathodenmaterial sollte die Reduktion des Sauerstoffs katalysieren.
- thermische Stabilität: Die Kathode darf sich von Raum- bis zur Betriebstemperatur nicht zersetzen. Da sich die Kathode im Betrieb ständig in einer oxidierenden Atmosphäre befindet, muss sie unter oxidierenden Bedingungen stabil sein.
- Langzeitstabilität: Die Eigenschaften der Kathode müssen über einen langen Zeitraum erhalten bleiben, es dürfen sich zum Beispiel keine Agglomerate bilden, die

einen Einfluss auf die Porosität hätten.

- Anpassung an den Elektrolyten: Zum einen muss der thermische Ausdehnungskoeffizient der Kathode dem des Elektrolyten angepasst sein. Zum anderen muss gewährleistet werden, dass die Kathode nicht mit dem Elektrolyten reagiert und eine unerwünschte, zum Beispiel isolierende, Zwischenschicht bildet.

Das gängigste Kathodenmaterial ist dotiertes Lanthan-Mangan-Oxid  $\text{LaMnO}_3$ , das eine Perowskit-Struktur aufweist, siehe Anhang A. Zur Verbesserung der elektrischen Leitfähigkeit wird zum Beispiel Strontium zugemischt, um  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (kurz LSM) zu bilden, mit  $0,05 < x < 0,5$ .

Um den obigen Anforderungen besser gerecht zu werden, wird das Kathodenmaterial üblicherweise in zwei Schichten aufgetragen. In der ersten Schicht, nahe am Elektrolyten, wird LSM mit YSZ gemischt. Die zweite Schicht besteht aus reinem LSM. Diese Doppelschicht ist aus zwei Gründen erforderlich: Erstens wird so der thermische Ausdehnungskoeffizient des LSM schrittweise an den des YSZ angepasst, zweitens weist die Zwischenschicht eine gewisse ionische Leitfähigkeit auf.

Obwohl nicht zwingend erforderlich, ist eine ionische Leitfähigkeit der Kathode, und allgemeiner der Elektroden, vorteilhaft. Damit die elektrochemischen Reaktionen stattfinden können, müssen Gase, Elektronen und Ionen aufeinander treffen. Diese Bedingungen sind an den Orten der Elektrode erfüllt, wo die elektronische Leitfähigkeit, die ionische Leitfähigkeit und die Porosität hoch sind. Sie werden global als Dreiphasengrenze (*triple phase boundary*, TPB) bezeichnet. Ist die Elektrode für Sauerstoffionen gar nicht leitend, beschränkt sich die Dreiphasengrenze auf ein zweidimensionales Liniennetz an der Grenze Elektrolyt-Elektrode. Durch die Beimischung von YSZ wird die Elektrode aber ionenleitend: Die Dreiphasengrenze erstreckt sich im Volumen. Die Dreiphasengrenze befindet sich aber immer sehr nah am Elektrolyten und erstreckt sich nur einige  $\mu\text{m}$  tief in die Elektrode hinein [ARH08, GKV02, MG04].

Materialien mit einer gemischten ionischen und elektronischen Leitfähigkeit sind aus diesem Grund auch besonders attraktiv.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$  und  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  stehen zum Beispiel zur Diskussion [LD03].

### 2.2.3 Anode

Schließlich muss auch die Anode der Brennstoffzelle eine Reihe von Anforderungen erfüllen, die ähnlich denen der Kathode sind: Porosität, elektronische Leitfähigkeit, katalytische Aktivität (diesmal aber für die Oxidationsreaktion), thermische und langfristige Stabilität, Kompatibilität mit dem Elektrolyten. Hierzu kommen noch zusätzliche Erwartungen: Die Anode muss unter reduzierenden Bedingungen stabil sein, aber auch unter leicht oxidierenden Bedingungen, um Schwankungen der Brennstoffzusammensetzung zu

ertragen. Sie muss ebenfalls gegenüber Verunreinigungen im Brennstoff tolerant sein.

Wie die Kathode sollte die Anode eine gewisse Ionenleitfähigkeit aufweisen, um die Dreiphasengrenze zu erweitern. Praktisch können entweder Mischleiter oder Kompositmaterialien, bestehend aus einer elektronenleitenden und ionenleitenden Phase, verwendet werden. Ist die elektronenleitende Phase ein Metall und die ionenleitende eine Keramik, spricht man von einem Cermet. Diese letzte Lösung ist auch die, die seit Jahren mehrheitlich eingesetzt wird: Ein amerikanisches Patent aus dem Jahr 1970 [Spa70] präsentiert das Material, das seitdem zum Standard geworden ist, ein Cermet bestehend aus Nickel und YSZ.

Ein Mindestanteil an Nickel ist notwendig, um eine zusammenhängende Phase zu bilden und die elektronische Leitfähigkeit der Anode aufrechtzuerhalten (bis zu 2000 S/cm [Hol06]). Dieser Anteil, bekannt als Perkolationschwelle, hängt von der Partikelgröße ab und liegt bei etwa 30 % [MG04]. YSZ bildet eine kontinuierliche Phase und spielt vor allem eine strukturelle Rolle, indem es die langfristige Agglomeration der Nickelpartikel verhindert und damit die Porosität der Anode bewahrt. Die Ionenleitfähigkeit und die Anpassung an den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Elektrolyten werden in diesem Zusammenhang eher als Bonuspunkte gesehen [SK04].

Nickel hat noch den weiteren Vorteil, dass es als Katalysator für die Methanreformierung fungiert. Ein Nachteil der nickelhaltigen Anoden ist, dass sie eine schlechte Aktivität für die direkte Oxidation der Kohlenwasserstoffe aufweisen und somit, wie später noch ausführlich präsentiert, zur Kohlenstoffablagerung neigen. Weiterhin ist Nickel sehr empfindlich auf Verunreinigungen wie zum Beispiel Schwefel und leidet unter schwankenden Sauerstoffpartialdrücken. Es gibt daher eine Reihe von Ansätzen, um die Nickelanode zu entthronen. Es werden vor allem eine gemischte Leitfähigkeit und die direkte Oxidation der Kohlenwasserstoffe mit Materialien wie GDC oder  $\text{TiO}_2$  angestrebt, aber die elektrochemische Aktivität dieser Materialien für die Wasserstoffoxidation kann noch nicht mit der von Nickelanoden konkurrieren [FCH04, CVTI03]. Alle in dieser Arbeit untersuchten Brennstoffzellen haben nickelhaltige Anoden, jedoch mit unterschiedlichen Nickelanteilen. In einigen Anoden ist auch GDC anwesend, siehe Tabellen 5.1 und 5.2.

Während der Herstellung der Brennstoffzelle wird ursprünglich eine Schicht aus Nickeloxid aufgetragen. Bei der Inbetriebnahme der Zelle muss diese Schicht erst durch die sorgfältige Zufuhr eines reduzierenden Gases, in der Regel Wasserstoff, in Nickel umgewandelt werden. Dieser Vorgang ist unter dem Namen Reduktion bekannt.

## 2.2.4 Von der Membran zum Stack

Anode, Elektrolyt und Kathode bilden zusammen eine einzelne Zelle, eine Membran. Es gibt grundsätzlich zwei geometrische Bauarten für Membranen: die tubulare und die planare Ausführung. Tubulare Brennstoffzellen, die von Siemens Westinghouse, Acumentrics,

Mitsubishi und Rolls Royce [FCH04] entwickelt werden, haben eine niedrigere Leistungsdichte und höhere Herstellungskosten als die planaren Zellen, dafür ist ihre Abdichtung erheblich einfacher.

Mit einer einzigen Brennstoffzelle kann noch kein energetisches System aufgebaut werden, da die gelieferten Ströme und Spannungen den üblichen Anforderungen technischer Anlagen nicht entsprechen. Um nennenswerte Leistungen zu erreichen, müssen Brennstoffzellen parallel oder in Reihe geschaltet werden. Dies erfolgt über sogenannte Interkonnektoren, die eine hohe elektronische Leitfähigkeit aufweisen sollen. Die hohen Betriebstemperaturen der SOFCs begrenzen die Wahl der Materialien für die Interkonnektoren:  $\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{YCrO}_3$ , und bei geringeren Temperaturen Chromlegierungen oder ferritische Stähle [SK04]. Sind mehrere Brennstoffzellen miteinander verbunden, spricht man von einem Stapel (*stack*).

## 2.3 Auftretende Reaktionen

Die Reaktion, die an der Kathode einer SOFC abläuft, ist unabhängig vom zugeführten Brennstoff und entspricht der Reduktion des gasförmigen Sauerstoffs zu Sauerstoffionen:



An der Anode hingegen finden je nach Brennstoff unterschiedliche Oxidationsreaktionen statt, durch welche Elektronen freigelassen werden. Im Fall von Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan lauten die Reaktionsgleichungen:

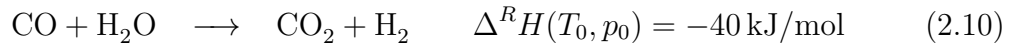
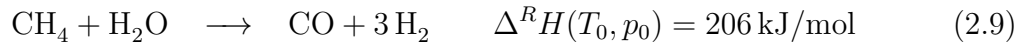
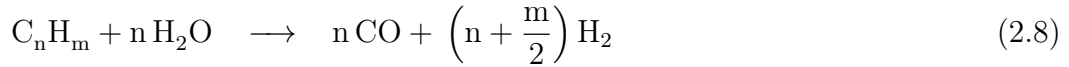


Über der gesamten Zelle betrachtet gelten folgende Gesamtreaktionen:



Es gibt jedoch keine Einigkeit darüber, ob Methan und andere höhere Kohlenwasserstoffe tatsächlich direkt in der Zelle umgewandelt werden. Einiges spricht eher dafür, dass diese Brennstoffe zuerst reformiert werden und erst dann in Form von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an den elektrochemischen Reaktionen teilnehmen, zumindest mit den konventionellen nickelhaltigen Anoden [AR94]. Einige Arbeiten, insbesondere von der University of Pennsylvania [SKMR88, Ste99, MTB99, PVG00, MK03], weisen jedoch ausdrücklich auf eine direkte elektrochemische Reaktion von Kohlenwasserstoffen hin.

Neben den elektrochemischen Reaktionen müssen daher noch die endotherme Reformierung (2.8) bzw. (2.9) und die leicht exotherme Shift-Reaktion (2.10) in Betracht gezogen werden:



Die umgekehrte Reaktion (2.9) trägt den Namen Methanisierung und spielt industriell eine wichtige Rolle, da sie zur Bildung von synthetischem Methan aus Synthesegas, einer Mischung aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid, führt.

Bei Brennstoffzellensystemen unterscheidet man zwischen externer und interner Reformierung. Bei der externen Reformierung wird der Brennstoff außerhalb des Brennstoffzellenstacks in einem getrennten Reaktor reformiert [RN01, RNSN02]. Bei der internen Reformierung spart man sich den technischen Aufwand und die Kosten für einen externen Reaktor: Die Reaktion findet innerhalb des Brennstoffzellensystems statt, entweder direkt, an der Anode, oder indirekt, in einem separaten aber thermisch integrierten Bereich.

Die interne Reformierung ist aus mehreren Gründen vorteilhaft. Die unvermeidliche Abwärme, die in der Zelle aufgrund von thermodynamischen Beschränkungen und Ohmschen Verlusten produziert wird, kann als Wärmequelle für die endotherme Methanreformierung fungieren [AF00, CDP<sup>+</sup>97, SAP<sup>+</sup>05]. Unter typischen Betriebsbedingungen verschlingt die Methanreformierung die Hälfte der Wärme, die in der Zelle produziert wird [AF00]. Die Reformierung kühlt somit die Zelle intern ab und vermindert den Anteil an überschüssiger Luft um 40 – 50 %, die normalerweise für die Kühlung des Stacks benötigt wird. Diese geschickte Nutzung der Abwärme tritt im Fall der direkten und der indirekten internen Reformierung auf. Zusätzlich wird aber bei der direkten internen Reformierung ein Teil des Wasserdampfs, der für die Reformierung benötigt wird, von der Brennstoffzelle selbst produziert. Da Wasserstoff als Produkt der Reformierung kontinuierlich entzogen wird, wird die Reformierungsreaktion (2.9) weiterhin auf Seite der Produkte geschoben.

Es ist jedoch möglich, dass sich an der Anode Kohlenstoff ablagert, wenn Wasserdampf zum Beispiel nicht in ausreichender Menge vorhanden ist. Auf die ebenfalls wichtigen Reaktionen, die zur Kohlenstoffbildung führen können, wird in Abschnitt 3.1 eingegangen. Weiterhin findet die Methanreformierung an der Anode sehr schnell statt und verursacht hohe Temperaturgradienten aufgrund ihres endothermen Charakters [AR94]. Üblicherweise entscheidet man sich für eine partielle externe Vorreformierung, auch wenn somit einige der Vorteile der direkten internen Reformierung aufgegeben werden müssen. Bei Siemens Westinghouse erfolgt 60 % der Reformierung extern und 40 % intern. Eine andere Möglichkeit, um Temperaturgradienten zu reduzieren, besteht darin, die Reaktionszone für Methanreformierung durch partielle Vergiftung der für die Reformierung aktiven Partikel zu erweitern.

## 2.4 Nernstsche Spannung

Die Nernstsche Spannung, oder elektromotorische Kraft, ist eine auf dem Gebiet der Brennstoffzellen vielfach benutzte Größe. Sie gibt an, welche theoretische reversible Spannung mit einer Brennstoffzelle unter gegebenen Betriebsbedingungen maximal erreicht werden kann. Die Nernstsche Spannung  $U_N$  lässt sich auf zwei unterschiedlichen Wegen berechnen.

Die sogenannte Wagner-Gleichung wird in der Elektrochemie zur Beschreibung des Verhaltens fester Ionenleiter häufig verwendet und kann für den besonderen Fall des reinen Sauerstoffionenleiters wie folgt angegeben werden [Sub80]:

$$U_N = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2,A}}^{\mu_{O_2,K}} d\mu_{O_2} \quad (2.11)$$

$\mu_{O_2}$  ist das chemische Potential des Sauerstoffs an der Anode (A) und an der Kathode (K). Es gilt allgemein für eine Komponente  $i$  in einem idealen Gasgemisch, wobei  $G_i^0(T)$  die molare Gibbs-Funktion des reinen idealen Gases  $i$  ist [Bae04]:

$$\mu_i(T, p, \{x_i\}) = G_i^0(T) + RT \cdot \ln \left( \frac{p_i}{p_0} \right) \quad (2.12)$$

Daher folgt:

$$U_N = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2,K}}{p_{O_2,A}} \right) \quad (2.13)$$

Hierbei ist  $R$  die universelle molare Gaskonstante ( $R = 8,31451 \text{ J}/(\text{mol K})$ ),  $T$  die Betriebstemperatur in Kelvin,  $F$  die Faraday-Konstante (das Produkt der Avogadro-Konstante mit der elektrischen Elementarladung,  $F = 96485,309 \text{ C}/\text{mol}$ ),  $p_{O_2,A}$  und  $p_{O_2,K}$  jeweils die Sauerstoffpartialdrücke an der Anode und an der Kathode.

Der Unterschied des Sauerstoffpartialdrucks zwischen beiden Seiten des Elektrolyten ist also ausschlaggebend für den Transport der Sauerstoffionen im Elektrolyten und somit für die Spannung, die an einer Brennstoffzelle gemessen wird.

Der Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite  $p_{O_2,A}$  ist zunächst unbekannt. Es wird im Folgenden vereinfachend angenommen, dass das Gas auf der Anodenseite lediglich aus Wasserstoff und Wasserdampf besteht.  $p_{O_2,A}$  wird durch das chemische Gleichgewicht des auf der Anodenseite vorhandenen Wasserstoff-Wasserdampf-Gemischs vorgegeben [MG04]. Als  $K_{GGW}$  wird die chemische Gleichgewichtskonstante der Wasserstoffoxidation (2.5) bezeichnet. Für diese Gleichgewichtskonstante gibt es zwei Ausdrücke [Bae04]:

$$K_{GGW} = \exp \left( \frac{-\Delta^R G^0(T)}{RT} \right) \quad (2.14)$$

$$= \prod_{i=1}^N \left( \frac{p_{i,A}}{p_0} \right)^{\nu_i} = \frac{p_{H_2O,A}}{p_{H_2,A} \cdot p_{O_2,A}^{1/2}} \cdot p_0^{1/2} \quad (2.15)$$

$\Delta^R G^0(T)$  ist die Reaktions-Gibbs-Funktion beim Standarddruck  $p_0$ ,  $p_{i,A}$  der Partialdruck der Komponente  $i$  auf der Anodenseite und  $\nu_i$  deren stöchiometrischer Koeffizient.

Aus  $K_{GGW}$  lässt sich  $p_{O_2,A}$  folgendermaßen berechnen:

$$p_{O_2,A} = \left( \frac{p_{H_2O,A}}{p_{H_2,A} \cdot K_{GGW}} \right)^2 \cdot p_0 \quad (2.16)$$

Dieser Ausdruck lässt sich in Gleichung (2.13) einsetzen:

$$U_N = \frac{RT}{4F} \cdot \ln \left( \frac{p_{O_2,K}}{\left( \frac{p_{H_2O,A}}{p_{H_2,A} \cdot K_{GGW}} \right)^2 \cdot p_0} \right) \quad (2.17)$$

$$= \frac{RT}{2F} \cdot \ln K_{GGW} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left( \frac{p_{H_2O,A} \cdot p_0^{1/2}}{p_{H_2,A} \cdot p_{O_2,K}^{1/2}} \right) \quad (2.18)$$

$$= -\frac{\Delta^R G^0(T)}{2F} - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \left( \frac{p_{H_2O,A} \cdot p_0^{1/2}}{p_{H_2,A} \cdot p_{O_2,K}^{1/2}} \right) \quad (2.19)$$

Allgemein gilt für die Nernstsche Spannung folgender Ausdruck, der als Nernstsche Gleichung bekannt ist:

$$U_N = -\frac{\Delta^R G^0(T)}{nF} - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \prod_{i=1}^N x_i^{\nu_i} \right) - \frac{RT}{nF} \cdot \ln \left( \frac{p}{p_0} \right)^{\sum_{i=1}^N \nu_i} \quad (2.20)$$

mit der Anzahl  $n$  der ausgetauschten Elektronen pro Mol Brennstoff ( $n = -4\nu_{O_2}$ ), dem Molanteil  $x_i$  der an der Gesamtreaktion teilnehmenden Komponenten und dem Gesamtdruck  $p$ . Beispielsweise gilt  $n = 2$  für  $H_2$  und  $CO$  und  $n = 8$  für  $CH_4$ , wie in Gleichungen (2.2) bis (2.4) erkennbar. Wichtig ist, dass man bei der SOFC von der Annahme ausgeht, dass sich das Gas auf der Anodenseite im Gleichgewicht befindet.

Der erste Term der Gleichung (2.20) wird häufig als Standardpotential  $U_0$  bezeichnet und beinhaltet allein den Einfluss der Temperatur. Der zweite Term beschreibt den Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Nernstsche Spannung und der dritte Term den Einfluss des Gesamtdrucks.

An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Bezeichnung  $U_0$  als Standardpotential irreführend ist. Erstens entspricht dieses Potential einer Berechnung mit Standarddruck aber nicht mit Standardtemperatur. Zweitens wird dieses Potential bei Zufuhr von reinem Brennstoff und reinem Sauerstoff weit überschritten. Es würde sich ergeben, wenn die Edukte und die Produkte als **getrennte** Gaskomponenten zu- und abgeführt werden könnten, was technisch nicht möglich ist. In Gleichung (2.19) wären dann  $p_{H_2O,A} = p_{H_2,A} = p_{O_2,K} = 1$ . Das Standardpotential ist somit nur ein theoretischer Wert, der es erlaubt, verschiedene Brennstoffe und Temperaturen zu vergleichen, ohne die Details der Gaszusammensetzung angeben zu müssen.



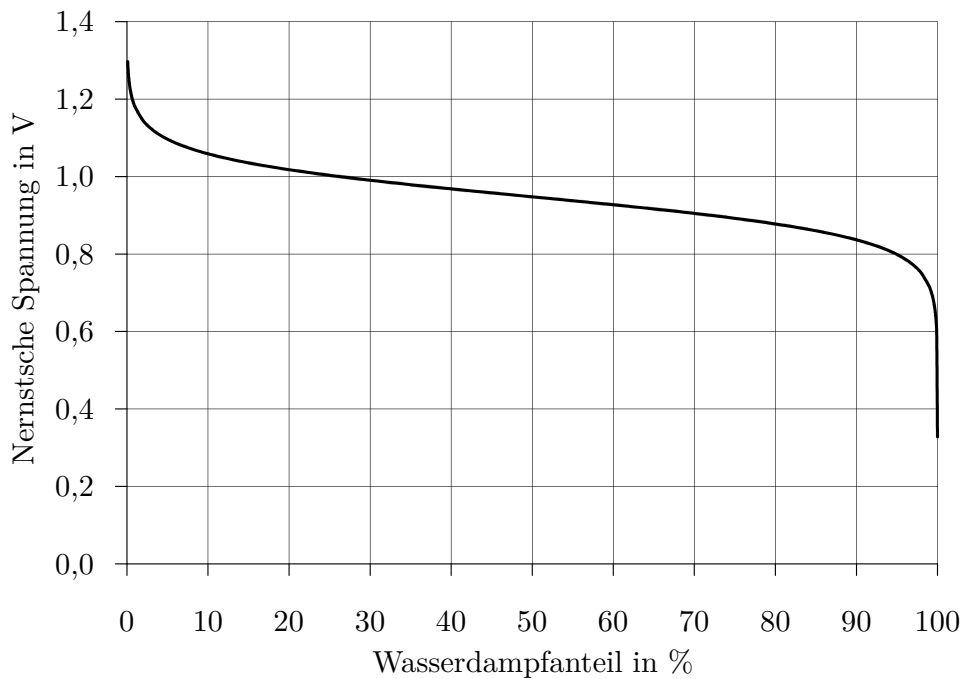


Abbildung 2.3: Änderung der Nernstschen Spannung als Funktion des Wasserdampfanteils im Fall eines Wasserstoff-Wasserdampf-Gasgemischs bei 900 °C und 1 bar, mit reinem Sauerstoff als Oxidant

Laut Gleichung (2.19) kann im Fall von reinem Wasserstoff die Nernstsche Spannung unendlich werden. In der Praxis werden selbst mit reinem Wasserstoff endliche Werte gemessen, allerdings größer als  $U_0$ . Zum einen sind im Wasserstoff immer Spuren von Wasserdampf enthalten. Zum anderen muss bei der Messung der Leerlaufspannung ein geringer Strom entnommen werden, der ausreichend Wasserdampf erzeugt, um die Nernstsche Spannung drastisch zu senken.

Der Verlauf der Nernstschen Spannung als Funktion der Gaszusammensetzung ist in Abbildung 2.3 beispielhaft für ein Wasserstoff-Wasserdampf-Gasgemisch dargestellt. Bemerkenswert ist das Abfallen für sehr niedrige und sehr hohe Wasserdampfanteile. Die Gaskonzentrationen sind in einem ln-Term in der Nernstschen Spannung enthalten und wirken sich daher sehr stark aus, wenn sich eine Konzentration dem Wert null nähert.

Der zweite Weg, um die Nernstsche Gleichung (2.20) zu berechnen, beruht auf der folgenden Tatsache: Für die elektrochemische Konversion steht selbst im reversiblen Fall nicht die gesamte Reaktionsenthalpie  $\Delta^R H$  zur Verfügung, sondern lediglich die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta^R G$

$$\Delta^R G = \Delta^R H - T \cdot \Delta^R S \quad (2.21)$$

Der Rest der Reaktionsenthalpie,  $T \cdot \Delta^R S$ , wird je nach Vorzeichen in Form von Wärme an die Umgebung übertragen oder der Umgebung entzogen [SK04].

Unter Berücksichtigung des Faraday-Gesetzes:

$$I = nF \cdot \dot{n}_{BS,R} \quad (2.22)$$

ist die in der Zelle maximal erzeugte elektrische Leistung  $P_{el}$  gleich:

$$P_{el} = \dot{n}_{BS,R} \cdot \Delta^R G(T, p, \{x_i\}) = -U_N \cdot I = -U_N \cdot \dot{n}_{BS,R} \cdot nF \quad (2.23)$$

$$U_N = -\frac{\Delta^R G(T, p, \{x_i\})}{nF} \quad (2.24)$$

$\dot{n}_{BS,R}$  ist der Stoffmengenstrom an Brennstoff, der reagiert, und  $I$  der erzeugte elektrische Strom.

In [Bae04] findet man für  $\Delta^R G(T, p, \{x_i\})$  einen ausführlichen Ausdruck:

$$\Delta^R G(T, p, \{x_i\}) = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i(T, p, \{x_i\}) \quad (2.25)$$

$$= \sum_{i=1}^{N-1} \nu_i \mu_{i,A}(T, p, \{x_{i,A}\}) + \nu_{O_2} \mu_{O_2,K}(T, p, \{x_{O_2,K}\}) \quad (2.26)$$

$$= \underbrace{\sum_{i=1}^{N-1} \nu_i \mu_{i,A}(T, p, \{x_{i,A}\}) + \nu_{O_2} \mu_{O_2,A}(T, p, \{x_{O_2,A}\})}_{=0, \text{ da Gleichgewicht auf der Anodenseite erreicht wird}} \quad (2.27)$$

$$- \nu_{O_2} \mu_{O_2,A}(T, p, \{x_{O_2,A}\}) + \nu_{O_2} \mu_{O_2,K}(T, p, \{x_{O_2,K}\}) \\ = \nu_{O_2} (\mu_{O_2,K}(T, p, \{x_{O_2,K}\}) - \mu_{O_2,A}(T, p, \{x_{O_2,A}\})) \quad (2.28)$$

$$-U_N \cdot nF = \nu_{O_2} (\mu_{O_2,K}(T, p, \{x_{O_2,K}\}) - \mu_{O_2,A}(T, p, \{x_{O_2,A}\})) \quad (2.29)$$

$$U_N = \frac{\mu_{O_2,K} - \mu_{O_2,A}}{4F} \quad (2.30)$$

Durch Dividieren mit  $nF$  erhält man wieder Gleichung (2.20). In [BKK73] zum Beispiel sind die molaren Gibbs-Funktionen der Komponenten als Funktion der Temperatur tabelliert.

Lässt man die Kathoden- und Anodenreaktionen ablaufen, ohne Brennstoff und Luft nachzuführen, finden die elektrochemischen Reaktionen so lange statt, bis sich das Gleichgewicht für die gesamte Zelle zwischen der Anoden- und der Kathodenseite eingestellt hat. Die Gleichgewichtskonstante ist durch Gleichung (2.15) so definiert, dass die freie Reaktionsenthalpie  $\Delta^R G(T, p, \{x_i\})$  und damit die Nernstsche Spannung zu null werden. Wenn das chemische Gleichgewicht für die gesamte Zelle erreicht wird, kann keine Arbeit mehr von der Zelle verrichtet werden.

Da die Reaktionsenthalpie und die Reaktionsentropie nur eine geringe Temperaturabhängigkeit besitzen, können in erster Näherung Standardwerte verwendet werden:

$$\Delta^R G^0(\mathbf{T}) = \Delta^R H^0(\mathbf{T}) - \mathbf{T} \cdot \Delta^R S^0(\mathbf{T}) \quad (2.31)$$

$$\approx \Delta^R H^0(\mathbf{T}_0) - \mathbf{T} \cdot \Delta^R S^0(\mathbf{T}_0) \quad (2.32)$$

Tabelle 2.2: Vergleich zwischen den Gaskonzentrationen am Eingang und nach dem Erreichen des Gleichgewichts für drei Temperaturen, entsprechend den Bedingungen in Abbildung 2.4

| Brennstoff                | H <sub>2</sub> |                  | CO   |                 | CH <sub>4</sub> |                 |                  |
|---------------------------|----------------|------------------|------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|
| Gas                       | H <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O | CO   | CO <sub>2</sub> | CH <sub>4</sub> | CO <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> O |
| Eingang                   | 0,50           | 0,50             | 0,50 | 0,50            | 0,25            | 0,25            | 0,50             |
| Gleichgewicht bei 600 °C  | 0,50           | 0,50             | 0,25 | 0,75            | 0,06            | 0,19            | 0,24             |
| Gleichgewicht bei 800 °C  | 0,50           | 0,50             | 0,50 | 0,50            | 0,00            | 0,12            | 0,22             |
| Gleichgewicht bei 1000 °C | 0,50           | 0,50             | 0,50 | 0,50            | 0,00            | 0,09            | 0,25             |

Wie lässt sich nun die Nernstsche Spannung im Falle eines beliebigen Brennstoffgemisches berechnen? Die Gleichgewichtszusammensetzung des Gases auf der Anodenseite muss bestimmt werden. Daraus ergibt sich der Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite, der für die Berechnung der Nernstschen Spannung nach Gleichung (2.13) benötigt wird. Wenn die Gleichgewichtszusammensetzung auf der Anodenseite bekannt ist, kann die Nernstsche Spannung auch über Gleichung (2.20) berechnet werden, und dies für die Wasserstoffoxidation, die Kohlenmonoxidoxidation oder die Methanoxidation. Alle Gleichungen führen nämlich zum gleichen Ergebnis, da sich das Anodengas im Gleichgewicht befindet.

Im allgemeinen Fall lässt sich die Nernstsche Spannung also nur berechnen, wenn die Gleichgewichtszusammensetzung des Anodengases bei der Betriebstemperatur der SOFC bekannt ist. Für komplexe Gasgemische ist hierfür eine Software erforderlich. Für binäre Gemische (Wasserstoff/Wasserdampf oder Kohlenmonoxid/Kohlendioxid) ist die Gleichgewichtszusammensetzung etwa gleich der Zusammensetzung am Eintritt der Brennstoffzelle, es sei denn Kohlenstoff kann sich aus Kohlenmonoxid bilden. Für Methan hingegen sind die Unterschiede erheblich. In Abbildung 2.4 ist für Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan die Nernstsche Spannung als Funktion der Temperatur ausgehend von der Gleichgewichtszusammensetzung oder, fälschlicherweise, von der Eingangszusammensetzung aufgetragen. Der Unterschied zwischen der Eingangszusammensetzung und der Gleichgewichtszusammensetzung bei drei verschiedenen Temperaturen ist in Tabelle 2.2 zu finden.

## 2.5 Zellverluste

Wie schon erwähnt ist die Nernstsche Spannung ein theoretischer Wert, den man im praktischen Betriebsbereich der Brennstoffzelle nicht erreichen kann. Grund dafür sind verschiedene Arten von Verlusten, auch Irreversibilitäten oder Überspannungen genannt, die in der Zelle auftreten und zu einer Senkung der Spannung führen. Man unterscheidet

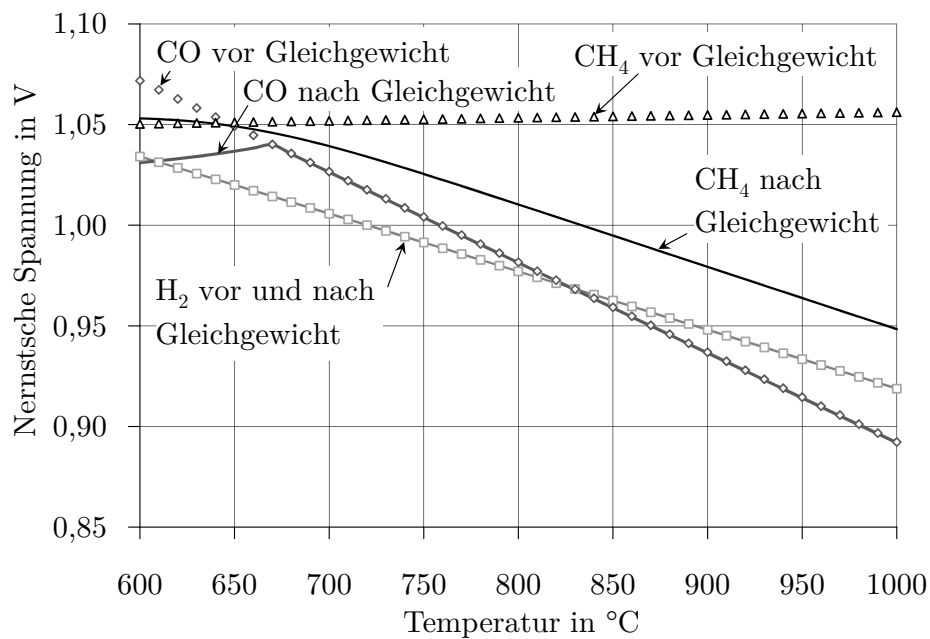


Abbildung 2.4: Nernstsche Spannung als Funktion der Temperatur für Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan, bei einer Brennstoffausnutzung von 50 % und einem Gesamtdruck von 1 bar, mit reinem Sauerstoff als Oxidant. Die Linien entsprechen den Berechnungen, nachdem sich das chemische Gleichgewicht auf der Anodenseite eingestellt hat. Die Symbole ergeben sich aus den falschen Berechnungen mit der Eingangsgaszusammensetzung.

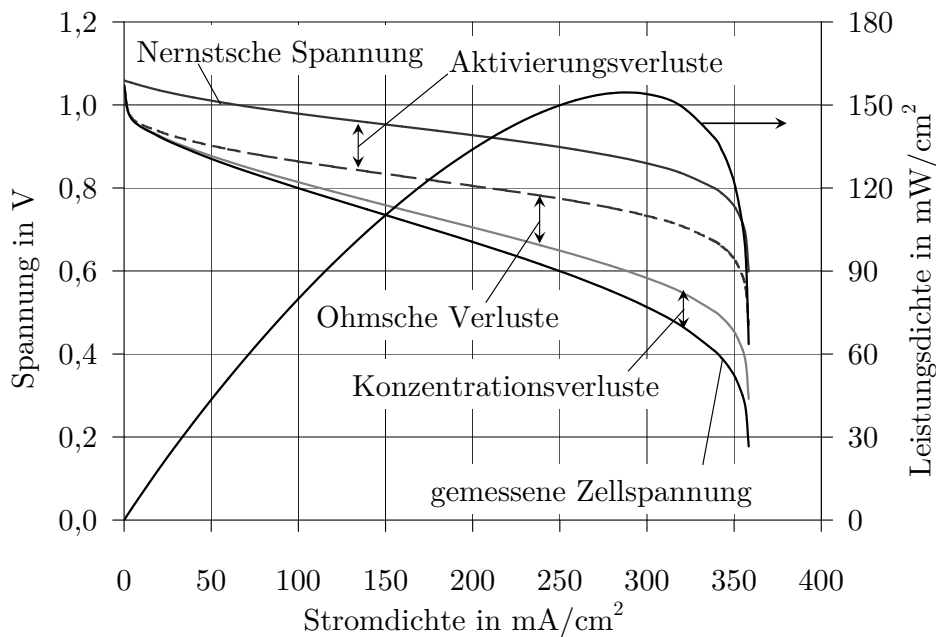


Abbildung 2.5: Beispiel für die Strom-Spannung-Kennlinie einer Brennstoffzelle. Die Werte für die Überspannungen sind so gewählt, dass man sie eindeutig erkennen kann, sie entsprechen aber keinen üblichen Werten für Hochtemperaturbrennstoffzellen.

üblicherweise zwischen drei Arten von Verlusten: Aktivierungsverlusten, Ohmschen Verlusten und Konzentrationsverlusten. Diese Verluste lassen sich auf einer Strom-Spannung-Kennlinie, oder UI-Kennlinie, gut erkennen. Die UI-Kennlinie in Abbildung 2.5 zeigt die Abhängigkeit der Betriebsspannung als Funktion der Stromdichte. Die Stromdichte  $i$ , definiert als  $i = I/A$  mit  $I$  der Stromstärke in Ampère und  $A$  der aktiven Zelloberfläche in  $\text{cm}^2$ , ist eine häufig benutzte Größe.

### 2.5.1 Aktivierungsverluste

Wie übliche chemische Reaktionen laufen die elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden nicht unendlich schnell ab, sondern mit einer bestimmten Reaktionsrate. Da elektrochemische Reaktionen mit einem Ladungstransfer verbunden sind, sind sie neben der Aktivierungsenergie auch von der an der Elektrode anliegenden Spannung abhängig. Es wird in [Hoo03] ausführlich gezeigt, wie man ausgehend von kinetischen Betrachtungen zu der sogenannten Butler-Volmer-Gleichung kommt, die für eine Elektrode den Zusammenhang zwischen der Stromdichte  $i$  und der Elektrodenüberspannung  $\Delta\Phi$  beschreibt:

$$i = i_0 \cdot \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \Delta\Phi}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1 - \alpha) n F \Delta\Phi}{RT}\right) \right) \quad (2.33)$$

$i_0$  ist die Austauschstromdichte, das heißt die Stromdichte, die sich an der Elektrode in eine Richtung einstellt, wenn sich Oxidation und Reduktion an der Elektrode global betrachtet ausgleichen. Je größer  $i_0$ , desto aktiver ist die Elektrode.  $\alpha$  ist der Übergangskoeffizient und hat in den allermeisten Fällen den Wert 0,5. Die Überspannung, die für die Erzeugung der Stromdichte  $i$  überwunden werden muss, steht für den gewünschten Stromerzeugungsprozess nicht mehr zur Verfügung.

Die Butler-Volmer-Gleichung ist implizit und kann daher im allgemeinen Fall nicht nach  $\Delta\Phi$  aufgelöst werden. Für geringe Überspannungen ist jedoch die Stromdichte etwa proportional der Überspannung [SK04]. Für hohe Überspannungen gilt die sogenannte Tafel-Gleichung:

$$\Delta\Phi = \frac{RT}{\alpha nF} \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) = C \cdot \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (2.34)$$

Die Überspannung ist in diesem Falle proportional zu  $\ln i$ . Die Austauschstromdichte muss so groß wie möglich sein, um die Aktivierungsverluste zu vermindern. Sie steigt mit steigender Temperatur, steigender Anodenporosität und ist stark vom Katalysator abhängig.

Die Aktivierungsverluste  $\Delta U_{act}$  für die gesamte Zelle lassen sich mit folgender Gleichung berechnen, wenn die Tafel-Gleichung (2.34) an der Anode und an der Kathode verwendet werden darf:

$$\Delta U_{act}(i) = \Delta\Phi_A + \Delta\Phi_K = (C_A + C_K) \cdot \ln\left(\frac{i}{\frac{C_A}{i_{0,A}^{C_A+C_K}} \cdot \frac{C_K}{i_{0,K}^{C_A+C_K}}}\right) \quad (2.35)$$

Die Indizes  $A$  und  $K$  bezeichnen jeweils die Vorgänge an der Anode und an der Kathode.

Die Aktivierungsverluste sind besonders bemerkbar bei niedrigen Stromdichten und niedrigen Temperaturen. In Abbildung 2.5 wird der starke anfängliche Abfall der gemessenen Zellspannung maßgeblich durch die Aktivierungsverluste hervorgerufen. Selbst die Leerlaufspannung (die sogenannte *open circuit voltage*, OCV), die an den Elektroden gemessen wird, wenn kein Strom durch die Zelle fließt, kann aufgrund der Aktivierungsverluste niedriger sein als die Nernstsche Spannung. Bei SOFCs sind die Aktivierungsverluste wegen der hohen Temperaturen allerdings kaum ausgeprägt. Unterschiede zwischen Leerlaufspannung und Nernstscher Spannung sind eher auf interne Leckageströme zurückzuführen.

## 2.5.2 Ohmsche Verluste

Strom, in Form von Ionen oder Elektronen, fließt durch die verschiedenen Bestandteile der SOFC. Diese weisen einen Ohmschen Widerstand auf, der einen Spannungsverlust verursacht. Nach dem Ohmschen Gesetz ist der verursachte Spannungsverlust  $\Delta U_{ohm}$

proportional zur Stromstärke bzw. zur Stromdichte:

$$\Delta U_{ohm}(i) = (r_A + r_E + r_K) \cdot i \quad (2.36)$$

mit  $r_A$ ,  $r_E$  und  $r_K$  den Widerständen der Anode, des Elektrolyten und der Kathode.

Da die ionische Leitfähigkeit des Elektrolyten um Größenordnungen kleiner ist als die elektrische Leitfähigkeit der Anode und der Kathode, trägt der Widerstand des Elektrolyten  $r_E$  am meisten zum Gesamtwiderstand  $r_A + r_E + r_K$  der Zelle bei [LD03, SK04]. Es ist heutzutage angestrebt und möglich, den Gesamtwiderstand der Zelle auf  $0,45 \Omega \text{cm}^2$  zu reduzieren [Vay06].

### 2.5.3 Konzentrationsverluste

Bei sehr hohen Stromdichten treten in der Brennstoffzelle zusätzlich Konzentrationsverluste auf: Diffusionsvorgänge reichen nicht mehr aus, um die Edukte an die Dreiphasengrenze zu transportieren, die Produkte stauen sich. Die Konzentrationen der Reaktanden an der Dreiphasengrenze, die für die Berechnung der Nernstschen Spannung maßgeblich sind, unterscheiden sich also von den Konzentrationen im Kern der Strömung.

Das Ficksche Gesetz lautet für ein Edukt [FCH04]:

$$i = \frac{nFD(c_{\text{Kern}} - c_{\text{TPB}})}{\delta} \quad (2.37)$$

$D$  ist der Diffusionskoeffizient des Edukts in der Gasmischung in  $\text{m}^2/\text{s}$ ,  $c_{\text{Kern}}$  und  $c_{\text{TPB}}$  die Konzentration des Edukts jeweils im Kern der Strömung und an der Dreiphasengrenze in  $\text{mol}/\text{m}^3$ ,  $\delta$  die Dicke der Diffusionsgrenzschicht in  $\text{m}$ .

Die maximale Stromdichte  $i_L$ , die erzeugt werden kann, entspricht dem Fall  $c_{\text{TPB}} = 0$ . Daraus folgt:

$$i_L = \frac{nFDc_{\text{Kern}}}{\delta} \quad (2.38)$$

Die Konzentrationsverluste  $\Delta U_{conc}$  sind gleich:

$$\Delta U_{conc}(i) = \frac{RT}{nF} \ln \left( 1 - \frac{i}{i_L} \right) \quad (2.39)$$

Eine detailliertere Beschreibung der Konzentrationsverluste erfolgt in [Neh07]. Insbesondere wird die Knudsen-Diffusion durch ein poröses Medium berücksichtigt.

### 2.5.4 Oberflächenbezogener Widerstand

Um die Leistung verschiedener Brennstoffzellen miteinander vergleichen zu können, ist es üblich, einen oberflächenbezogenen Widerstand (*area specific resistance*, ASR) zu definieren. Der ASR kann lokal für jeden Betriebspunkt durch folgende Gleichung bestimmt werden:

$$ASR(i) = -\frac{dU(i)}{di} \quad (2.40)$$

Der ASR entspricht dem Gesamtwiderstand der Zelle bei einem gegebenen Betriebspunkt und kann sehr gut mit den Ergebnissen der Impedanzspektroskopie verglichen werden, wie später noch gezeigt. Er umfasst alle in den Abschnitten 2.5.1 bis 2.5.3 erwähnten Arten von Verlusten.

## 2.6 Wirkungsgrade

### 2.6.1 Elektrischer Wirkungsgrad

Die gerade vorgestellten Verluste limitieren den elektrischen Wirkungsgrad einer Brennstoffzelle zusammen mit anderen Faktoren. Der elektrische Wirkungsgrad  $\eta_{el}$  wird in Anlehnung an üblichen Kraftwerksprozessen folgendermaßen definiert:

$$\eta_{el} = \frac{P_{el}}{H_{u,BS} \cdot \dot{n}_{BS}} \quad (2.41)$$

$H_{u,BS}$  ist der untere Heizwert des Brennstoffs, das heißt die negativ genommene molare Reaktionsenthalpie der Oxidationsreaktion bei 298 K und bei konstantem Druck,  $\dot{n}_{BS}$  ist der zugeführte Molenstrom an Brennstoff.

Teilwirkungsgrade helfen, den Einfluss von verschiedenen Faktoren auf den gesamten elektrischen Wirkungsgrad zu identifizieren.

### 2.6.2 Thermodynamischer Wirkungsgrad

Man definiert eine theoretische Heizwertspannung nach folgender Gleichung:

$$U_{th} = \frac{H_{u,BS}}{nF} \quad (2.42)$$

Daraus ergibt sich die Definition des thermodynamischen Wirkungsgrads:

$$\eta_{th} = \frac{U_N}{U_{th}} = -\frac{\Delta^R G(T, p, \{x_i\})}{H_{u,BS}} \quad (2.43)$$

Dieser thermodynamische Wirkungsgrad ist für die Brennstoffzelle das Pendant zum Carnot-Wirkungsgrad. Der Vergleich zwischen dem Carnot-Wirkungsgrad und dem thermodynamischen Wirkungsgrad für verschiedene Brennstoffe erfolgt in Abbildung 2.6 ohne Berücksichtigung des Einflusses der Gaszusammensetzung oder des Druckes (in Gleichung (2.43) ist also  $\Delta^R G(T, p, \{x_i\})$  gleich  $\Delta^R G^0(T)$  gesetzt, und damit  $U_N$  gleich  $U_0$ ).

Es wird ersichtlich, dass hohe Temperaturen für Brennstoffzellen mit Wasserstoff oder Kohlenmonoxid als Brennstoff nicht erstrebenswert sind, da der thermodynamische Wirkungsgrad mit der Temperatur absinkt. Jedoch sinken die anderen Verluste in der Zelle mit steigender Temperatur, insbesondere die Ohmschen Verluste und die Aktivierungsverluste, so dass keine allgemeine Aussage getroffen werden kann. Weiterhin ist wie schon



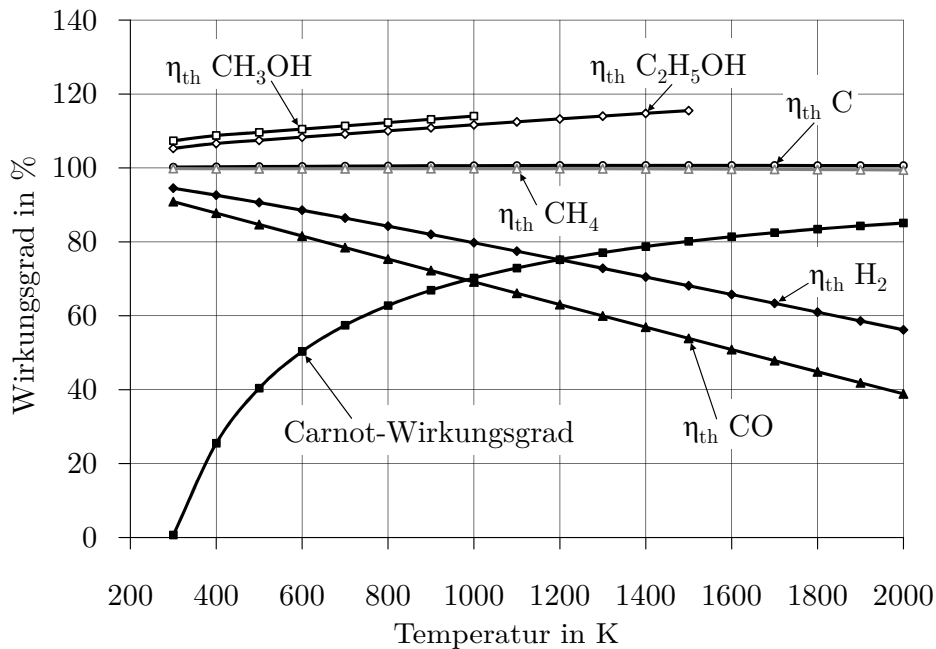


Abbildung 2.6: Vergleich zwischen Carnot-Wirkungsgrad und thermodynamischem Wirkungsgrad für verschiedene Brennstoffe ohne Berücksichtigung des Einflusses der Gaszusammensetzung oder des Druckes

erwähnt die Abwärme einer Brennstoffzelle umso wertvoller, je höher ihre Arbeitstemperatur ist.

Für andere Brennstoffe hat die Temperatur entweder überhaupt keinen Einfluss auf den thermodynamischen Wirkungsgrad oder dieser verbessert sich sogar mit steigender Temperatur. Diese Unterschiede sind auf die Reaktionsentropien der Reaktionen zurückzuführen. Laut Gleichung (2.21) bestimmt das Vorzeichen der Reaktionsentropie die Temperaturabhängigkeit von  $\Delta^R G^0(T)$ . Im Falle von H<sub>2</sub> und CO werden aus 1,5 Molekülen Brenngas ein Molekül Produktgas gebildet. Die Unordnung nimmt durch die Reaktion also ab, die Reaktionsentropie ist negativ. Da die Reaktionsenthalpie bei den betrachteten Verbrennungsreaktionen immer negativ ist, nimmt  $\Delta^R G^0(T)$  im Betrag mit der Temperatur ab. Im Falle von CH<sub>4</sub> und C ändert sich die Anzahl der gasförmigen Moleküle nicht, die Reaktionsentropie ist nahezu null und die Temperatur hat somit keinen Einfluss auf  $\Delta^R G^0(T)$ . Für Methanol und Ethanol nimmt die Unordnung aber zu,  $\Delta^R G^0(T)$  nimmt im Betrag mit der Temperatur zu.

Thermodynamische Wirkungsgrade größer als 1 sind aber mit Vorsicht zu genießen. Für die Stromerzeugung steht in allen Fällen nämlich nur die chemische Energie des Brennstoffs zur Verfügung, also dessen Reaktionsenthalpie. Im Fall von Wasserstoff zum Beispiel kann im idealen Fall wie schon erklärt nur ein Teil der Reaktionsenthalpie in Strom umgewandelt werden (das ist die freie Reaktionsenthalpie), der Rest der Energie wird in

Wärme umgewandelt und an die Umgebung übertragen. Ist die freie Reaktionsenthalpie jedoch größer als die Reaktionsenthalpie, heißt es, dass die Brennstoffzelle der Umgebung Wärme entzieht. Allerdings muss die Brennstoffzelle im Betrieb auf Temperatur bleiben: Das wird zum Teil durch die Ohmschen Verluste gewährleistet, aber auch durch die freigesetzte Reaktionsentropie. Steht diese nicht mehr zur Verfügung, muss überprüft werden, ob die Brennstoffzelle nur durch die Wärme, die durch die Ohmschen Verluste entsteht, bei einer hohen Temperatur kontinuierlich betrieben werden kann.

Nimmt man an, dass die Reaktionsentropie, die für  $H_2$  oder für  $CO$  als Wärme freigesetzt wird, in einem Carnot-Prozess genutzt werden kann, ist der theoretisch maximale Wirkungsgrad des Systems Brennstoffzelle-Carnot-Prozess gleich dem thermodynamischen Wirkungsgrad der Zelle bei Umgebungstemperatur, unabhängig von der tatsächlichen Arbeitstemperatur [LD03].

### 2.6.3 Spannungswirkungsgrad

Der Spannungswirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis der Betriebsspannung  $U$  zur Nernstschen Spannung  $U_N$ . Er beinhaltet also alle in den Abschnitten 2.5.1 bis 2.5.3 erwähnten Verluste:

$$\eta_V = \frac{U}{U_N} = \frac{U_N - \Delta U_{act}(i) - \Delta U_{ohm}(i) - \Delta U_{conc}(i)}{U_N} \quad (2.44)$$

### 2.6.4 Brennstoffausnutzung

Der letzte Teilwirkungsgrad wird Brennstoffausnutzung (*fuel utilization*,  $U_f$ ) genannt. Er gibt an, wie viel von dem im Brennstoff vorhandenen Ladungsstrom  $I_{max}$  in der Brennstoffzelle tatsächlich genutzt wird:

$$U_f = \frac{I}{I_{max}} = \frac{nF\dot{n}_{BS,R}}{nF\dot{n}_{BS}} = \frac{\dot{n}_{BS,R}}{\dot{n}_{BS}} \quad (2.45)$$

$\dot{n}_{BS,R}$  ist der Molenstrom an Brennstoff, der in der Zelle tatsächlich reagiert hat, während  $\dot{n}_{BS}$  der gesamte zugeführte Molenstrom ist.

Wie in Abbildung 2.3 zu sehen war, nimmt die Nernstsche Spannung mit steigender Brennstoffausnutzung ab. Dies heißt unter anderem, dass sich die Nernstsche Spannung über die Zellenlänge ändert, da die Brennstoffausnutzung am Eintritt der Brennstoffzelle 0% beträgt und am Austritt maximal ist. Durch die Stromkollektoren, die einen geringen Widerstand haben, ist es jedoch unmöglich, dass sich unterschiedliche Spannungen entlang der Brennstoffzelle einstellen [LD03, FCH04]. Daher muss sich die Stromdichte lokal anpassen: Sie ist am höchsten am Eingang der Brennstoffzelle und nimmt dann kontinuierlich ab, wie in Abbildung 2.7 zu sehen ist.

Die Brennstoffausnutzung ist bei Nickelanoden durch die Gefahr der Nickeloxidation limitiert. Wie in [Neh07] erklärt, würden thermodynamische Berechnungen Brennstoffaus-

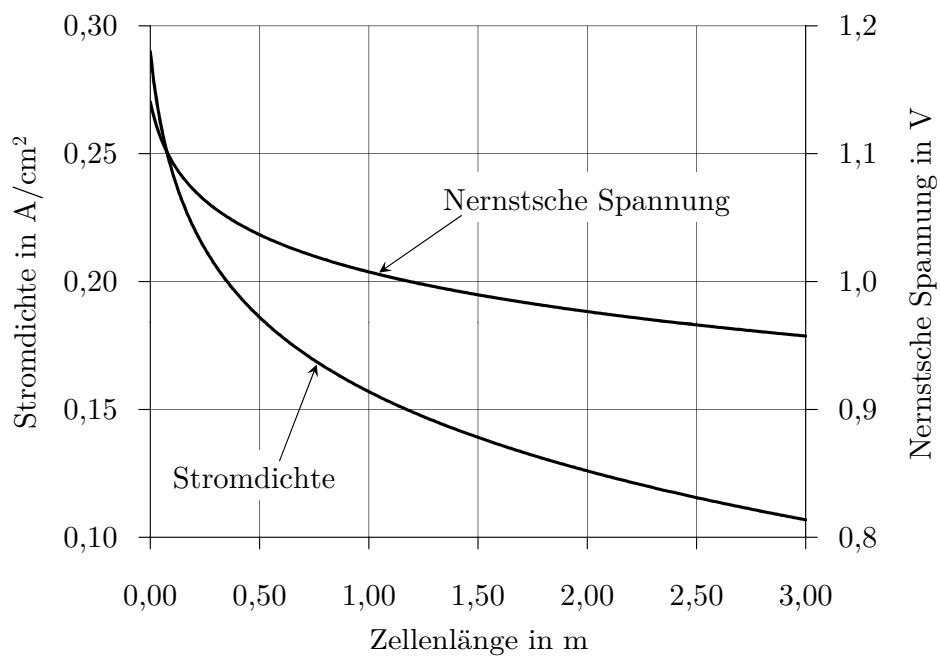


Abbildung 2.7: Änderung der lokalen Stromdichte und der Nernstschen Spannung als Funktion der Länge für eine tubulare Brennstoffzelle mit einer Gesamtlänge von 3 m bei 1200 K (Berechnung mit Matlab). Die Betriebsspannung beträgt 0,85 V, die mittlere Stromdichte 150 mA/cm<sup>2</sup>. Der Brennstoff besteht aus 99 % Wasserstoff und 1 % Wasserdampf, auf der Kathodenseite wird Luft verwendet.

nutzungen bis zu 99,3% bei 1000 °C zulassen. Erst bei höheren Brennstoffausnutzungen  $U_f$  wird der für die Nickeloxidation kritische Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite von  $4,54 \cdot 10^{-11}$  bar überschritten. In der Praxis beschränkt man sich aber auf 85% Brennstoffausnutzung. Ausschlaggebend für die gefährliche Region ist der Sauerstoffpartialdruck auf der Anodenseite und nicht, wie manchmal angegeben, die Arbeitsspannung der Brennstoffzelle, da diese sehr stark von den Ohmschen Verlusten beeinflusst wird, die aber keinerlei Einfluss auf die Nickeloxidation haben.

Der elektrische Wirkungsgrad ergibt sich schließlich aus dem Produkt der Teilwirkungsgrade:

$$\eta_{el} = \eta_V \cdot \eta_{th} \cdot U_f \quad (2.46)$$

Es ist zu bemerken, dass  $\eta_V$  und  $\eta_{th}$  mit steigender Stromdichte abnehmen. Jedoch steigt gleichzeitig  $U_f$ . Das Optimum wird erreicht, wenn  $P_{el}$  maximal ist, siehe Abbildung 2.5.

## 2.7 Zusammenfassung

Brennstoffzellen sind hocheffiziente Energiewandler, deren maximale Leistung nicht durch den Carnot-Wirkungsgrad limitiert ist. Ausschlaggebend für die Umsetzung in Brennstoffzellen sind der thermodynamische Wirkungsgrad, der die rein thermodynamischen Begrenzungen widerspiegelt, der Spannungswirkungsgrad, der durch die Auswahl geeigneter Materialien erhöht werden kann, und die Brennstoffausnutzung. Alles in allem erreichen Hochtemperaturbrennstoffzellen ohne nachgeschaltete Prozesse Gesamtwirkungsgrade von knapp 50%. Hochtemperaturbrennstoffzellen ermöglichen den Einsatz einer Vielzahl von Brennstoffen durch die Möglichkeit der internen Reformierung. Diese geht auf die Anwesenheit von Nickel in der Anode zurück. Unter bestimmten Bedingungen zeigt aber Nickel eine Tendenz zur Kohlenstoffablagerung, die im nächsten Kapitel ausführlich erläutert wird. Von hoher theoretischer und praktischer Relevanz ist die Nernstsche Spannung, die unter gegebenen Bedingungen maximal erreichbare Spannung einer Brennstoffzelle. Sie ist vom Sauerstoffpartialdruck auf beiden Seiten des Elektrolyten abhängig und kann im allgemeinen Fall nur durch die Berechnung des chemischen Gleichgewichts auf der Anodenseite ermittelt werden.

# Kapitel 3

## Wissensstand über Kohlenstoffablagerung

Beim Einsatz von Kohlenwasserstoffen können Nickelanoden von Kohlenstoffablagerungen befallen werden. Welche Reaktionen zur Kohlenstoffbildung führen und welche Effekte beeinflusst durch diese Ablagerungen verursacht werden, wird am Anfang dieses Kapitels erklärt. Es werden anschließend die unterschiedlichen Kohlenstoffablagerungsformen vorgestellt sowie deren Bildungsmechanismen. Die Parameter, die die Kohlenstoffablagerung beeinflussen, werden ausführlich behandelt mitsamt den Möglichkeiten zur Regeneration. Die meisten Literaturstellen, auf die in diesem Kapitel eingegangen wird, beschreiben Versuchsergebnisse, aber treffen keine Aussage darüber, ob Kohlenstoff thermodynamisch tatsächlich erwartet wird.

### 3.1 Grundlagen der Kohlenstoffablagerung

Kohlenstoffablagerung auf metallischen Katalysatoren ist ein bekanntes Phänomen, das in der Vergangenheit im Rahmen der Wasserdampfreformierung und Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen und der Methanisierung intensiv untersucht wurde. Kohlenstoffablagerungen während der Wasserdampfreformierung von Kohlenwasserstoffen wurden bereits 1817 von Davy beobachtet [RN75]. Es lässt sich darum auf zahlreiche Publikationen zurückgreifen, die auch für den Betrieb von Brennstoffzellen mit kohlenstoffhaltigen Molekülen relevant sind. Die Zusammenfassung von [Bar82] zur Kohlenstoffablagerung während der Wasserdampfreformierung und der Methanisierung sei hier besonders hervorgehoben. Die Arbeiten von Rostrup-Nielsen zur Wasserdampfreformierung und von Trimm zur Pyrolyse sind ebenfalls sehr lehrreich.

Dennoch ist das Nickel einer SOFC-Anode nicht direkt vergleichbar mit dem Nickelkatalysator, der in den bereits erwähnten industriellen Prozessen verwendet wird, wie in Abbildung 3.1 eindeutig zu erkennen ist. Für die Reformierung werden Nickelpartikel auf ein Trägermaterial, meist Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid, aufgetragen. Das Trägermaterial ist porös, üblicherweise mit einem Nickelgehalt von 15 bis 20 Massen% [CSFM01].

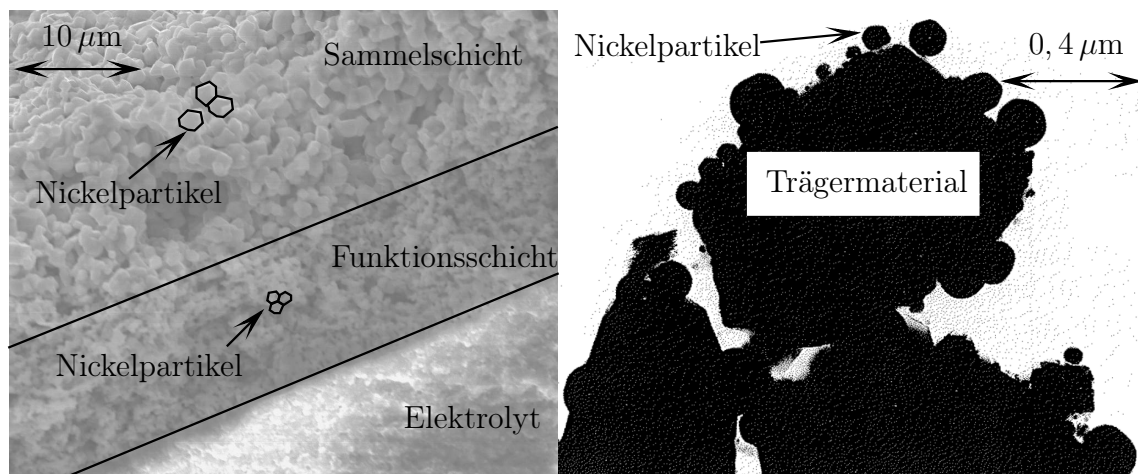
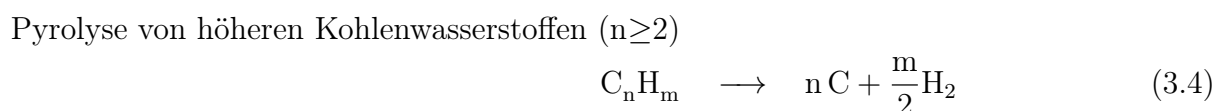
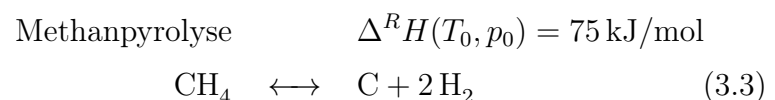
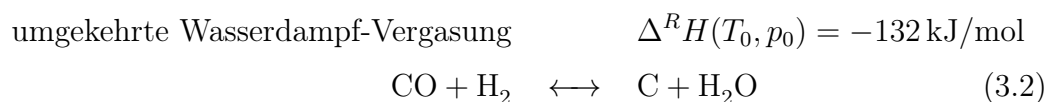
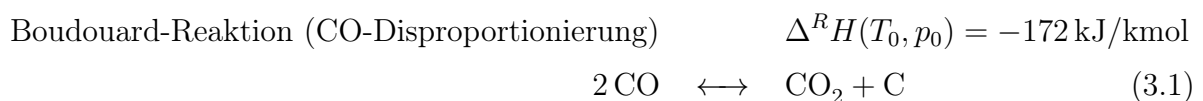


Abbildung 3.1: Elektronenmikroskopie einer SOFC-Anode (links) und von Katalysatoren für die Methanreformierung (rechts, aus [RN83])

Der Durchmesser der verwendeten Nickelpartikel liegt im Nanometerbereich (10–150 nm) [RN83]. Im Gegensatz dazu sind Nickelpartikel in einer SOFC-Anode in der Regel einige Mikrometer groß, mit einem Nickelgehalt von 40 Massen% oder mehr [ARH08]. Daher dürfen Ergebnisse, die für die Wasserdampfreformierung gelten, nicht direkt auf SOFCs übertragen werden.

### 3.1.1 Allgemeine kohlenstoffbildende Reaktionen

Für ein Gasgemisch, das Kohlenwasserstoffe, Methan und Kohlenmonoxid enthält, können verschiedene Reaktionen zur Bildung von festem Kohlenstoff führen:



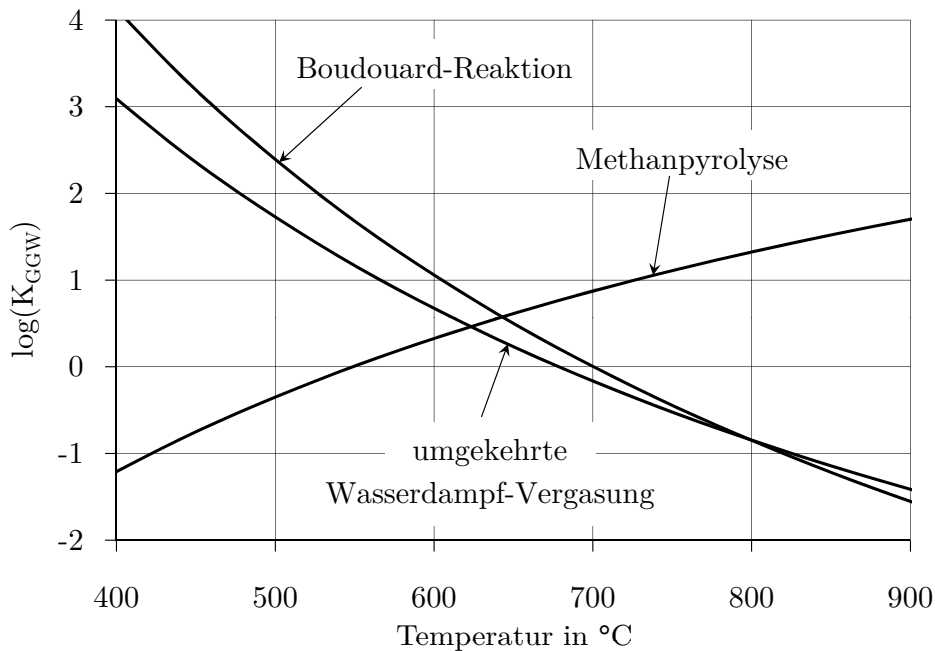
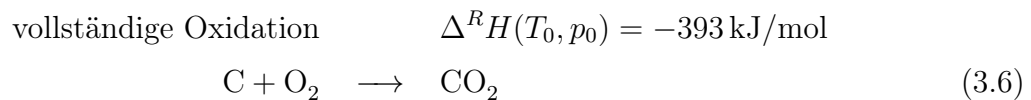
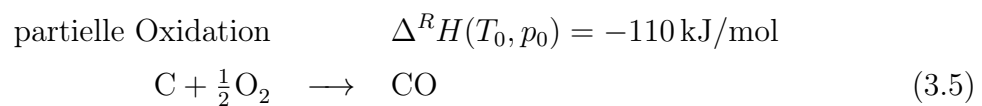


Abbildung 3.2: Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten der kohlenstoffbildenden Reaktionen (3.1)-(3.3) als Funktion der Temperatur

Für höhere Kohlenwasserstoffe ist die Pyrolyse (3.4) eine irreversible Reaktion [RNSN02].

Die partielle und die komplette Oxidation von Kohlenstoff weisen bis 2500 K sehr hohe Gleichgewichtskonstanten auf, so dass sie nie zur Bildung von Kohlenstoff führen. Es sind daher keine Gleichgewichtsreaktionen, sondern irreversible Oxidationsreaktionen:



In Abbildung 3.2 sind die Gleichgewichtskonstanten der Reaktionen (3.1)-(3.3) als Funktion der Temperatur logarithmisch aufgetragen. Zwischen 550 °C und 680 °C sind alle drei Gleichgewichtskonstanten größer als 1. Daraus zieht [VhML<sup>+</sup>04] den schnellen Schluss, dass dies der gefährlichste Temperaturbereich für die Kohlenstoffbildung ist. Eine solche allgemeine Aussage gilt leider nicht: Der Temperaturbereich, in dem die Bildung von Kohlenstoff zu erwarten ist, ist von zahlreichen Parametern abhängig, wie in Abschnitt 3.4 noch ausführlich erläutert wird.

## 3.1.2 Effekte der Kohlenstoffablagerung

### 3.1.2.1 Negative Effekte

Durch die Bildung von Kohlenstoff können verschiedene Schäden verursacht werden, die man grob in vier Kategorien unterteilen kann [Bar82]:

- Ablagerung auf der Oberfläche des Katalysators und Deaktivierung: Die aktiven Stellen für die Reformierung der Kohlenwasserstoffe oder die elektrochemischen Reaktionen werden durch Kohlenstoff belegt und sind für die relevanten Gase nicht mehr zugänglich.
- Verstopfung der Poren des Katalysators: Der Transport der Edukte zu den katalytischen Stellen und der Abtransport der Produkte werden erschwert.
- mechanische Zerstörung des Katalysators oder des Katalysatorträgers.
- Bildung von metallischen Carbiden, die eine viel niedrigere Aktivität für die Reformierung oder die elektrochemischen Reaktionen aufweisen als die Metalle. Nickelcarbide sind aber bei Temperaturen über 400 °C nicht zu erwarten: Sie werden in Graphit verwandelt [RN83].

Insgesamt führt die Kohlenstoffablagerung zu einer reduzierten Zellenleistung, verkürzt die Lebensdauer der Zelle und ist aus diesen Gründen zu vermeiden.

### 3.1.2.2 Positive Effekte

Laut [MHL<sup>+</sup>04], [HVG05] und [SPK04] führt ein kurzzeitiger Betrieb mit n-Butan bzw. mit Ethanol zu einer Verbesserung der Zellenleistung. Es wird davon ausgegangen, dass kohlenstoffhaltige, als Aromaten identifizierte Ablagerungen die elektronische Leitfähigkeit der Anode verbessern. Allerdings muss hier gleich angemerkt werden, dass auf diese anfängliche Verbesserung eine drastische Verschlechterung der Leistung folgt. Eine genauere Erklärung wird von [HYW<sup>+</sup>06] geliefert. Er bemerkt eine Verminderung des Zellwiderstands beim Betrieb mit Methan in den ersten 70 Stunden. Anfangs sind ein paar Nickelpartikel der Anode nicht mit den anderen verbunden. Durch die Ablagerung von Kohlenstoff werden die isolierten Partikel miteinander verbunden und können einen Beitrag zur elektronischen Leitfähigkeit der Anode leisten. Erst wenn Kohlenstoff die aktiven Plätze bedeckt oder die Poren blockiert, kommt es zu einer Verschlechterung.

Kohlenstoff ist aber auch ein Brennstoff, der als solcher elektrochemisch genutzt werden kann. [FCO00] berichtet von der elektrochemischen Oxidation des abgelagerten Kohlenstoffs. Nach dem Betrieb mit Methan unter kohlenstoffbildenden Bedingungen wird die Brennstoffzufuhr gestoppt, die Zelle aber weiterhin unter Last betrieben. Die Zelle liefert immer noch Strom und das entstandene Gas besteht hauptsächlich aus Kohlenmonoxid.



Dies ist der Beweis dafür, dass die Brennstoffzelle den abgelagerten Kohlenstoff elektrochemisch genutzt hat.

Manche Forschungsgruppen beabsichtigen sogar den Betrieb mit reinem Kohlenstoff. [HH07b] beschreibt zum Beispiel das Verhalten einer SOFC mit Ni/YSZ-Anode mit trockenem Methan. Methan wird nur ein Fünftel der Zeit zugeführt, während die Zelle im Rest der Zeit mit Argon gespült wird. Die Stromdichte kann etwa konstant gehalten werden: Über 18 Zyklen variiert sie zwischen 8 und 20 mA/cm<sup>2</sup>. Der Betrieb ohne Brennstoff ist laut [HH07b] auf den abgelagerten Kohlenstoff und eine Senkung der Gittersauerstoffkonzentration auf der Anodenseite zurückzuführen. Höchstwahrscheinlich wird aber auch das Nickel der Anode oxidiert und verursacht die Verschlechterung der Zellenleistung. Ein ähnlicher zyklischer Betrieb mit abgelagertem Kohlenstoff wird in [IMSY04] für Ni/YSZ und Ni/GDC beschrieben.

[JLPI07] geht sogar gar nicht mehr den Umweg über Methan, sondern führt der Brennstoffzelle direkt Kohlenstoff zu. Dafür werden die MCFC- und SOFC-Technologien zu einem neuartigen Zellkonzept vermischt. Die tubulare Zelle entspricht vollkommen dem SOFC-Aufbau, wird aber innen mit Karbonat gefüllt, einem für MCFC-Brennstoffzellen typischen Elektrolyten. Am Bayerischen Zentrum für angewandte Energieforschung werden ebenfalls SOFC-Brennstoffzellen untersucht, die Kohlenstoff direkt umsetzen können [ZAE08].

Die Kritikpunkte an allen Konzepten, die auf der direkten Nutzung von Kohlenstoff basieren, sind die sehr bescheidene Leistungsdichte, die langfristige Degradation und die häufig nicht geklärte Frage der kontinuierlichen Brennstoffzufuhr.

### 3.1.3 Begrifflichkeiten: Kohlenstoff, Koks, Ruß

Grundsätzlich kann man zwischen Kohlenstoff (*carbon*) und Koks (*coke*) unterscheiden. Für [Bar82] basiert die unterschiedliche Namensgebung auf den unterschiedlichen Ursprung: Kohlenstoff entsteht aus der CO-Disproportionierung, während Koks durch die Zersetzung oder Kondensation von Kohlenwasserstoffen auf Metallen entsteht. Dennoch vermittelt der gleiche Autor auch das Gefühl, dass der Begriff Koks umfassender ist als Kohlenstoff und sowohl kondensierte langkettige Kohlenwasserstoffe als auch Kohlenstoff wie Graphit bezeichnet, unabhängig von dessen Ursprung.

Dieser Eindruck wird durch andere Autoren bestätigt, wie zum Beispiel [Tri83]: Koks bezeichnet sowohl hochsiedende polyzyklische aromatische Komponenten, Teere, als auch Kohlenstoff, sei es den in der Gasphase gebildeten Kohlenstoff (*gas-phase carbon*) oder den auf einer katalytischen oder nicht katalytischen Oberfläche gebildeten Kohlenstoff (*surface carbon*). Abbildung 3.3 verdeutlicht diese Begriffe. Der in der Gasphase gebildete Kohlenstoff kann trotzdem auch auf einer Oberfläche in einem späteren Schritt kondensieren. Der Ursprung vom Kohlenstoff spielt aber keine Rolle in der Bezeichnung.

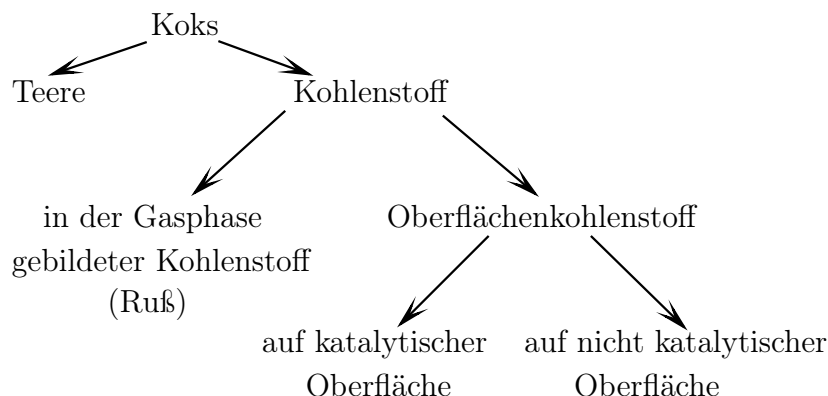


Abbildung 3.3: Unterschied zwischen den Begriffen Koks, Kohlenstoff und Ruß nach [Tri83]

[RN75] macht einen anderen Unterschied: Kohlenstoff wird aus  $\text{CO}$  oder  $\text{CH}_4$  durch die reversiblen Reaktionen (3.1)-(3.3) gebildet. Koks entsteht hingegen aus der irreversiblen Zersetzung der Kohlenwasserstoffe durch katalytische Wirkung oder, bei hohen Temperaturen, durch thermische Pyrolyse. Alkene bilden einen Zwischenschritt für die Bildung von Koks [RNSN02].

Am sinnvollsten ist eindeutig die Einteilung von [Tri83], nach welcher Abbildung 3.3 erstellt wurde. Abweichend von Abbildung 3.3 bezeichnet im Folgenden der Begriff Kohlenstoff stets Oberflächenkohlenstoff, falls nicht anders ausdrücklich vermerkt. Es ist dennoch anzumerken, dass unter Kohlenstoff auch Formen gemeint sind, die aus  $\text{CH}_x$ -Gruppen bestehen und nicht ausschließlich Kohlenstoffatome enthalten.

Ein weiterer oft genutzter Begriff ist Ruß (*soot*): Damit wird der während der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in der Gasphase gebildete Kohlenstoff bezeichnet. Ruß ist ein Zwischenprodukt der Verbrennung und tritt in Form von sphärischen Partikeln von 10 bis 300 nm auf, die aus kleinen, vom ursprünglichen Kohlenwasserstoff weitestgehend unabhängigen Kristallstrukturen bestehen. Die Partikel tendieren dazu, sich zu verketteten und Agglomerate zu bilden. In Großfeuerungen ist die Entstehung von Ruß erwünscht, da Ruß eine hohe Emissivität aufweist und somit die Wärmeabgabe der Flamme verbessert. Rußhaltige Flammen haben im Gegensatz zum bläulichen Leuchten der reinen Gasflammen eine gelbliche Farbe. Am Ende des Verbrennungsprozesses soll aber kein Ruß unverbrannt bleiben, da Ruß gesundheitsgefährdend ist [GW70, Gün74, Tri83].

## 3.2 Formen der Kohlenstoffablagerung

Kohlenstoff kann in verschiedenen Formen auftreten. In der Literatur wird deshalb immer wieder versucht, die verschiedenen Typen von Kohlenstoffablagerungen zu identifizieren und zu charakterisieren. Es herrscht aber keine Einigkeit, weder in der Nomenklatur noch

in der Benennung. Einige klassifizieren die Kohlenstoffausprägungen aufgrund ihrer unterschiedlichen mikroskopischen Struktur, andere aufgrund ihres unterschiedlichen äußeren Erscheinungsbildes, ihres Ursprungs oder ihrer Reaktivität. Nicht selten sind auch verschiedene Merkmale gemischt. Bestimmte Überlappungen lassen sich zwischen den Klassifizierungen finden.

### 3.2.1 Klassifizierung nach mikroskopischer Struktur [Bar82]

In Tabelle 3.1 werden die Kohlenstoffformen nach [Bar82] mit Angabe der Bildungstemperatur und der Peaktemperatur durch die Reaktion mit Wasserstoff gemäß Reaktion (3.3) aufgeführt. Sie unterscheiden sich in ihrem atomaren Aufbau, aber zum Teil auch in ihrer mikroskopischen Struktur. Fünf Formen sind insgesamt aufgelistet.  $C_\alpha$  besteht aus adsorbierten, vereinzelt Kohlenstoffatomen, die auf der Oberfläche des Katalysators zu finden sind.  $C_\beta$  und  $C_V$  bezeichnen amorphe Kohlenstoffstrukturen mit einer wenig ausgeprägten Kristallinität, jeweils als Filme und als Fäden.  $C_\gamma$  entspricht Nickelcarbid, einer Struktur, in welcher Nickel- und Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind. Schließlich bezeichnet  $C_C$  kristalline Filme oder Fäden, also graphitische Strukturen.

Die Klassifizierung von [Bar82] wird in mehreren anderen Publikationen verwendet und bedarf daher erhöhter Aufmerksamkeit. Da sie auch am genauesten ist, wird im Folgenden versucht, die in den anderen Klassifizierungen auftretenden Kohlenstoffformen auf die hier aufgelisteten zurückzuführen. Es ist zu beachten, dass der Unterschied zwischen  $C_\beta$  und  $C_V$  in [Bar82] nicht so deutlich ist, wie hier dargestellt.

[CLT92] präsentiert eine weitere Unterteilung der Form  $C_V$  und unterscheidet zwischen Fasern, Whiskern und Fäden. Fasern haben einen Durchmesser größer als  $10\ \mu\text{m}$  und entstehen aus Polymerpräkursoren. Whisker und Fäden haben kleinere Durchmesser unter  $1\ \mu\text{m}$ . Erstere entstehen aus der Pyrolyse der Kohlenwasserstoffe, also in der Abwesenheit eines Katalysators, während die anderen durch Katalyse erzeugt werden. So deutlich wie bei [CLT92] ist diese Unterteilung aber sonst nirgendwo zu finden, so dass die eben erklärten Begriffe bei anderen Autoren nicht zwingend auf unterschiedliche Durchmesser bzw. auf eine katalytische Wirkung hindeuten.

### 3.2.2 Klassifizierung nach mikroskopischer Struktur [Tri83]

[Tri83] unterscheidet die Kohlenstoffablagerungen auf einer katalytischen Oberfläche ebenfalls nach ihrer Mikrostruktur, allerdings mit leichten Abwandlungen:

- **laminares Graphit**, mit einer dem idealen Graphitkristall ähnlichen Struktur (siehe Anhang A). Die Basisfläche des Graphits ist parallel zur Ablagerungsfläche [DT75]. Diese Kategorie entspricht  $C_C$  in Form eines Films, auch wenn [Bar82] keine genauen Angaben zur Ausrichtung des graphitischen Films macht.

Tabelle 3.1: Strukturen, Bildungstemperaturen und Reaktivitäten der auf Nickel gebildeten Kohlenstoffformen nach [Bar82]

| Struktur  | Symbol     | Bildungs-<br>temperatur<br>in °C | Peaktemperatur<br>durch die Reaktion<br>mit Wasserstoff in °C |
|---|------------|----------------------------------|---|
| <b>Adsorbierter<br/>atomarer Kohlenstoff</b>                                | $C_\alpha$ | 200-400                          | 200   |
| <b>Amorpher Kohlenstoff</b><br>(polymerische Filme)                         | $C_\beta$  | 250-500                          | 400   |
| <b>Amorpher Kohlenstoff</b><br>(polymerische Fäden,<br>Fasern oder Whisker) | $C_V$      | 300-1000                         | 400-600   |
| <b>Nickelcarbid <math>Ni_3C</math></b>                                      | $C_\gamma$ | 150-250                          | 275   |
| <b>Graphit</b><br>(kristallin, Filme oder Fäden)                            | $C_C$      | >500                             | 550-850   |

- **nicht gerichteter oder polykristalliner Kohlenstoff**, gebildet aus mehreren Kristallen ohne besondere Orientierung zur Ablagerungsfläche. Abhängig vom Erscheinungsbild kann dieser nicht gerichtete Kohlenstoff den amorphen Strukturen  $C_\beta$  oder  $C_V$  zugeordnet werden.
- **faserförmiger Kohlenstoff**. Je nach mikroskopischer Struktur handelt es sich um  $C_V$ , im amorphen Fall, oder  $C_C$ , im graphitischen Fall.

### 3.2.3 Klassifizierung nach äußerem Erscheinungsbild [RN83]

In Tabelle 3.2 wird eine ebenfalls häufig zitierte Klassifizierung vorgestellt, die eher das äußere Erscheinungsbild des Kohlenstoffs berücksichtigt. Es wird zwischen drei Arten der Kohlenstoffablagerung unterschieden: Whisker, verkapselnde Filme und pyrolytischer Kohlenstoff. Das übliche Produkt unter den Bedingungen der Wasserdampfreformierung sind Whisker.

Whisker können durch ihre äußere Form den Kategorien  $C_V$  oder  $C_C$  zugeordnet werden. Verkapselnde Filme, wahrscheinlich  $C_\beta$ , bestehen aus einem linearen Polymer mit  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Anthrazen und andere aromatische Stoffe werden aber auch beobachtet, was zur Schlussfolgerung führt, dass die Polymeren mit der Zeit in Aromaten umgewandelt werden können. Es ist bei weitem schwieriger, den pyrolytischen Kohlenstoff einer bereits vorhandenen Kategorie zuzuordnen. Er scheint weniger durch seinen Aspekt oder seine Struktur als durch seinen Ursprung, die Pyrolyse, charakterisiert zu sein. Daher kann er zu allen Formen nach [Bar82] führen.

### 3.2.4 Klassifizierung nach Reaktivität [FCCO98, BM95]

[FCCO98] und [BM95] unterscheiden drei verschiedene Typen von Kohlenstoff nach ihrer Reaktivität mit Sauerstoff, wie in der späteren Abbildung 3.10 zu sehen ist: Typ I zeigt ein Reaktionspeak mit Sauerstoff bei 870 K, Typ II bei 920 K und Typ III über 1000 K. Die Temperaturangaben sollten nicht als absolut betrachtet werden. Wie in [FCO00] gezeigt wird, verschieben sich die Grenzen für den gleichen Typ zu höheren Oxidationstemperaturen, zum Beispiel wenn die Ablagerungstemperatur erhöht wird.

Da in [Bar82] nur Angaben zur Reaktivität mit Wasserstoff gemacht werden, kann nicht eindeutig festgestellt werden, ob es Ähnlichkeiten oder Überlappungen zwischen den zwei Klassifizierungen gibt. Jedoch bemerkt [FCCO98], dass Typ II dem Typ I nach einem Alterungsprozess entspricht. Die hohen Temperaturen weisen darauf hin, dass es sich beim Typ II um Flocken, veraltete zusammengewachsene Fäden, handeln könnte, während Typ I Fäden  $C_V$  oder  $C_C$  entsprechen könnte. Diese Vermutung wird dadurch bestätigt, dass sich bei den Versuchen von [FCCO98] mehr Kohlenstoff abgelagert, als Nickel vorhanden ist. Typ III ist oberflächiger Graphit  $C_C$ .

Tabelle 3.2: Durch die Reformierung von Kohlenwasserstoffen gebildete Kohlenstoffformen und deren Bildungsmechanismen, Bildungstemperaturen und Auswirkungen [RN83, RNSN02]

| Form                | Whisker   | Verkapselnder Film ( <i>gum</i> )  | Pyrolytischer Kohlenstoff  |
|---------------------|---|--|--|
| Bildung             | Diffusion von C durch den Nickelkristall, Keimbildung und Whisker-Wachstum mit Nickelpartikel an der Spitze                               | langsame Polymerisation der $C_nH_m$ -Radikale auf der Nickeloberfläche zu verkapselnden Filmen                              | thermisches Cracken von Kohlenwasserstoffen, Bildung von Ethen, Ablagerung von C-Präkursoren auf dem Katalysator             |
| Auswirkungen        | keine Deaktivierung des Katalysators, aber Zerstörung der Katalysatorstruktur und erhöhter Druckverlust                                   | progressive Deaktivierung  | Verkapselung der Nickelpartikel, Deaktivierung und Druckverlustserhöhung   |
| Bildungstemperatur  | $> 450\text{ }^\circ\text{C}$   | $< 500\text{ }^\circ\text{C}$  | $> 600\text{ }^\circ\text{C}$  |
| Kritische Parameter | hohe Temperaturen, niedriges S/C-Verhältnis, keine erhöhte Wasserdampfadsorption, niedrige Aktivität, aromatische Komponenten im Brenngas | niedrige Temperaturen, niedriges S/C-Verhältnis, aromatische Komponenten und Alkene im Brenngas, niedriger Wasserstoffgehalt | hohe Temperaturen, hoher Druck, lange Verweilzeiten, niedriges S/C-Verhältnis, Azidität des Katalysators, Alkene im Brenngas |

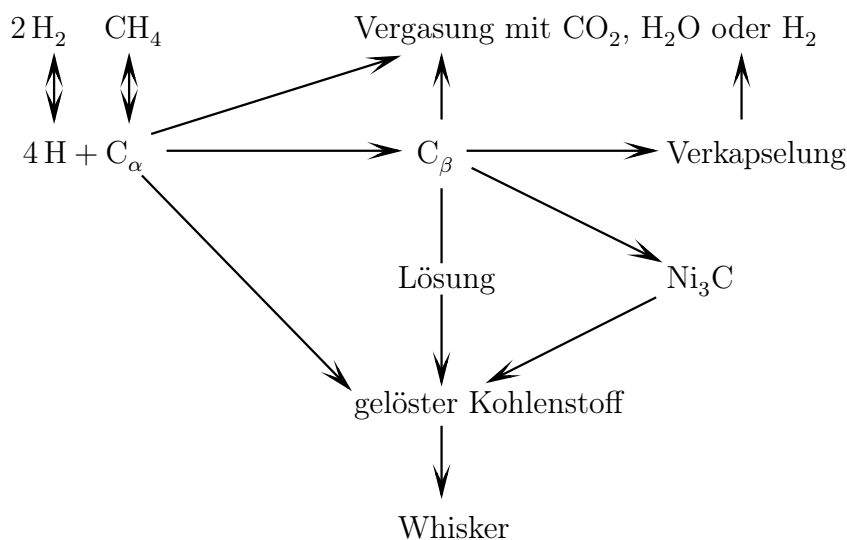


Abbildung 3.4: Mechanismen der Kohlenstoffablagerung nach [Tri97]

## 3.3 Mechanismen der Kohlenstoffablagerung

### 3.3.1 Reaktionspfade

Es gibt verschiedene Ansätze, die die Bildung, Vergasung und Umwandlung von Kohlenstoff auf metallischen Oberflächen beschreiben, wie zum Beispiel in [Bar82]. Hier wird auf das kompakte Modell von [Tri97] eingegangen, das in Abbildung 3.4 zu finden ist. Reaktionen in der Gasphase werden nicht berücksichtigt. Kohlenwasserstoffe aus der Gasphase adsorbieren an der Katalysatoroberfläche oder bilden nach mehreren Reaktionsschritten Zwischenprodukte, die an der Oberfläche adsorbieren. Die adsorbierten Moleküle reagieren dann zu atomarem Kohlenstoff  $C_\alpha$ . In [ATB<sup>+</sup>98] wird beispielsweise erklärt, wie die dissoziative Chemisorption von Methan zur Ablagerung von  $CH_3$  und  $H$  auf der Katalysatoroberfläche führt. Bei ausreichenden Temperaturen wird  $CH_3$  weiter dehydriert.

Die Reaktionspfade zeigen deutlich, dass sich die abgelagerte Kohlenstoffmenge aus dem Gleichgewicht zwischen Kohlenstoffbildung und Kohlenstoffvergasung ergibt. Es ist auffallend, dass die Kohlenstoffablagerung dem Reformierungsprozess inhärent ist. Der Präkursor ist in beiden Fällen  $C_\alpha$ , zumindest wenn es um katalytischen Kohlenstoff geht. Ob es letztendlich zur Kohlenstoffablagerung kommt, hängt von der Kinetik der Reaktionen von  $C_\alpha$  und  $C_\beta$  ab. Dies heißt unter anderem, dass es für die Kohlenstoffverminderung zwei Wege gibt: Entweder muss tatsächlich die Kohlenstoffablagerung unterdrückt werden, oder die Kohlenstoffvergasung muss verstärkt werden.

Die Bildungsmechanismen, die zu Kohlenstoff führen, sind identisch, egal ob der Ausgangsstoff Kohlenmonoxid oder ein Kohlenwasserstoff ist. Daher ist die Unterscheidung zwischen Koks und Kohlenstoff, so wie in [Bar82], nicht gerechtfertigt.

Wie aus den dargestellten Mechanismen oder auch aus den Peaktemperaturen bei der Entfernung mit Wasserstoff in Tabelle 3.1 ersichtlich, können  $C_\beta$ ,  $C_V$ ,  $C_\gamma$  und  $C_C$  als weniger reaktive Formen bezeichnet werden.  $C_\alpha$  hingegen kann einfach entfernt werden. Der adsorbierte atomare Kohlenstoff  $C_\alpha$  kann als Präkursor für alle anderen Formen betrachtet werden:  $C_\alpha$  wird zum Beispiel zu  $C_\beta$  bei Temperaturen höher als 325 °C umgewandelt, aus  $C_\beta$  kann sich wiederum  $C_C$  bei noch höheren Temperaturen bilden. Allgemein kann bei hohen Temperaturen amorpher Kohlenstoff zu graphitischem Kohlenstoff umgewandelt werden und seine Film- oder Filamentstruktur behalten [Bar82]. Die Reaktivität der Ablagerungen nimmt also ab, je geordneter die Ablagerung ist [Tri83]. Damit hat Graphit die geringste Reaktivität und kann am schlechtesten entfernt werden.

Diese Beobachtungen ermöglichen schon erste Schlussfolgerungen über die Kohlenstoffstruktur je nach Gasgemisch. Für ein  $H_2/CO$ -Gasgemisch ist die umgekehrte Vergasung (3.2) die ausschlaggebende kohlenstoffbildende Reaktion. Nach dem Prinzip von Le Chatelier ist diese exotherme Reaktion bei hohen Drücken und niedrigen Temperaturen begünstigt. Daher ist die Bildung von amorphem Kohlenstoff wahrscheinlich, der sich bevorzugt bei niedrigen Temperaturen bildet. Das Gegenteil gilt für ein  $H_2O/CH_4$ -Gemisch: Es werden eher graphitische Strukturen erwartet.

### 3.3.2 Kinetik der Kohlenstoffablagerung

[RN75] beobachtet, dass die Kohlenstoffablagerungsrate aus Kohlenwasserstoffen mit der Zeit ansteigt, bis sie einen konstanten Wert erreicht, wie in Abbildung 3.5 zu sehen ist. [Bar82] verzeichnet das gleiche Verhalten für die CO-Disproportionierung. Vereinfachend lässt sich also die abgelagerte Kohlenstoffmenge  $m_C$  wie folgt beschreiben [RNSN02]:

$$\begin{aligned} m_C &= 0 && \text{für } t < t_0 \\ &= k_C \cdot (t - t_0) && \text{für } t \geq t_0 \end{aligned} \quad (3.7)$$

Die konstante Kohlenstoffablagerungsrate  $k_C$  wird immer noch aufrechterhalten, wenn bereits 15 Massen% des Katalysators aus Kohlenstoff besteht. [RN83] führt diese Beobachtungen direkt auf die Bildung von Whiskern zurück. Die Bildung des filamentartigen Kohlenstoffs erfolgt nämlich durch mehrere Schritte, die in Anhang B vorgestellt werden und die die beobachtete Latenzzeit  $t_0$  erklären könnten: Es dauert eine gewisse Zeit, bis das Nickelpartikel mit Kohlenstoffatomen gesättigt ist, bis die ersten Kohlenstoffatome abgeschieden werden und das Partikel anheben [Bar82]. Erst danach wird die konstante Ablagerungsrate  $k_C$  erreicht. Wie man Abbildung 3.5 entnehmen kann, kann die Latenzzeit mehrere Stunden betragen. Unklar bleibt, warum gelöster Kohlenstoff erst nach der Sättigung des Nickelpartikels zur gemessenen Gewichtszunahme beitragen sollte.

Wenn die dem Kohlenwasserstoff hinzugefügte Wasserdampfmenge verringert wird, steigt die Kohlenstoffablagerungsrate  $k_C$ , während die Latenzzeit  $t_0$  abnimmt. [RN83]



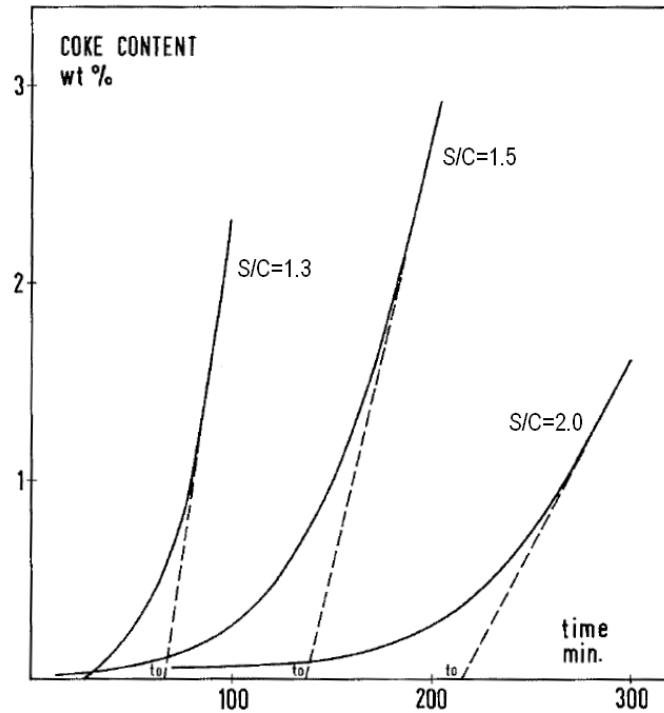


Abbildung 3.5: Aus n-Heptan abgelagerte Kohlenstoffmenge über die Zeit in einem Katalysator mit 25 Massen% Nickel bei 500 °C für verschiedene S/C-Verhältnisse [RN75]

beobachtet einen logarithmischen Zusammenhang zwischen Ablagerungsrate, Latenzzeit und Wasserdampfmenge. Die Konstante  $k_C$  erfährt weiterhin ein Maximum zwischen 500 und 650 °C, während die Latenzzeit mit steigender Temperatur stetig abnimmt. Die Ablagerungsrate und die Latenzzeit werden durch die Vorbereitungsmethode, die Kalzinierungstemperatur und die Aktivierungsprozedur des Katalysators beeinflusst.

[BNV94] beobachtet weiterhin einen linearen Zusammenhang zwischen Kohlenstoffablagerungsrate und Methanpartialdruck bei Temperaturen zwischen 825 und 950 °C:

$$\begin{aligned} \frac{dm_C}{dt} &= 0 && \text{für } p_{\text{CH}_4} < p_{\text{CH}_4}^* \\ &= \gamma_C \cdot (p_{\text{CH}_4} - p_{\text{CH}_4}^*) && \text{für } p_{\text{CH}_4} \geq p_{\text{CH}_4}^* \end{aligned} \quad (3.8)$$

$\gamma_C$  und  $p_{\text{CH}_4}^*$  sind zwei Konstanten.  $p_{\text{CH}_4}^*$  steigt mit steigender Stromstärke, während  $\gamma_C$  sinkt.

Kinetische Daten für die Bildung von Kohlenstoff aus Kohlenwasserstoffen auf Nickeloberflächen von 350 bis 600 °C können ebenfalls in [Bar82] gefunden werden. Die Pyrolyse von Kohlenwasserstoffen ist meistens nullter Ordnung gegenüber Kohlenwasserstoff und Wasserstoff. Bei Temperaturen über 650 °C könnte die Reaktionsordnung aber durchaus 1 oder 2 betragen. Die Bildungsrate des Kohlenstoffs aus der Boudouard-Reaktion scheint auch nullter oder erster Ordnung gegenüber CO zu sein. Aktivierungsenergien betragen

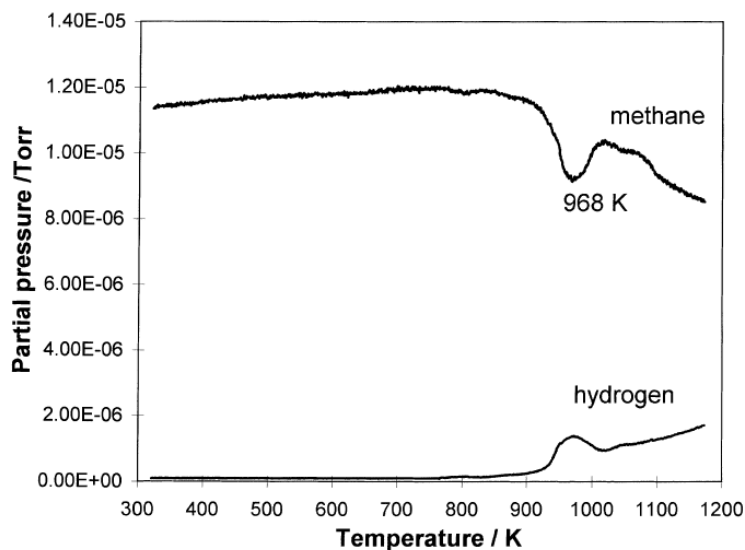


Abbildung 3.6: Gemessene Methan- und Wasserstoffkonzentrationen während der temperaturprogrammierten Ablagerung von trockenem Methan auf einer Ni/YSZ-Anode [FCCO98]

zwischen 90 und 130 kJ/mol.

Bei niedrigen Temperaturen ist die Kohlenstoffdiffusion durch die Nickelpartikel der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei höheren Temperaturen werden Oberflächenreaktionen, zum Beispiel die Dissoziation des stabilen Methanmoleküls [RNSN02], zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt [Tri83]. Somit ist das bereits erwähnte Maximum der Ablagerungsrate mit der Temperatur zu erklären: Wenn Kohlenstoff an der Oberfläche bleibt, bildet sich nämlich ein verkapselnder Film, der weitere Ablagerungen verhindert.

Ein weiterer Hinweis für die Abhängigkeit der Ablagerungsrate von der Temperatur wird durch die als TPD (*temperature programmed deposition*) bekannte Dissoziation des Methans gegeben. Für die Durchführung einer TPD wird die zu untersuchende Probe mit einem kohlenstoffhaltigen Gas umspült und ihre Temperatur kontrolliert erhöht. Das Ergebnis der Messung ist der Verlauf der Gaszusammensetzung als Funktion der Temperatur. Bei der Verwendung von Methan lässt die Messung von Wasserstoff auf Methanpyrolyse und Kohlenstoffablagerung schließen. Die temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) ist verwandt mit der TPD: In diesem Fall wird eine Probe, die unter dem Verdacht steht, Kohlenstoff zu enthalten, unter einer sauerstoffreichen Atmosphäre langsam erhitzt. Das Vorhandensein von Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid am Ausgang der Messzelle beweist die Anwesenheit von Kohlenstoff. Wie in Abbildung 3.6 zu sehen ist, beobachtet [FCCO98] ein Maximum in der Dissoziationsrate bei 700 °C. Ein ähnliches Experiment wird von [BM95] mit Ni/YSZ-Pulver durchgeführt.

Im Allgemeinen sind aber kinetische Daten für die Bildung von Kohlenstoff eher selten zu finden. Es liegen stattdessen eine unheimliche Fülle an Daten für die Reformierung von

Kohlenwasserstoffen vor, auf die hier kurz eingegangen wird, weil sich Kohlenstoffbildung und Dampfreformierung einige Reaktionsschritte teilen.

In [RN83] werden ab Seite 50 Ergebnisse kinetischer Untersuchungen für die Wasserdampfreformierung vorgestellt. Die Reaktion ist immer erster Ordnung gegenüber Methan. Methanadsorption wird daher meist als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angesehen [CDP<sup>+</sup>97]. Die Reaktionsordnungen gegenüber Wasserdampf, die Aktivierungsenergien und andere Konstanten variieren so stark, dass die aufgeführten Gleichungen nur für einen beschränkten Temperatur- und Druckbereich gelten. Bei diesen kinetischen Untersuchungen wird meistens davon ausgegangen, dass die Shift-Reaktion im Gleichgewicht ist.

[RN75] in Kapitel 5, [RNSN02], [XF89] und [LZH90] führen auch verschiedene Gleichungen für die Kinetik der Methanreformierung auf, unter anderem speziell für Brennstoffzellenanwendungen. [AR94], [DPS00], [BZTN00] und [AF00] behandeln ausschließlich den Fall einer Nickel-Cermet-Anode unter SOFC-Betriebsbedingungen. Die meisten Autoren gehen für die Methanreformierung von einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus aus, der die konkurrierende Adsorption zwischen Wasserdampf und Methan beschreibt.

[HGZ<sup>+</sup>05] untersucht ebenfalls experimentell und theoretisch die Kinetik der Reformierung auf einer porösen Ni/YSZ-Anode. Das benutzte Modell berücksichtigt den Durchfluss, den konvektiven und diffusiven Stofftransport durch poröse Medien. Es werden sowohl die Wasserdampfreformierung als auch die trockene Reformierung untersucht. Das aufgestellte Modell dient [JD06] als Ausgangspunkt für CFD-Simulationen von SOFCs mit interner direkter Reformierung. Eine ähnliche Simulation mit Vorhersage der Kohlenstoffablagerung kann auch in [KBPO07] gefunden werden.

## 3.4 Einflussparameter der Kohlenstoffablagerung

Es wurde bereits mehrmals angedeutet, dass die Bildung von Kohlenstoff von vielen Betriebsparametern beeinflusst wird. In diesem Abschnitt werden alle bekannten Einflussparameter aufgelistet und deren Auswirkung beschrieben.

### 3.4.1 Temperatur

Die Temperatur hat einen entscheidenden Einfluss auf die Kohlenstoffablagerung. Es gibt aber keine Einigkeit über den Temperaturbereich, in welchem die Kohlenstoffbildung bevorzugt auftritt: Manchmal werden hohe Temperaturen als gefährlich betrachtet, manchmal mittlere oder niedrige. Eine mögliche Erklärung für diese widersprüchlichen Beobachtungen ist natürlich die Tatsache, dass es unter den drei Reaktionen, die zur Kohlenstoffbildung führen, sowohl exotherme als auch endotherme Reaktionen gibt, und dass der gefährliche Temperaturbereich somit stark von der Gaszusammensetzung abhängig ist.

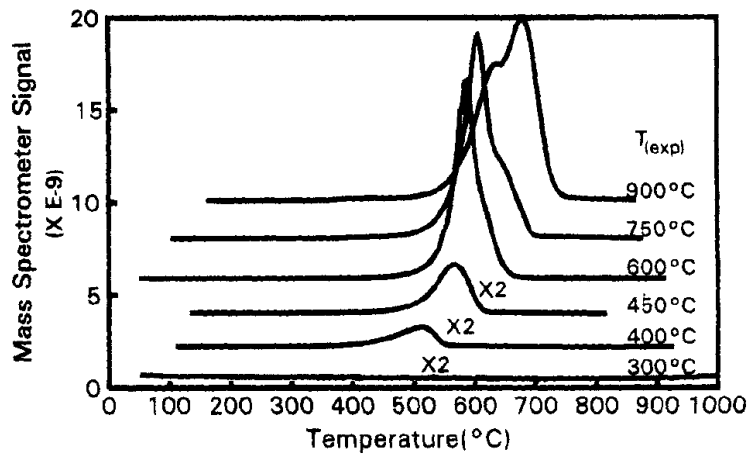


Abbildung 3.7: Mit einem Massenspektrometer aufgenommene Kohlendioxidkonzentration während der temperaturprogrammierten Oxidation einer Ni/YSZ-Anode nach dem Betrieb mit 5% Methan in Helium bei verschiedenen Ablagerungstemperaturen  $T_{(exp)}$  [BM95]

Bei Methan sind hohe Temperaturen bezüglich Kohlenstoffablagerung eher von Nachteil. Dass dies nicht für alle Brennstoffe gilt, zeigt [SK02]: Die abgelagerte Kohlenstoffmenge wird im Falle von Methanol und Ethanol mit steigender Temperatur immer geringer, während der umgekehrte Trend für Alkane beobachtet wird.

Die Temperatur beeinflusst grundsätzlich thermodynamisch die Möglichkeit der Bildung von Kohlenstoff (siehe Kapitel 4), aber auch die Form der Ablagerung (siehe Abschnitt 3.2) und somit die verursachten Schäden (Tabelle 3.2) und die Regenerationsmethoden (Tabelle 3.1).

Für eine Methanmischung gilt allgemein, dass die abgelagerte Kohlenstoffmenge und die Temperatur des Maximums des Kohlendioxidpeaks durch TPO mit steigender Ablagerungstemperatur steigen [FCCO98, BM95]. Wie in Abbildung 3.7 anschaulich dargestellt ist der abgelagerte Kohlenstoff bei höheren Ablagerungstemperaturen stärker gebunden. Schon in Tabelle 3.1 war zu erkennen, dass die Reaktivität des Kohlenstoffs mit steigender Ablagerungstemperatur sinkt. [LB03] bemerkt, dass eine Brennstoffzelle mit einem Methangasgemisch länger bei Leerlauf betrieben werden kann, bevor die Spannung zusammenbricht, wenn die Betriebstemperatur niedrig ist.

Durch REM-Analyse, XRD-Versuche und TPO kommt [HH07a] zu den gleichen Schlussfolgerungen, stellt aber fest, dass mit steigender Temperatur weniger Kohlenstofffilamente auf Ni/YSZ-Pellets gebildet werden. Bei Temperaturen über 873 K löst sich Kohlenstoff in den Nickelpartikeln und führt zu einer Vergrößerung der Partikel.

Die Auswirkungen der Temperatur werden auch von anderen Faktoren beeinflusst. [KGM<sup>+</sup>06] untersucht Ni/YSZ- und Ni/ScSZ-Anoden beim Betrieb mit leicht befeuchtetem Methan. Er beobachtet, dass die Kohlenstoffablagerung bei  $i = 0,5 \text{ A/cm}^2$  im Falle

von Ni/YSZ mit der Temperatur zwischen 800 und 1000 °C zunimmt, während sie unter den gleichen Bedingungen mit Ni/ScSZ mit der Temperatur abnimmt. Dieser Unterschied wird durch eine stärkere Interaktion des Nickels mit ScSZ erklärt, die eine lokale erhöhte Wasserdampfadsorption verursacht. [GWO<sup>+</sup>04] beobachtet mit Ni/ScSZ-Anoden ebenfalls eine Abnahme der Kohlenstoffablagerungen zwischen 800 und 900 °C.

### 3.4.2 Gaszusammensetzung

Auch wenn die Mechanismen und die Formen der Kohlenstoffablagerungen unabhängig vom ursprünglichen kohlenstoffhaltigen Molekül sind, hat die Gaszusammensetzung einen bedeutenden Einfluss auf die Menge der Ablagerungen und die Latenzzeit. Dies ist selbstverständlich, wenn man an die Mechanismen der Abbildung 3.4 zurückdenkt: Die gebildete Menge an Kohlenstoff ergibt sich aus einem Gleichgewicht zwischen Ablagerung und Vergasung. Die Anwesenheit von Wasserdampf oder Wasserstoff sorgt dafür, dass die Verweilzeit von adsorbiertem Kohlenstoff  $C_\alpha$  auf der Partikeloberfläche zu kurz ist, um diesen Präkursor in andere stabilere Formen umzuwandeln. Es ist daher wichtig, dass die verwendeten Katalysatoren die Adsorption von Wasserdampf und Wasserstoff bevorzugen [Bar82].

Die bekannteste Möglichkeit, um Kohlenstoffablagerung zu verhindern oder zu vermindern, besteht darin, dem kohlenstoffhaltigen Gas eine gewisse Menge an Wasserdampf hinzuzufügen. Ein sehr wichtiger Parameter ist somit das S/C-Verhältnis (S/C bedeutet *steam-to-carbon*), das allgemein als molares Verhältnis der Wasserdampfmenge zur Kohlenstoffmenge definiert ist:

$$S/C = \frac{\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}}{x \cdot \dot{n}_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}} \quad (3.9)$$

mit dem Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{\text{H}_2\text{O}}$  des Wasserdampfs und dem Stoffmengenstrom  $\dot{n}_{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z}$  der kohlenstoffhaltigen Komponente der allgemeinen Form  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ .

In Abbildung 3.5 wurde bereits gezeigt, welchen Einfluss die Zugabe von Wasserdampf auf die abgelagerte Kohlenstoffmenge haben kann. Diese Wasserdampfzugabe ist heute noch die bevorzugte Methode bei der Reformierung von Kohlenwasserstoffen. In diesem Prozess wird Wasserdampf aber auch tatsächlich gebraucht, da das Zielprodukt Synthesegas aus CO und H<sub>2</sub> besteht. Auch wenn die Effekte dieser Maßnahme sehr deutlich sind, ist sie für Brennstoffzellen nicht ideal, da die Zugabe von Wasserdampf auf der Anodenseite gleichzeitig zu einer Verminderung der Nernstschen Spannung und somit der Betriebsspannung führt [FCCO98].

Selbst die Zugabe einer geringen Menge an Wasserdampf reicht jedoch aus, um die Kohlenstoffablagerung deutlich zu reduzieren: Ein S/C-Verhältnis von 1/19,3 führt bei [FCCO98] zu einer 20%igen Reduktion der abgelagerten Kohlenstoffmenge auf der Brennstoffzellenanode. Im Vergleich zu trockenem Methan wird eine neue, weniger reaktive Form

von Kohlenstoff beobachtet. Je höher der Wasserdampfanteil, desto reaktiver sind die gebildeten Kohlenstoffformen [FO00]. [ARH08] beobachtet noch genauer, dass die Zugabe von Wasserdampf im Brenngas zu einer Kohlenstoffform führt, deren Reaktivität sich einstuft zwischen der Reaktivität einer unter Last und einer bei Leerlauf mit trockenem Methan erhaltenen Kohlenstoffform.

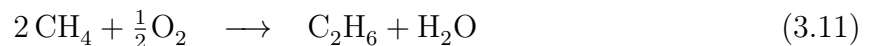
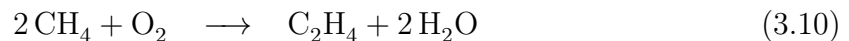
Es ist vor allem die Wirkung der Beimischung von Wasserdampf, die untersucht wurde. Über den Einfluss anderer Gase ist außer den theoretischen Grenzen, die in Kapitel 4 behandelt werden, wenig bekannt. Nur [ATB<sup>+</sup>98] macht eine interessante Bemerkung: Mit reinem Kohlenmonoxid wird verkapselnder Kohlenstoff beobachtet, während Filamente mit einer Mischung aus CO und H<sub>2</sub> nachgewiesen werden können. Wasserstoff scheint also für die Bildung von Filamenten aus Kohlenmonoxid unentbehrlich zu sein. [NCARH08] bemerkt ebenfalls, dass sich mit Methan ohne Wasserstoff der Kohlenstoff in die Nickelpartikel löst, während Fäden bei der Zugabe von Wasserstoff gebildet werden. Das Verhältnis von Wasserstoff zu Methan wird zwischen 0 und 1,5 variiert. Die Zugabe von Wasserstoff führt wie erwartet zu einer Abnahme der abgelagerten Kohlenstoffmenge. Die Anwesenheit von Wasserstoff kann auch die Kinetik der Boudouard-Reaktion signifikant beeinflussen, wie durch [Bar82] erwähnt. Dies zeigt, dass die Untersuchung von separaten Gaskomponenten wenige Rückschlüsse auf Mischungen ermöglicht.

Die Anwesenheit von höheren Kohlenwasserstoffen wie Teere, auch in geringen Mengen, muss unbedingt berücksichtigt werden [SHPH<sup>+</sup>05]. [Tri97] bemerkt nämlich eine erhöhte Gefahr für Kohlenstoffbildung, sei es in der Gasphase oder auf einer katalytischen Oberfläche, je weniger die Kohlenwasserstoffe gesättigt sind, je schwerer die Moleküle sind und je aromatischer. Der Sättigungsgrad der Kohlenwasserstoffe wird auch von [RN83] und [RNSN02] als kritisch gesehen. Das heißt, dass die höchsten Ablagerungsraten mit den Alkinen (H-C≡C-H-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-H, Ethin oder Acetylen: n=0) gemessen werden, gefolgt von den Alkenen (C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>, Ethen oder Ethylen: n=2) und den Alkanen (C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, Methan: n=1). Es ist hier zu betonen, dass das Methan-Molekül allgemein als sehr stabil gilt, da die C-H-Bindung eine Energie von 439 kJ/mol besitzt [RNSN02]. [Bar82] warnt auch vor der Gefahr der Aromaten: Ablagerungsraten für Benzol und Toluol, zwei aromatische Komponenten, sind um Größenordnungen höher als für Kohlenmonoxid. [CSFM01] notiert auch eine erhöhte Tendenz zur Kohlenstoffbildung, wenn die Anzahl der aromatischen Ringe bei den Teeren steigt.

Die allgemeinen Aussagen von [Tri97] können aber nur als Richtwerte gelten und nicht für allgemein gültig gehalten werden. Unter den n-Alkanen scheint es zum Beispiel eine kritische Zahl zu geben, bei der Kohlenstoffablagerung bevorzugt auftritt: n-Butan (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>) und n-Dekan (C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>) weisen eine geringere Ablagerung auf als n-Hexan (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) und n-Heptan (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>) [RN75].

### 3.4.3 Stromdichte

Kohlenstoffablagerung tritt verstärkt unter Leerlaufbedingungen auf: [LB03] beobachtet einen rapiden Zellenzusammenbruch nach 10 Minuten Betrieb bei Leerlauf mit bei Raumtemperatur befeuchtetem Methan bei 800 °C. [AMI<sup>+</sup>08] stellt anhand von einfachen gravimetrischen Messungen fest, dass weniger Kohlenstoff mit steigender Stromdichte abgelagert wird. [FCCO98] macht den steigenden Sauerstoffstrom bei höheren Stromdichten für eine verstärkte Methanoxidation und eine verringerte Kohlenstoffablagerung verantwortlich. Die am Anodenausgang gemessenen Wasserstoff-, Kohlenmonoxid-, Ethan- und Ethenkonzentrationen steigen mit steigender Stromdichte. Der Anstieg der Wasserstoff- und Kohlenmonoxidkonzentration weist darauf hin, dass ein Teil des Methans partiell oxidiert wird. *Oxidative coupling* findet auch statt, da Ethan und Ethen gemessen werden:



Verschiedene Mechanismen kommen aber eigentlich in Frage, um die Verminderung der Kohlenstoffbildung mit steigender Stromdichte zu erklären: Wie von [FCCO98] behauptet, kann die erhöhte direkte Oxidation der Kohlenwasserstoffe entscheidend sein. Die Oxidation des bereits abgelagerten Kohlenstoffs oder die Oxidation von Wasserstoff und die anschließende Erhöhung des lokalen Wasserdampfpartialdrucks wären aber auch mögliche Erklärungen.

[ARH08] formuliert den Einfluss der Stromdichte präziser: Mit steigender Stromdichte wird weniger Kohlenstoff gebildet, aber die Natur dieses Kohlenstoffs bleibt identisch. Es gibt jedoch viele Unterschiede zwischen dem Betrieb mit Methan bei Leerlauf und unter Last: Der Kohlenstoff, der unter Last gebildet wird, enthält H, während der Kohlenstoff unter Leerlauf vollkommen dehydriert ist, siehe Abbildung 3.8. Der Wasserstoff unter Last ist vor allem bei den sehr reaktiven Formen vorhanden. Der unter Leerlauf gebildete Kohlenstoff ist weniger reaktiv und die abgelagerte Menge ist um Größenordnungen höher als unter Last, selbst wenn die Stromdichte nur 1 mA/cm<sup>2</sup> beträgt. Der Betrieb unter Strom verlangsamt die Dehydrierung der adsorbierten CH<sub>x</sub>-Formen. Der hydrierte Kohlenstoff diffundiert nicht durch die Nickelpartikel, sondern bleibt sichtbar an der Oberfläche und bildet Agglomerate. Bei Leerlauf führt die Kohlenstoffablagerung zu einem Aufblähen der Nickelpartikel und zu einer niedrigeren Porosität.

Wenn eine hohe Stromdichte vorhanden ist, können Kohlenstoffablagerungen offensichtlich vermieden werden. [LZLB05] untersucht Ni/YSZ-anodengestützte Zellen mit bei Raumtemperatur befeuchtetem Methan und findet bei jeder Temperatur eine minimale Stromdichte, bei welcher die Zelle über längere Zeit ohne Degradation betrieben werden kann. Diese minimale Stromdichte steigt mit steigender Betriebstemperatur, weil das Cracken von Methan über 700 °C bedeutend wird. Die Nutzung der Stromdichte als Schutz

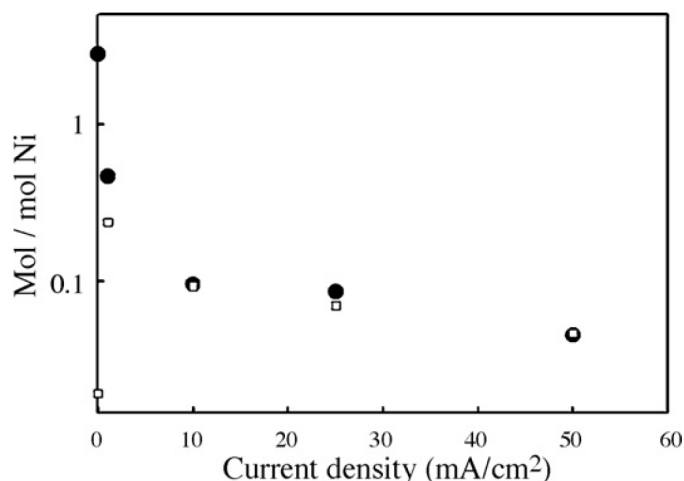


Abbildung 3.8: Einfluss der Stromdichte auf die Menge an C (dunkle Kreise) und H (helle Quadrate), die sich auf einer Ni/YSZ-Anode bilden, nachdem die Brennstoffzelle 6 Stunden lang bei 1073 K mit Methan betrieben wird [ARH08]

gegen die Kohlenstoffablagerung ist allerdings nur bedingt geeignet [ARH08], da sich die Verteilung der Stromdichte über die Zellenlänge ändert und oftmals nicht genau bekannt ist, siehe zur Erinnerung Abbildung 2.7.

An dieser Stelle muss noch angemerkt werden, dass Leerlauf nur für SOFCs ein gefährlicher Bereich ist, die Sauerstoffionen als Ladungsträger haben. Es existiert auch eine andere weniger verbreitete Art von keramischen Brennstoffzellen, deren Elektrolyt für  $H^+$ -Ionen durchlässig ist. In diesem Fall sind hohe Stromdichten problematisch, da immer mehr Wasserstoff entzogen wird, ohne dass dafür Wasserdampf auf der Anodenseite anfällt. Der Fall dieser  $H^+$ -leitenden SOFCs wird theoretisch in [SAP<sup>+</sup>05] für Methan untersucht, in [ALP<sup>+</sup>05] für Methanol, in [ALP06] für Biogas.

### 3.4.4 Katalysator

Nickel kann durch die Zugabe von Additiven vor Kohlenstoffablagerungen geschützt werden. Additive können die Kohlenstoffablagerungsrate durch drei Mechanismen vermindern: Erhöhung der Wasserdampfadsorption, Erhöhung der Vergasungsrate durch  $H_2$  oder Verminderung der Löslichkeit von Kohlenstoff im Metall [Bar82]. Man unterscheidet zwischen fünf Gruppen von Additiven: Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Übergangsmetalle, Metalle und Lanthanoide.

Die Basizität des Additivs hat häufig eine besondere Bedeutung. Die Basizität oder Azidität eines Materials ist nach Brønsted-Lowry ein Maß für die Fähigkeit einer chemischen Verbindung, Protonen aufzunehmen bzw. abzugeben [Atk96]. Nach der allgemeineren Definition von Lewis ist eine Säure ein Molekül, die ein Elektronenpaar aufnehmen kann. Eine grobe Abschätzung des basischen bzw. azidischen Charakters einer Verbindung kann



anhand des Periodensystems erfolgen: Innerhalb einer Periode nimmt der saure Charakter zu, während die Basizität innerhalb einer Gruppe mit steigender Ordnungszahl steigt. Für ein Element steigt die Azidität mit steigender Oxidationszahl. Die Basizität ist ebenfalls für den Katalysatorträger von hoher Relevanz, wie später noch gezeigt.

#### 3.4.4.1 Alkalimetalle: K, Li

Alkalimetalle, insbesondere Kalium und Lithium, fördern die Adsorption von Wasserdampf und beschleunigen daher die Vergasung des Kohlenstoffs nach der umgekehrten Reaktion (3.2). Sie neutralisieren zusätzlich die azidischen Plätze auf dem Trägermaterial, die für das Cracken der Kohlenwasserstoffe auch aktiv sind. Logischerweise haben Alkalimetalle demnach keinerlei Effekte in der Abwesenheit von Wasserdampf [RN75, Bar82, CCO97].

#### 3.4.4.2 Erdalkalimetalle: Mg, Ca, Sr

[TKY<sup>+</sup>02] untersucht den Einfluss der Zugabe der Erdalkalimetalle Mg, Ca und Sr in verschiedenen geringen Mengen auf die Kohlenstoffablagerung in Ni/YSZ-Anoden. Wahrscheinlich wegen ihrer hohen Basizität führen Ca und Sr zu einer Reduktion der Ablagerungen, Mg zu einer Zunahme. Nur Ca zeigt gleichzeitig eine hohe Reformierungsaktivität. Die elektrochemische Aktivität ist aber leicht beeinträchtigt.

#### 3.4.4.3 Übergangsmetalle

##### *Gruppe 6 (Molybdän Mo)*

Die Zugabe von Molybdän bis 0,1 Massen% zu einem Nickelkatalysator führt zu einer Abnahme der Kohlenstoffablagerung und einer Steigerung der Reformierungsaktivität. Höhere Mengen, bis zu 0,5 Massen%, führen ebenfalls zu einer Verminderung der Ablagerung, aber auch in geringerem Maße zu einer Abnahme der Reformierungsaktivität. Die Zugabe von Molybdän hat aber keinen Einfluss auf die Ablagerungsrate in der Abwesenheit von Wasserdampf [BGS97]. [FCCO98] bemerkt ebenfalls eine deutliche Reduktion der Kohlenstoffablagerung um 25 % durch die Zugabe von 1 % Molybdän zu einer Ni/YSZ-Anode.

##### *Gruppe 8 (Eisen Fe, Ruthenium Ru), Gruppe 9 (Cobalt Co, Rhodium Rh), Gruppe 10 (Nickel Ni, Palladium Pd, Platin Pt)*

Die Übergangsmetalle der Gruppen 8 bis 10 begünstigen die Reformierungsreaktion schon bei sehr niedrigen Temperaturen zwischen 370 und 570 K [RN83]. Die Edelmetalle Ru, Rh, Pd und Pt sind aber sehr teuer, ihre Verfügbarkeit ist begrenzt, sie werden deswegen nicht verwendet [RN75]. Es ist nicht klar, welches Metall zwischen Fe, Co und Ni die höchste Aktivität aufweist. Fe und Co könnten aber unter Reformierungsbedingungen instabil sein.

Ru und Rh haben zwar eine hohe Reformierungsaktivität, führen aber zu einer geringen Kohlenstoffablagerung, vielleicht wegen einer reduzierten Löslichkeit des Kohlenstoffs im Metall [Tri97, BNK<sup>+</sup>06, NYHO06]. Die Ablagerungen auf Ruthenium zum Beispiel bestehen aus einer Schicht aus Kohlenstoffatomen oder sind krakenartig [RNSN02].

#### *Gruppe 11 (Kupfer Cu, Silber Ag, Gold Au)*

Die Zugabe von Gold [BNS<sup>+</sup>02, HYK<sup>+</sup>04], Kupfer oder Silber [MNM07] zu Nickel verbessert dessen Widerstandsfähigkeit gegenüber Kohlenstoffablagerungen.

Eine Legierung von Nickel und Kupfer kann die Kohlenstoffablagerungsrate vermindern, aber nicht vollständig eliminieren. Bei Kupferanteilen von 1 % wird die Kohlenstoffablagerung jedoch verstärkt, während sie bei 10 % Kupfer vermindert wird. Die Reformierungsaktivität von Nickel-Kupfer-Legierungen ist aber eher schlecht [RN75, RNSN02].

Kupfer ist nämlich ein schlechter Katalysator für die Unterbrechung von C-C oder C-H Verbindungen. Daher soll es eher als Bestandteil einer Cermet-Anode gewählt werden, der noch Ceroxid hinzugefügt wird, um die direkte Oxidation der Kohlenwasserstoffe zu katalysieren und bessere Leistungen zu erzielen. Kupfer dient hier nur als Elektronenleiter [GKV02]. Kupferhaltige Anoden müssen vollkommen anders hergestellt werden als nickelhaltige Anoden, wie in [GVM04, MG04] beschrieben.

#### **3.4.4.4 Metalle: Sn**

[NSL08] analysiert den Einfluss von Sn in einem Ni/YSZ-Katalysator während der Wasserdampfreformierung von Isooktan. Die Kohlenstoffablagerung wird vermindert, weil Kohlenstoff einfacher oxidiert wird und die Energieniveaus die Bildung von Kohlenstoff weniger bevorzugen als auf Ni/YSZ.

#### **3.4.4.5 Lanthanoide: Ce**

Ceroxid hat zahlreiche Vorteile. Es zeigt zuerst eine gemischte Leitfähigkeit unter reduzierenden Bedingungen und bewirkt somit eine Vergrößerung der Dreiphasengrenze. Die ionische Leitfähigkeit von Ceroxid ist weiterhin höher als die von YSZ oder ScSZ. Ceroxid ist letztlich auch als Sauerstoffspeicher bekannt und weist eine hohe Aktivität für die Oxidation von Kohlenwasserstoffen auf. [PVG00] untersucht zwei Typen von Anoden, die Ceroxid, Kupfer und YSZ enthalten, mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan, n-Butan, Toluol und 1-Butene). Die direkte Oxidation der Kohlenwasserstoffe kann nachgewiesen werden. Ceroxid ist stabil gegenüber Redox-Zyklen, jedoch instabil unter stark reduzierenden Bedingungen [MTB99, PVG00]. Bei hohen Temperaturen kann Ceroxid durch Sintern deaktiviert werden. Dagegen muss es mit verschiedenen Elementen dotiert werden, häufig Gadolinium und Samarium [HH07a]. Ceroxid scheint die Reformierungsreaktionen nicht zu katalysieren, auch wenn vereinzelt andere Stimmen zu hören

sind [HH07a]. Weiterhin wird durch [KLB<sup>+</sup>06] gezeigt, dass Ceroxid die Reaktion zwischen Wasserdampf und Kohlenstoff und die Shift-Reaktion katalysiert.

[LSA06] berichtet über mit Ceroxid dotierten Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Je mehr Ceroxid, desto geringer die Kohlenstoffablagerung. Dennoch wird die Reformierung über 14% CeO<sub>2</sub> beeinträchtigt, wahrscheinlich weil das Nickel zu oxidieren anfängt. Andere Autoren bemerken ebenfalls einen positiven Einfluss von Ceroxid auf die Kohlenstoffablagerung und auf die Zellenleistung [HH07a, HYK<sup>+</sup>04, HYW<sup>+</sup>06].

#### 3.4.4.6 Oxide

Anodenmaterialien, die für Kohlenwasserstoffe geeignet sind, werden in der Regel aus dem Pool der Materialien gewählt, die die Reformierungsreaktion katalysieren. Ein völlig anderer Ansatz ist jedoch, vollständig auf die Reformierung zu verzichten und nur nach elektronisch leitenden und für Oxidationsreaktionen katalytischen Materialien zu suchen. Elektronisch leitende Metalloxide wie CeO<sub>2</sub> und Perowskite wie LaCrO<sub>3</sub> sind zum Beispiel theoretisch geeignet [MG04, GKV02]. Die ersten Versuche zeigen jedoch eine unzureichende elektronische Leitfähigkeit und eine niedrige elektrochemische Aktivität verglichen mit üblichen nickelhaltigen Anoden [HVG05, HH07a].

#### 3.4.5 Kristallebenen

Allgemein scheinen die Eigenschaften der Oberfläche relevanter zu sein als die der Kernphase des Katalysators: Die Reformierung sowie die Kohlenstoffablagerung sind extrem oberflächensensitiv [BNS<sup>+</sup>02, RN72].

Ein starker Einfluss der Kristallebenen wird zuerst beobachtet: Kohlenstoff aus der CO-Disproportionierung lagert sich auf Ni(111) ab, kann aber auf Ni(100) und Ni(110) nicht nachgewiesen werden [Bar82, RN72]. Die Methanzerersetzung wird hingegen auf Ni(100) und Ni(110) beobachtet, nicht jedoch auf Ni(111) [Bar82, RN83]. In Anhang A sind die Positionen der Kristallebenen in der Nickelstruktur gekennzeichnet. Verschiedene Bindungsenergien für die Adsorption von Kohlenstoff auf einer Nickeloberfläche werden in [Bar82] angegeben. Die zur Diffusion und Segregation des Kohlenstoffs benötigte Energie ist auch unterschiedlich, je nach dem auf welcher Kristallebene der Kohlenstoff gebildet wurde.

Nach [RNSN02], [Bar82] und [BNS<sup>+</sup>02] sind Stufen reaktiver als dicht gepackte Ebenen, oder Terrassen, und adsorbierter Kohlenstoff ist ebenfalls stabiler auf Stufen als auf Ebenen. Die Stufen sind also besser geeignet für den Beginn der Keimbildung von Kohlenstoffinseln. Die Bildung einer Kohlenstoffebene ist aber nur dann stabil, wenn die Kohlenstoffinsel groß genug ist. Eine minimale Anzahl an Kohlenstoffatomen ist erforderlich, damit die Keimbildung stattfindet. Dies bedeutet auch, dass Nickelpartikel eine gewisse

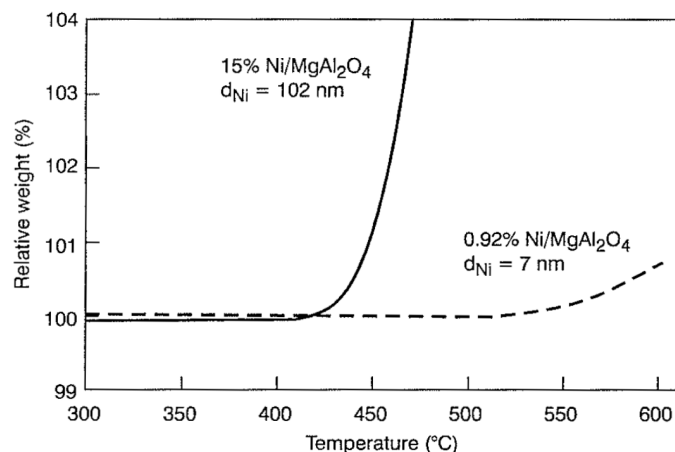


Abbildung 3.9: Gewichtszunahme als Funktion der Temperatur für zwei ähnlich aktive Nickelkatalysatoren mit unterschiedlicher Partikelgröße [RNSN02]

Größe aufweisen müssen (über 50 Angström), damit die Insel die Chance bekommt, groß genug und stabil zu werden.

### 3.4.6 Partikelgröße

Die bevorzugte Bildung von Kohlenstoff auf Stufen könnte erklären, warum kleinere Partikel anfälliger sind: Die Wahrscheinlichkeit, rauere Ebenen zu haben, ist bei kleineren Partikeln höher [Bar82]. Deswegen bilden sich Whisker zuerst auf den kleinen Nickelpartikeln und erst mit der Zeit auf den größeren [RN72]. [CLT92] kommt mit seinem Modell auch zu dem Schluss, dass kleine Filamente schneller wachsen als große, da die Diffusion von Kohlenstoff durch Nickel geschwindigkeitsbestimmend ist und in großen Partikeln eine längere Zeit in Anspruch nimmt.

Es gibt aber laut [BNS<sup>+</sup>02] nicht explizit genannte „gute Gründe“ zu glauben, dass große Partikel mehr Stufen aufweisen als kleine. Demnach könnte die Kohlenstoffablagerung schwieriger auf kleinen Nickelkristallen initiiert werden, wie in Abbildung 3.9 eindeutig gezeigt wird. Die dann erreichte konstante Ablagerungsrate ist auch geringer für kleinere Partikel. [BNS<sup>+</sup>02] sagt ausdrücklich, dass kleine Nickelpartikel gegenüber Kohlenstoffablagerungen nicht anfällig sind.

Dieser widersprüchliche Einfluss der Partikelgröße kann nicht zufriedenstellend geklärt werden, da alle Autoren von der Bildung von Whiskern ausgehen und sich für ähnliche Partikelgrößen interessieren.

### 3.4.7 Zugabe von Schwefel

[Bar82] erwähnt, dass die Zugabe von Schwefel eine Reduktion der Kohlenstoffablagerung bei Methanreformierung bewirken kann. Die beobachteten Ablagerungen sind in der

Anwesenheit von Schwefel die krakenartigen Fäden, die in Anhang B beschrieben werden.

Durch Schwefel sind die oberflächigen Ankerplätze für die Kohlenstoffatome geblockt, während es immer noch genug Plätze für die Reformierung der Kohlenwasserstoffe gibt. Um diesen Effekt zu erzielen sollte mehr als 70 % der Katalysatoroberfläche durch Schwefel bedeckt sein [RNSN02]. Genauer beschrieben sinkt die Kohlenstoffablagerungsrate mit steigender Deckungsrate von Schwefel schneller als die Reformierungsrate. Dies wird dadurch erklärt, dass die Reformierung weniger Plätze benötigt (geschätzte 3 bis 4) als die Keimbildung des Kohlenstoffs (6 bis 7) [Tri97].

Eine andere mögliche Erklärung ist, dass die Zugabe von Schwefel die Bildung von Nickelcarbiden verhindert, die eventuell als Zwischenform bei der Bildung von Filamenten agieren [Tri97].

[BNS<sup>+</sup>02] formuliert die weitere Vermutung, dass sich Additive wie Schwefel, aber auch Gold und Kalium, bevorzugt auf die Stufen absetzen und sie somit für Kohlenstoffatome blockieren. Sie verhindern somit die Bildung des Kohlenstoffs nach dem üblichen Mechanismus, der von den Stufen ausgeht. Kohlenstoff kann sich nur noch ausgehend von Terrassen bilden, was höhere Aktivierungsenergien erfordert und andere Reaktionsordnungen verursacht. Welcher der hier vorgestellten Mechanismen ausschlaggebend ist, ist nicht bekannt.

### 3.4.8 Katalysatorträger

Die Latenzzeit der Kohlenstoffablagerung ist kürzer für Katalysatoren auf einem Träger als für Katalysatorfolien, da die Nickelpartikel im zweiten Fall erst aus der Folie herausgerissen werden müssen [Bar82]. Es wird beobachtet, dass Metalle oder Legierungen in kleine Metallpartikel verwandelt werden, wenn sie bei hohen Temperaturen einer mit Kohlenstoff gesättigten Atmosphäre ausgesetzt werden. Untersuchungen, wie schnell und durch welchen Mechanismus dieses *metal dusting*, eine besondere Form der Korrosion, stattfindet, zeigen die Anwesenheit von Carbiden, graphitischem Kohlenstoff und Filamenten [CRM99, CMR00].

[Bar82] untersucht die Kohlenstoffablagerung für Nickel auf unterschiedlichen Trägern ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) und bemerkt, dass das Cracken von Kohlenwasserstoffen auf dem Trägermaterial bei Temperaturen über  $700^\circ\text{C}$  beobachtet werden kann und dass die Kinetik der Hydrierung des adsorbierten Kohlenstoffs vom Träger stark beeinflusst wird. Azidische Trägermaterialien wie Aluminiumoxid weisen die höchsten Kohlenstoffablagerungsraten auf [RN75]. Die Verwendung von Magnesiumoxid, einer basischen Substanz, führt zu geringeren Ablagerungen.

[MKN<sup>+</sup>06] untersucht Nickel als Katalysator auf verschiedenen Trägermaterialien für die Reformierung oder die partielle Oxidation von Teeren.  $\text{Ni/CeO}_2$  schneidet bei weitem besser ab als  $\text{Ni/ZrO}_2$ ,  $\text{Ni/MgO}$ ,  $\text{Ni/TiO}_2$  und  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ , was Kohlenstoffablagerungen

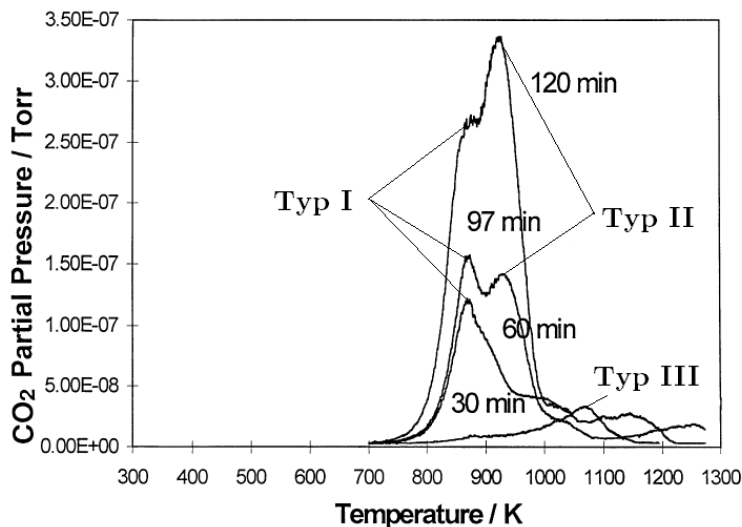


Abbildung 3.10: Temperaturprogrammierte Oxidation einer mit Molybdän dotierten Anode nach unterschiedlicher Betriebsdauer mit S/C=1:19.3 bei 973 K [FCCO98]

anbelangt.

### 3.4.9 Ablagerungszeit

[FCCO98] bemerkt, dass die adsorbierte Kohlenstoffmenge zunimmt, je länger die Anode Methan ausgesetzt wird, wie Abbildung 3.10 es zeigt. Der Kohlenstoff, der nach 30 Minuten gemessen wird, ist am wenigsten reaktiv (Typ III). Mit der Zeit bildet der Kohlenstoff, der bei den geringsten Temperaturen durch Oxidation entfernt werden kann (Typ I), die Hauptform, bevor er von der mittleren reaktiven Form (Typ II) abgelöst wird.

Allerdings wird von der gleichen Forschergruppe in einem anderen Artikel notiert, dass die Reaktivität des Kohlenstoffs mit steigender Ablagerungszeit immer abnimmt [FO00]. Die Anwesenheit einer wenig reaktiven Form Typ III nach nur 30 Minuten darf angezweifelt werden, da der Kohlenstoffpräkursor von [Bar82] definitiv sehr reaktiv ist.

Es darf allgemein festgehalten werden, dass die Menge an abgelagertem Kohlenstoff mit der Zeit ansteigt, genau so wie die Temperatur, ab welcher die Ablagerungen entfernt werden können. Der Kohlenstoff wird mit der Zeit weniger reaktiv. Dies wird durch Experimente mit n-Butan und einer YSZ/CeO<sub>2</sub>-Anode bei [HVG05] und mit befeuchtetem Methan und Ni/YSZ-Pellets bei [HH07a] bestätigt. Die Abnahme der Reaktivität mit der Zeit kann auf zwei Weisen interpretiert werden: Entweder altert der abgelagerte Kohlenstoff mit der Zeit, oder die Ablagerungen finden nach einer gewissen Zeit an anderen Plätzen auf der Anode statt [ARH08].

### 3.4.10 Anodendicke

Die Menge an abgelagertem Kohlenstoff pro Mol Ni steigt mit steigender Anodendicke, so wie die Peaktemperatur des CO<sub>2</sub> während der TPO. Für eine 75 µm-dicke Anode werden unter Last beinahe die gleichen Ergebnisse erzielt, die bei Leerlauf mit einer 25 µm-dünnen Anode erhalten werden [ARH08]. Verschiedene Anodendicken werden in [AMI<sup>+</sup>08] mit dem gleichen Ergebnis getestet.

Ausgehend von der Tatsache, dass Kohlenstoffablagerungen wegen des lokalen hohen Wasserdampf- oder Kohlendioxidgehalts weniger stark an der TPB stattfinden [HYW<sup>+</sup>06, LZLB05], untersucht [LZB06] den Einfluss einer porösen Schicht als Diffusionsbarriere an anodengestützten Ni/YSZ-Anoden. Ceroxid und partiell stabilisiertes Zirkonoxid werden als poröse Materialien gewählt. Die Diffusionsschicht ermöglicht einen stabilen Betrieb bei niedrigen Stromdichten. Die Kohlenstoffablagerung wird also vermindert. Eine Abnahme der Zellenleistung durch die Diffusionsschicht muss aber in Kauf genommen werden.

## 3.5 Mögliche Regeneration des Katalysators

Falls sich Kohlenstoff in einem chemischen oder elektrochemischen Prozess tatsächlich abgelagert hat, kann die beschädigte Katalysatoroberfläche üblicherweise regeneriert werden. Regeneration bedeutet aber manchmal eine Unterbrechung der Synthesegas- oder Stromerzeugung und eine mögliche irreversible Schädigung des Katalysators. Daher ist, wie in manchen anderen Fällen auch, das Vermeiden besser als das Heilen. Zur Regeneration des Katalysators stehen mehrere Möglichkeiten zur Auswahl [Bar82].

Wie einfach die Regeneration stattfindet, hängt natürlich von der Reaktivität der Ablagerungen ab. Whisker sind zum Beispiel ziemlich reaktiv und können mit Wasserstoff, Kohlendioxid oder Wasserdampf entfernt werden, wobei Wasserdampf am effektivsten ist. Wie schon angemerkt lassen sich aber gealterte Ablagerungen, wie zum Beispiel Flocken, schwerer entfernen [RN83]. Die hohe Reaktivität der Filamente lässt sich dadurch erklären, dass die Katalysatorpartikel an der Spitze der Filamente immer noch anwesend sind und somit die Vergasung des Kohlenstoffs katalysieren können. Wenn sich jedoch verkapselnde Filme gebildet haben, kann keine katalytische Vergasung erfolgen [Tri83].

### 3.5.1 Vergasung mit Wasserdampf oder mit Kohlendioxid

Die Reaktionsrate der Regeneration wird bestimmt durch die Rückdiffusion der Kohlenstoffatome durch die Nickelpartikel. Der Nachteil der Dampfzufuhr, wie auch der CO<sub>2</sub>- und O<sub>2</sub>-Zufuhr, ist die deutliche Abnahme der Nernstschen Spannung und somit der in der Zelle erzeugten elektrischen Leistung. [HVG05] stellt fest, dass H<sub>2</sub>O Kohlenstoffablagerungen entfernen kann, aber erst bei um fast 400 °C höheren Temperaturen als O<sub>2</sub>.

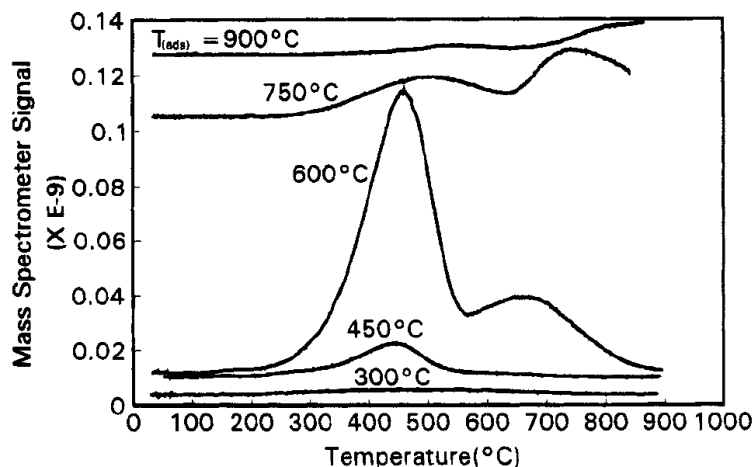


Abbildung 3.11: Mit einem Massenspektrometer aufgenommene Methankonzentration durch die temperaturprogrammierte Hydrierung einer Ni/YSZ-Anode nach dem Betrieb mit 5% Methan in Helium bei verschiedenen Ablagerungstemperaturen  $T_{(ads)}$  [BM95]

### 3.5.2 Vergasung mit Wasserstoff

Die Entfernung von Kohlenstoff mit Wasserstoff ist für die Anodenstruktur schonender als mit Wasserdampf, Kohlendioxid oder Sauerstoff. Die Regeneration ist aber langsamer als mit Wasserdampf, da die Reaktionsrate durch die Oberflächenreaktion zwischen C und H bestimmt wird und nicht mehr durch die Rückdiffusion von Kohlenstoff durch das Metall. Die Vergasung von Kohlenstoff durch Wasserstoff ist bedeutend bei Temperaturen über 580 °C und maximal bei 700 °C [RN77].

Nach der Kohlenstoffablagerung wird in [FCCO98] eine temperaturprogrammierte Hydrierung durchgeführt. Ein Maximum in der Methanproduktion wird hier bei 560 °C gemessen. Jedoch ist Methan bei 900 °C immer noch nachweisbar: Dies zeigt, dass die Hydrierung den abgelagerten Kohlenstoff nicht vollständig entfernen kann. Eine nachgeschaltete TPO zeigt eindeutig, dass Kohlenstoff noch auf der Anode vorhanden ist. [BM95] hat ebenfalls versucht, abgelagerten Kohlenstoff mit Wasserstoff wieder zu entfernen, wie in Abbildung 3.11 dargestellt.

[NCARH08] zeigt, dass Wasserstoff, wenn nicht mit einem Inertgas zu verdünnt, Kohlenstoff komplett entfernen kann. Problematisch ist hierbei, dass die Reaktion zwischen Kohlenstoff und Wasserstoff exotherm ist und daher thermodynamisch bei niedrigen Temperaturen abläuft. Für weniger reaktiven Kohlenstoff sind aber hohe Temperaturen erforderlich. Daher wird Kohlenstoff nur bei hohen Wasserstoffpartialdrücken vollkommen entfernt.



### 3.5.3 Kontrollierte Oxidation mit sauerstoffhaltigen Komponenten

Die Katalysatoraktivität kann schnell wiederhergestellt werden, jedoch kann eine solche Regeneration zu erheblichen Verlusten an Katalysatorpartikeln führen. Im Falle der Brennstoffzelle ist diese Methode auch äußerst ungeeignet, da eine Oxidation der Nickelanode zu befürchten ist. Der Sauerstoff muss nicht unbedingt im Anodengas enthalten sein, sondern kann auch durch den Elektrolyten zugeführt werden [HW06].

## 3.6 Zusammenfassung

Drei Reaktionen führen hauptsächlich zur Kohlenstoffablagerung auf einer SOFC-Anode: die Boudouard-Reaktion, die umgekehrte Vergasung und die Pyrolyse. Kurzfristig kann Kohlenstoff zu einer Verbesserung der Anodenleitfähigkeit führen, langfristig verursacht er jedoch einen manchmal irreversiblen Leistungszusammenbruch.

Unter dem Oberbegriff Kohlenstoff werden verschiedene Ablagerungsformen verstanden, die sich in ihrer mikroskopischen Struktur, ihrem äußeren Erscheinungsbild und ihrer Reaktivität unterscheiden. Amorphe oder weniger reaktive graphitische Filme oder Filamente seien zum Beispiel erwähnt. Die Kohlenstoffbildung erfolgt unabhängig vom ursprünglichen kohlenstoffhaltigen Gas durch die Bildung eines Präkursors, der entweder vergast wird oder zur Bildung weniger reaktiver Formen führt. Die Kinetik der Kohlenstoffablagerung kann durch wenige einfache Modelle beschrieben werden.

Zahlreiche Parameter beeinflussen die Kohlenstoffablagerung. Der Katalysator ist natürlich von großer Bedeutung. Angestrebt sind Materialien, die die Wasserdampfadsorption erhöhen oder für die direkte Oxidation der Kohlenwasserstoffe aktiv sind. Weitere Eigenschaften des Katalysators haben ebenfalls einen großen Einfluss auf die Kohlenstoffbildung, wie die Orientierung des Kristalls, die Partikelgröße oder der Katalysatorträger. Schließlich sind globale Betriebsparameter auch von besonderer Bedeutung: die Temperatur, die Gaszusammensetzung, die Stromdichte, die Ablagerungszeit und die Anodendicke. Der Einfluss der meisten dieser globalen Parameter kann theoretisch vorhergesagt werden. Dies wird im nächsten Kapitel getan.

Äußerst wichtig für die Planung von Experimenten sind die möglichen Regenerationsmethoden für befallene Anoden. Sauerstoff, Wasserdampf und Kohlendioxid sind sehr effizient, um Kohlenstoff zu entfernen, können aber die sorgfältig erarbeitete Anodenstruktur vollkommen zerstören und führen mindestens während der Zeit der Regeneration zu starken Leistungseinbrüchen. Wasserstoff ist viel schonender, benötigt aber viel höhere Partialdrücke und längere Zeiten, um Kohlenstoff vollständig zu entfernen.



# Kapitel 4

## Bestimmung der theoretischen Kohlenstoffablagerungsgrenzen

Dieses Kapitel ist der Bestimmung der theoretischen Kohlenstoffablagerungsgrenzen gewidmet. Eine Abschätzung der Ablagerungsgrenzen ist äußerst wichtig für allgemeine Systembetrachtungen, bei welchen Versuchsdaten nicht für den gesamten abzudeckenden Betriebsbereich vorliegen, und für die Auslegung von Experimenten. In dieser Arbeit ist vor allem der letzte Punkt von entscheidender Bedeutung. Wenn nicht anders vermerkt sind die Berechnungen und die Diagramme mit der Software FactSage 5.5 durchgeführt beziehungsweise erstellt worden.

### 4.1 Getroffene Annahmen

Bei den folgenden Berechnungen wird davon ausgegangen, dass sich die Temperatur der Brennstoffzelle durch die Reaktionen nicht ändert. Diese Annahme ist gerechtfertigt, da sich die Brennstoffzelle bei den Versuchen in einem temperierten Ofen befindet und ihre Temperatur auf einen konstanten Wert geregelt werden kann. Bei energieautarken Stacksystemen hätten endotherme und exotherme Reaktionen im Gegensatz dazu eine Rückwirkung auf die Temperaturverteilung im Stack. Des Weiteren werden die Gase als ideal angenommen, da der Systemdruck in den nachfolgenden Untersuchungen meist 1 atm beträgt. Die Anwesenheit von Nickel wird nur insofern berücksichtigt, dass es als Katalysator die Aktivierungsenergie der Reaktionen verändert und somit das Erreichen des chemischen Gleichgewichts schon bei niedrigen Temperaturen ermöglicht. Nickel sollte nur explizit als Edukt betrachtet werden, wenn es eine Oxidationsgefahr gibt.

#### 4.1.1 Gleichgewicht

Laut [Bar82] wird das chemische Gleichgewicht bei Temperaturen über 400 °C für die Reformierung und die Methanisierung in der Anwesenheit eines Katalysators nahezu erreicht. Gleichgewichtsberechnungen für die Vorhersage der Kohlenstoffablagerung sind daher bei

hohen Temperaturen gerechtfertigt. Voraussetzung ist allerdings, dass die Temperatur am Katalysator genau bekannt ist und nicht nur die Temperatur im Kern der Strömung.

[RN75] beobachtet für die Reformierung hingegen gewisse Abweichungen vom Gleichgewicht, wenn die Aktivität des Katalysators zu niedrig ist. In einem solchen Fall kann Kohlenstoffablagerung auftreten, wenn die aktuelle Gaszusammensetzung und nicht die Gleichgewichtszusammensetzung eine Affinität zur Kohlenstoffablagerung zeigt. Der Begriff der Affinität wird in Abschnitt 4.2.3 erläutert. Dies kann jedoch nur im Falle eines offenen Systems gelten, wenn die Bildung des Kohlenstoffs schneller stattfindet als die Vergasung des selbigen [RN83].

Brennstoffzellen sind ständig durchströmte Systeme, und die Aktivität des Anodenmaterials ist vor allem bezüglich der elektrochemischen Reaktionen optimiert. Gerade in solchen Fällen können Gleichgewichtsberechnungen tatsächlich versagen. Jedoch sind sie das einzige allgemein gültige Mittel, um zumindest das Risiko der Kohlenstoffbildung abzuschätzen und allgemeine Zusammenhänge zu erkennen. Genauere Methoden, die mit Simulationen der Strömungsverteilung, der Wärmetransporte und der Reaktionskinetik arbeiten, sind viel aufwendiger und in ihrer Anwendung sehr beschränkt.

### 4.1.2 Behandelte Gase

Die Betrachtung von nur sechs Ausgangsprodukten (C, CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O) ist für ein kohlenstoffhaltiges Gas ausreichend, auch wenn es anfangs höhere Kohlenwasserstoffe enthält [Bar82, ST03a, SHPH<sup>+</sup>05]. Die Stoffmengen aller anderen Komponenten, die durch FactSage berechnet werden können, sind vernachlässigbar klein. Für die Brennstoffzelle ist aber auch der Sauerstoff von Relevanz, dessen Partialdruck auf der Anodenseite die Nernstsche Spannung bestimmt. Eventuell vorhandener Stickstoff darf auch nicht vernachlässigt werden.

### 4.1.3 Thermodynamische Daten für Kohlenstoff

Für Methan und Kohlenmonoxid experimentell ermittelte Daten zeigen, dass die tatsächliche Kohlenstoffablagerung später eintreten kann, als aufgrund der thermodynamischen Daten von Graphit zu erwarten wäre. Der Unterschied wird auf die Bildung von amorphen Whiskern zurückgeführt, die andere thermodynamische Daten als Graphit aufweisen [RN72]. Abbildung 4.1 zeigt den Verlauf der Ablagerungsgrenzen für die zwei Kohlenstoffformen bei 450 °C. Der Umgang mit einem solchen CHO-Dreiecksdiagramm wird später noch ausführlich erklärt.

Der Unterschied zwischen den zwei Formen wird aber mit steigender Temperatur geringer, da die ursprünglich eher amorphe Struktur der Whisker graphitischer wird. Umgekehrt ist er umso markanter, je kleiner der Durchmesser der Katalysatorpartikel ist.

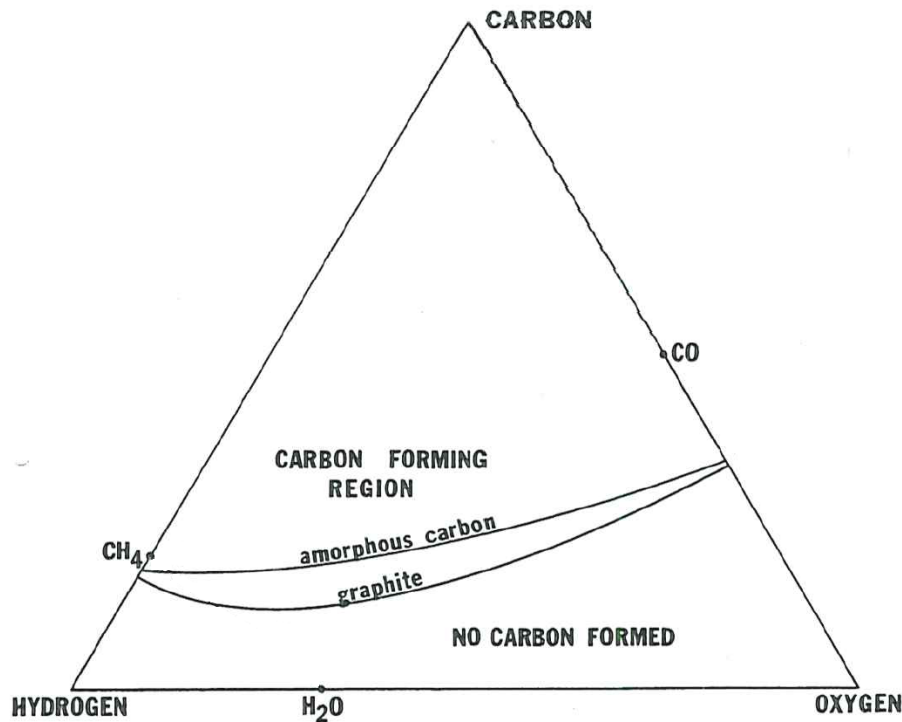


Abbildung 4.1: Dreiecksdiagramm mit Kohlenstoffablagerungsgrenzen bei 450 °C und 1,4 atm für amorphen Kohlenstoff und Graphit [Bar82]

Wahrscheinlich ist der Unterschied auf die im Vergleich zu Graphit höhere Oberflächenenergie, die elastische Energie und in einem geringeren Maße auf die Energie der Defekte der Whisker zurückzuführen [Als88]. In [RN72] sind thermodynamische Daten für Whisker von 400 °C bis 700 °C zu finden.

[Bar82] zieht letztendlich folgende Schlussfolgerung: Für Temperaturen über 600 °C und große Partikeldurchmesser sind die thermodynamischen Daten von Graphit gültig. Für niedrige Temperaturen unter 500 °C und kleine Partikeldurchmesser von einigen Nanometern sollten eher die Daten für amorphen Kohlenstoff benutzt werden. Die in dieser Arbeit betrachteten Brennstoffzellensysteme gehören eindeutig zur ersten Kategorie.

## 4.2 Theoretische Kohlenstoffablagerungsgrenzen

Alle hier vorgestellten Ergebnisse basieren auf der Berechnung des chemischen Gleichgewichts und auf der Methode der Minimierung der Gibbschen Energie, die in Anhang C ausführlich erklärt wird. Ausgehend vom chemischen Gleichgewicht lassen sich jedoch die Ergebnisse in verschiedenen Formen angeben, die in diesem Abschnitt präsentiert und bewertet werden.

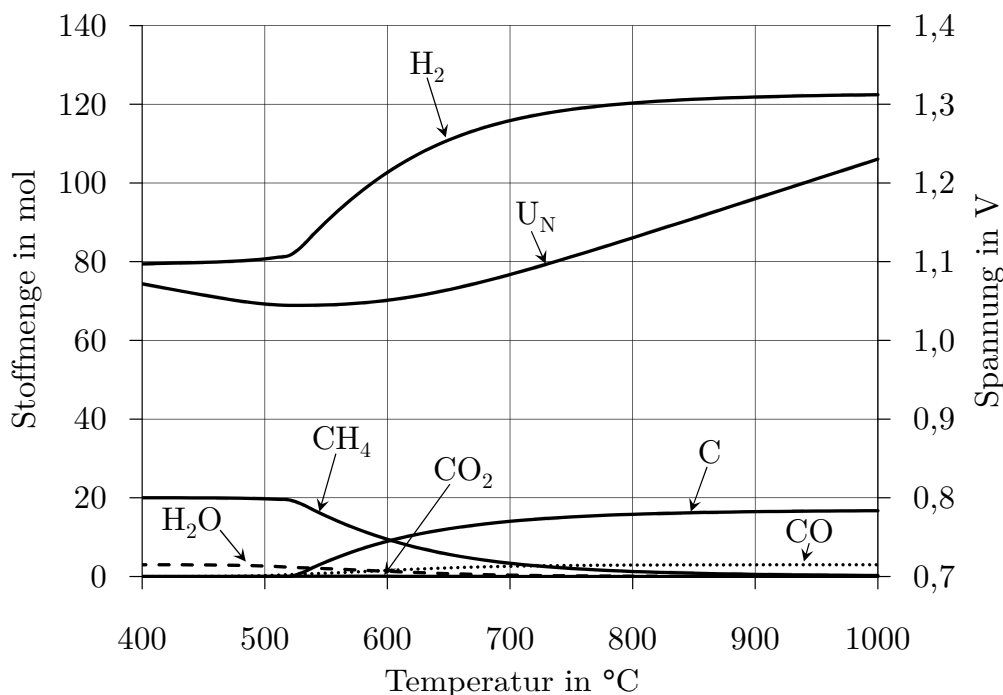


Abbildung 4.2: Gleichgewichtszusammensetzung von 20 mol  $\text{CH}_4$ , 80 mol  $\text{H}_2$ , 3 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 400 mol  $\text{N}_2$  als Funktion der Temperatur bei 1 atm. Die Stickstoffmenge bleibt konstant bei 400 mol und ist im Diagramm nicht angegeben. Die Nernstsche Spannung, die sich aus dem Gleichgewicht ergibt und gemäß Gleichung (2.13) berechnet wird, ist eingetragen. Als Oxidant wird Luft verwendet.

### 4.2.1 Gleichgewichtszusammensetzung

Sehr naheliegend ist die Angabe der Gleichgewichtszusammensetzung des untersuchten Brenngases. In den allermeisten Fällen ist die Gleichgewichtszusammensetzung als Funktion der Temperatur angegeben. Andere Parameter, wie der Wasserdampfanteil im Gas oder die Stromstärke, sind aber auch denkbar [ALP<sup>+</sup>05, ALP06, SAP<sup>+</sup>05, ST03a, SHPH<sup>+</sup>05].

Die Gleichgewichtszusammensetzung zeigt, wie sich die Stoffmenge aller wichtigen chemischen Spezies mit dem gewählten Parameter ändert. Sie gibt also sehr viele Informationen über den untersuchten Betriebspunkt und beschränkt sich nicht auf die Kohlenstoffablagerung. Abbildung 4.2 zeigt, wie sich die Gleichgewichtszusammensetzung von dem später untersuchten Gasmisch 20 mol  $\text{CH}_4$ , 80 mol  $\text{H}_2$ , 3 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , 400 mol  $\text{N}_2$  als Funktion der Temperatur ändert. Ab 430  $^\circ\text{C}$  fängt die Reformierung an, und ab 530  $^\circ\text{C}$  wird Kohlenstoff abgelagert. Bei hohen Temperaturen sind fast nur noch Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlenstoff als Produkte vorhanden. Die Nernstsche Spannung, die nach Gleichung (2.13) berechnet wird, ist ebenfalls im Diagramm eingetragen.

Nachteil dieser Art von Diagrammen ist, dass die Informationen nicht in gebündelter Form angegeben werden und dass mehrere Kurven nötig sind, um einen ganzen Betriebsbereich zu charakterisieren. Außerdem erweckt die Gleichgewichtszusammensetzung den Eindruck, dass die Kohlenstoffablagerung von der Art der zugeführten Moleküle abhängt, was nicht zutrifft, wie später noch gezeigt wird.

### 4.2.2 Minimales S/C-Verhältnis

Eine in der Literatur sehr beliebte Angabe zur Festlegung der Kohlenstoffablagerungsgrenze ist das minimale S/C-Verhältnis: Damit ist die minimale Menge an Wasserdampf nach Gleichung (3.9) gemeint, die dem kohlenstoffhaltigen Gas hinzugefügt werden muss, damit es gerade nicht zur Kohlenstoffablagerung kommt.

Um das minimale S/C-Verhältnis zu bestimmen muss zu der trockenen Gaszusammensetzung solange Wasserdampf hinzugefügt werden, bis sich nach Einstellung des Gleichgewichts bei den gegebenen Bedingungen kein Kohlenstoff mehr ablagert. Es sind also die gleichen Berechnungen erforderlich wie in Abschnitt 4.2.1.

Es können auch andere Verhältnisse gebildet werden, wie ein  $O_2/C$ - oder  $CO_2/C$ -Verhältnis. [ALP06] untersucht zum Beispiel die Zugabe von  $CO_2$  zu  $CH_4$ , wie es im Biogas vorkommt. In [ST03a] wird das S/C- aber auch das  $O_2/C$ - und  $CO_2/C$ -Verhältnis für Alkane, Alkene und Alkohole als Funktion der Temperatur angegeben.

Abbildung 4.3 zeigt diese drei minimalen Verhältnisse im Falle von Methan als Funktion der Temperatur. Aus diesem Diagramm ist ersichtlich, dass niedrige Temperaturen von Nachteil sind, wenn nur Kohlendioxid oder Sauerstoff dem Methan hinzugefügt wird. Es sind insbesondere sehr hohe Mengen an Kohlendioxid notwendig, um bei niedrigen Temperaturen Kohlenstoffbildung zu vermeiden. Hingegen gibt es im Fall von Wasserdampf ein Maximum von 1,4 für das minimale S/C-Verhältnis bei etwa  $600^\circ C$ . Bei niedrigen Temperaturen ist fast kein Wasserdampf erforderlich, um die Kohlenstoffablagerung zu unterbinden. Bei hohen Temperaturen über  $900^\circ C$  ist das minimale S/C-Verhältnis konstant bei 1,0. Daher wird in der Literatur sehr oft ein S/C-Verhältnis von 2,0 als absolut sichere Grenze betrachtet.

In der Literatur sind die minimalen S/C-Verhältnisse für andere Brennstoffe zu finden: für Methanol in [ALP<sup>+</sup>05], für Methanol, Ethanol und Benzin in [DCDT03] und für vier Teere in [CSFM01].

Ein großer Nachteil des minimalen S/C-Verhältnisses ist, dass es keiner allgemeinen Grenze entspricht. Eine sehr einfache Aussage wie hier für Methan ist in der Praxis nur für festgelegte Stoffe möglich. Für jede bestimmte trockene Gasmischung muss das minimale S/C-Verhältnis neu berechnet werden. Die Einfachheit der Ergebnisse versteckt zudem die Tatsache, dass aufwendige Gleichgewichtsberechnungen auch in diesem Fall notwendig sind.

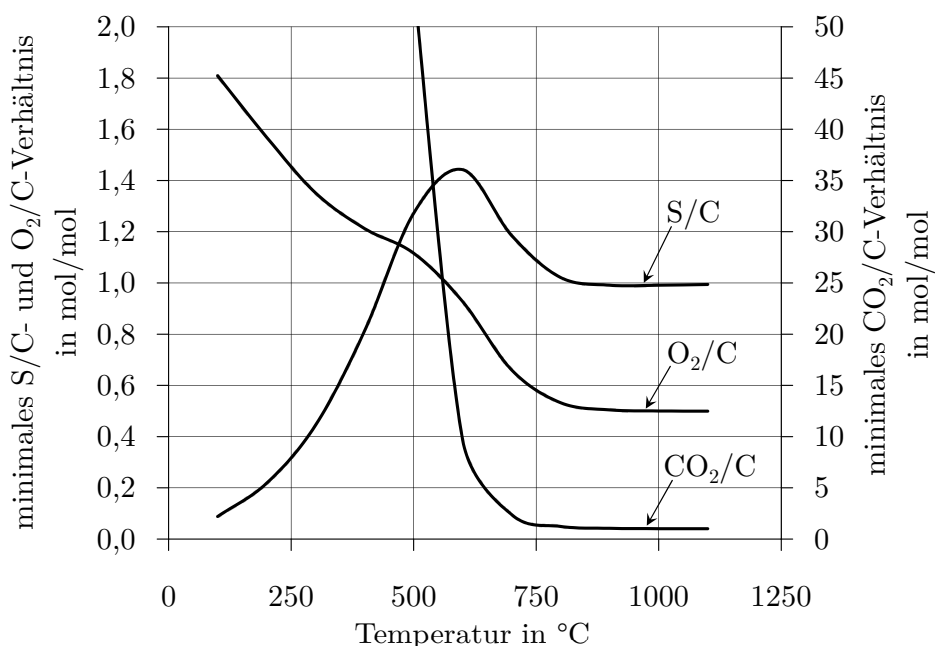


Abbildung 4.3: Minimale S/C-, O<sub>2</sub>/C- und CO<sub>2</sub>/C-Verhältnisse als Funktion der Temperatur im Falle von Methan bei 1 atm

### 4.2.3 Prinzip der Gleichgewichtsgaszusammensetzung

Das Prinzip der Gleichgewichtsgaszusammensetzung (*principle of equilibrated gas*) besagt, dass eine gegebene Gasmischung nicht zur Kohlenstoffablagerung führt, wenn die Gasmischung keine Affinität für Kohlenstoffbildung zeigt, nachdem die Wasserdampfreformierung und die Shift-Reaktion ihr Gleichgewicht erreicht haben [RN83]. Abweichend von Abschnitt 4.2.1 wird also angenommen, dass sich nur die Reaktionen in der Gasphase im Gleichgewicht befinden.

Die Affinität zur Kohlenstoffbildung für eine kohlenstoffbildende Reaktion wird durch den Vergleich mit ihrer Gleichgewichtskonstante beurteilt. Zum Beispiel wird für die Boudouard-Reaktion



das Produkt  $\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_0}{p_{\text{CO}}^2}$ , das sich nach dem Erreichen des Gleichgewichts der Shift-Reaktion und der Wasserdampfreformierung einstellt, mit der Gleichgewichtskonstante der Boudouard-Reaktion verglichen. Ist dieses Produkt größer als die Gleichgewichtskonstante, wird die Reaktion auf Seite der Edukte geschoben, und es bildet sich kein Kohlenstoff. Ist das Produkt kleiner als die Gleichgewichtskonstante, gibt es eine Affinität zur Kohlenstoffbildung. Die Affinität zur Kohlenstoffablagerung kann auch ausgehend von der aktuell vorhandenen Gaszusammensetzung bewertet werden.

Wenn die Gase im Gleichgewicht sind, genügt es, nur eine der kohlenstoffbildenden



Reaktionen zu betrachten, da alle drei voneinander abhängig sind. Die Methanzerersetzung (3.3) ergibt sich aus (2.9)-(2.10)+(3.1), die umgekehrte Vergasung (3.2) aus (3.1)-(2.10). Das Kriterium der Affinität muss daher nur bei einer der drei Reaktionen geprüft werden.

Wenn das minimale S/C-Verhältnis mit dieser Methode berechnet wird, erhält man die gleichen Ergebnisse wie in Abbildung 4.3 dargestellt. Diese Methode erfordert allerdings die Berechnung des chemischen Gleichgewichts, ohne die Kohlenstoffbildung zuzulassen, gibt aber eigentlich keine Auskunft über die Gaszusammensetzung, wenn sich Kohlenstoff bildet. Sie ist daher sehr eng mit der Methode von Abschnitt 4.2.1 verwandt, gibt aber viel weniger Informationen.

#### 4.2.4 CHO-Dreiecksdiagramm

Wie in Anhang C erklärt, hängt das Ergebnis einer Gleichgewichtsberechnung eigentlich nicht von den zugeführten Molekülen ab, sondern von den zugeführten Elementen, unabhängig davon, in welcher molekularen Form die Elemente tatsächlich vorliegen. Daher empfiehlt es sich, dieser Tatsache bei der Angabe der Kohlenstoffablagerungsgrenzen auch Rechnung zu tragen. Wenn kein anderes Element als C, H und O vorhanden ist, insbesondere kein Stickstoff, ist ein CHO-Dreiecksdiagramm eine geeignete Möglichkeit.

Jeder Punkt des CHO-Diagramms entspricht einem bestimmten Mischungsverhältnis von C-, H- und O-Atomen. Die Kohlenstoffablagerungsgrenze unter der Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts bei einer bestimmten Temperatur lässt sich als Kurve eintragen. Liegt der Punkt, der der betrachteten Gaszusammensetzung entspricht, über dieser Kurve, dann findet Kohlenstoffablagerung statt. Liegt er darunter, wird thermodynamisch kein Kohlenstoff erwartet. Einige Isothermen sind in Abbildung 4.4 eingetragen. Weitere Gleichgewichtsberechnungen sind nicht mehr notwendig, wenn die Linien schon eingetragen worden sind. Da das Gleichgewicht nur von den zugeführten Elementen abhängt, ist der Punkt im Diagramm identisch, wenn man die Eingangszusammensetzung oder die Gleichgewichtszusammensetzung betrachtet.

Auf dem Diagramm kann man erkennen, dass die Kohlenstoffablagerungsgrenze für hohe Temperaturen identisch ist mit der Linie, die H<sub>2</sub> und CO verbindet. Bei niedrigen Temperaturen verschiebt sich die Linie Richtung CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>.

Weiterhin lassen sich aus dem CHO-Diagramm andere Informationen ablesen, zum Beispiel das minimale S/C-Verhältnis, um die Kohlenstoffablagerung zu vermeiden. In Abbildung 4.4 ebenfalls eingetragen sind dafür drei Serien von Punkten. Diese Punkte befinden sich auf den Linien zwischen CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> und O<sub>2</sub> und CH<sub>4</sub> und CO<sub>2</sub>. Jeder Punkt entspricht also einem bestimmten S/C-, O<sub>2</sub>/C- oder CO<sub>2</sub>/C-Verhältnis. Die minimalen Verhältnisse lassen sich als Schnittpunkte mit der eingetragenen Kohlenstoffgrenze bei der jeweiligen Temperatur bestimmen. Es ist auch deutlich erkennbar, dass die Zugabe von Kohlendioxid bei hohen Temperaturen die Kohlenstoffablagerungen vermindert. Bei

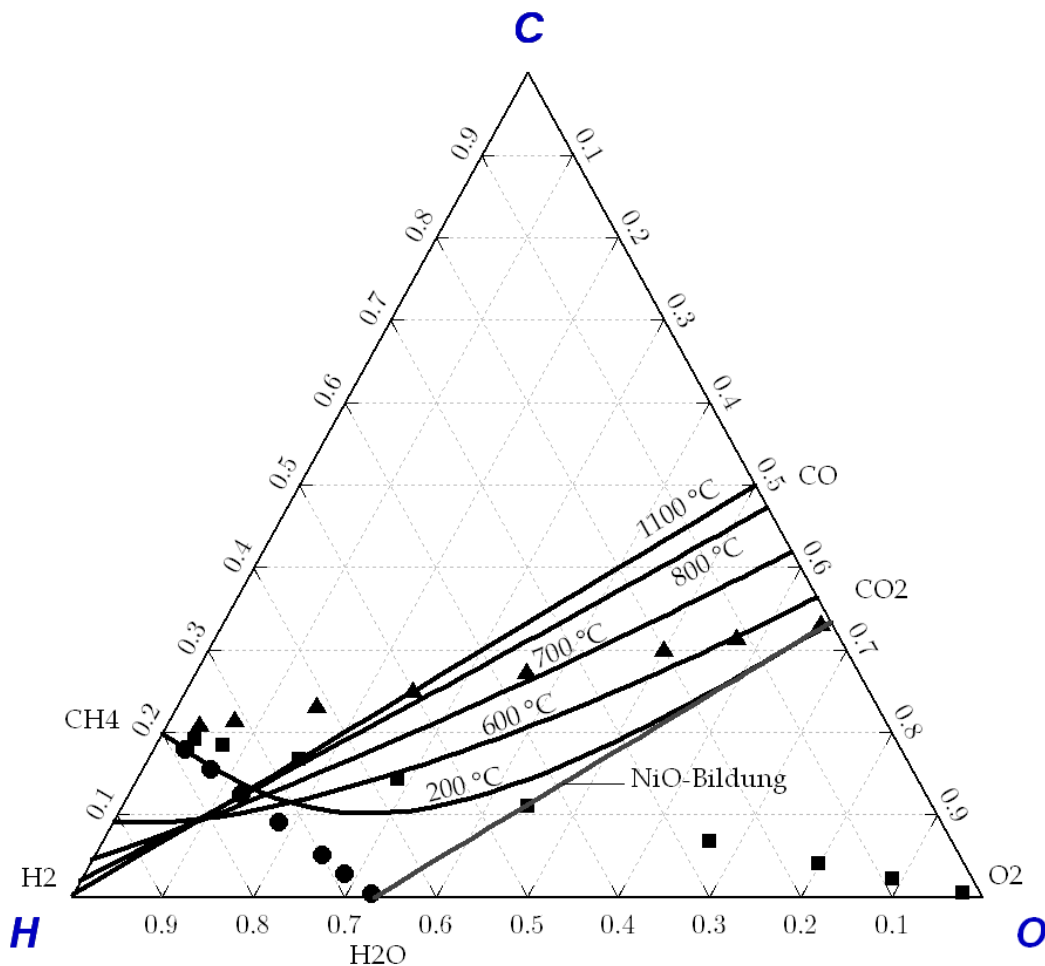


Abbildung 4.4: CHO-Dreiecksdiagramm mit Kohlenstoffablagerungsgrenzen bei verschiedenen Temperaturen. Eingezeichnet sind ebenfalls drei Serien von Punkten, die den Verhältnissen 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 und 100 entsprechen: S/C-Verhältnis (Kreise), O<sub>2</sub>/C-Verhältnis (Quadrate) und CO<sub>2</sub>/C-Verhältnis (Dreiecke) für Mischungen mit Methan. In der unteren rechten Ecke bildet sich Nickeloxid. Die Grenze für die Bildung von Nickeloxid ändert sich kaum im Temperaturbereich von 200 bis 1100 °C und entspricht der in der unteren rechten Ecke eingetragenen Gerade.

niedrigen Temperaturen kann diese Zugabe aber nicht zielführend sein.

Darstellungen mit dem gleichen Hintergedanken wie die Dreiecksdiagramme sind auf Seite 84 in [RN83] und auf Seite 93 in [RNSN02] zu finden. In diesen Quellen sind die Kohlenstoffablagerungsgrenzen für verschiedene Temperaturen in einem Koordinatensystem (O/C, H/C) aufgetragen. Die Grenzen stimmen jedoch nicht mit den bisher präsentierten überein, so dass anzunehmen ist, dass beide Diagramme nicht korrekt sind. Abbildung 4.5 hingegen zeigt die aus dem Dreiecksdiagramm 4.4 übertragenen Ablagerungsgrenzen in einem (O/C, H/C)-Koordinatensystem.

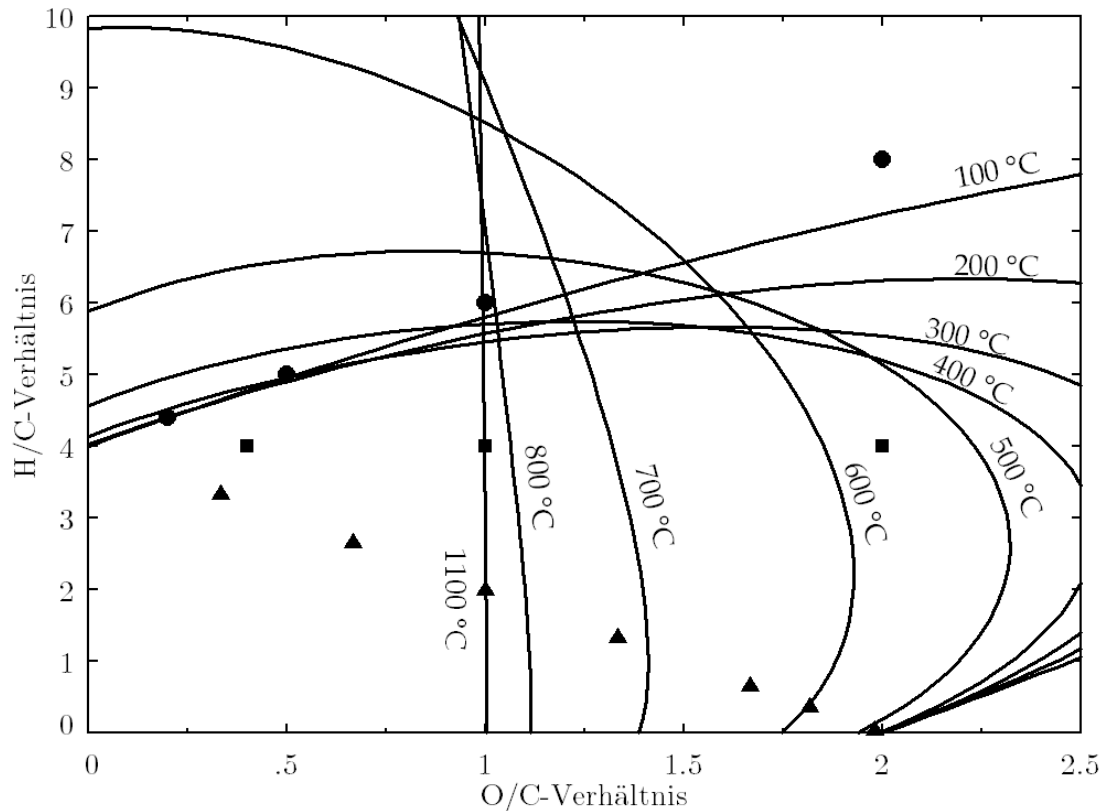


Abbildung 4.5: Kohlenstoffablagerungsgrenzen bei verschiedenen Temperaturen in einem (O/C, H/C)-Diagramm. Eingezeichnet sind ebenfalls drei Serien von Punkten, die den Verhältnissen 0.2, 0.5, 1, 2, 5, 10 und 100 entsprechen: S/C-Verhältnis (Kreise), O<sub>2</sub>/C-Verhältnis (Quadrate) und CO<sub>2</sub>/C-Verhältnis (Dreiecke). Kohlenstoffablagerung wird dann erwartet, wenn sich der der Gaszusammensetzung entsprechende Punkt im gleichen Bereich wie der Ursprung des Diagramms befindet.

Es ist möglich, in ein CHO-Diagramm auch den Sauerstoffpartialdruck und dadurch die Nernstsche Spannung einzutragen. Dies ist in [ST03b, TKY<sup>+</sup>02] gemacht. Jedes Diagramm mit einer solchen Information kann aber nur für eine bestimmte Temperatur aufgestellt werden.

Ein Nachteil des CHO-Diagramms ist offensichtlich, dass es nur die Elemente C, H und O berücksichtigt. Dies wird dann zu einem Problem, wenn das untersuchte Gas zum Beispiel große Mengen an Stickstoff enthält. In dem untersuchten Temperaturbereich ist Stickstoff inert [Des07]. Der im Gasgemisch enthaltene Stickstoff bewirkt aber eine Verminderung der Partialdrücke der anderen Komponenten. Die später untersuchte Gasmischung ist 20 mol CH<sub>4</sub>, 80 mol H<sub>2</sub>, 3 mol H<sub>2</sub>O, 400 mol N<sub>2</sub> bei einem Gesamtdruck von 1 atm. Ein CHO-Diagramm für diese Gasmischung muss die Verdünnung durch Stickstoff berücksichtigen. Der ausschlaggebende Druck für das CHO-Diagramm ist nicht 1 atm, sondern nur noch 0,2 atm. Welchen Einfluss Druckänderungen auf die Grenzen im CHO-Diagramm hat, wird in Abbildung 4.6 exemplarisch für 600 und 850 °C gezeigt.

Durch das Le Chatelier-Gesetz ist die Verschiebung der Grenzen wegen des Drucks vorhersehbar. In der unteren linken Ecke des CHO-Diagramms dominiert Methan. Methan wird durch die Pyrolyse (3.3) zu Kohlenstoff zersetzt. Durch diese Reaktion werden aus einem gasförmigen Molekül CH<sub>4</sub> zwei gasförmige Moleküle H<sub>2</sub> gebildet. Eine Erhöhung des Systemdrucks begünstigt daher das Bestehen von Methan. Für ein methanhaltiges Gas wird der Bereich der Kohlenstoffablagerung deswegen kleiner mit steigendem Druck. In der Region des Kohlenmonoxids ist die Änderung genau entgegengesetzt, da die Boudouard-Reaktion (3.1) zu einer Verringerung der Anzahl der gasförmigen Moleküle führt: Mit steigendem Druck wird der Bereich der Kohlenstoffbildung größer in der Nähe des Kohlenmonoxids.

Alleine mit dem CHO-Diagramm ist es nicht möglich, die Gleichgewichtszusammensetzung eines Gasgemisches zu berechnen: Eine vorgegebene Gasmischung führt zu einem einzigen Punkt im Diagramm, aber jeder Punkt kann sich aus unterschiedlichen Mischungen ergeben. Jedoch ist es möglich, die Menge an abgelagertem Kohlenstoff zu berechnen und den Punkt zu bestimmen, der dem Gas im Gleichgewicht entspricht, wenn es zu Kohlenstoffablagerungen kommt. Wenn sich kein Kohlenstoff bildet, ist der Punkt vor und nach dem Gleichgewicht ohnehin der selbe.

Wie die Menge an abgelagertem Kohlenstoff bestimmt werden kann, ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Die Quadrate entsprechen bei verschiedenen S/C-Verhältnissen befeuchtetem Methan vor Einstellung des Gleichgewichts. Die Kreise entsprechen auch bei verschiedenen S/C-Verhältnissen befeuchtetem Methan, aber nach der Einstellung des Gleichgewichts. Es wird immer so viel Kohlenstoff abgeschieden, dass sich das Gas nach dem Gleichgewicht gerade auf der Ablagerungsgrenze bei der untersuchten Temperatur befindet. Das Verhältnis H zu O wird durch die Kohlenstoffablagerung nicht geändert. Wenn man eine Gerade durch die obere Spitze des CHO-Diagramms und den Punkt vor Gleichgewicht zieht, ha-

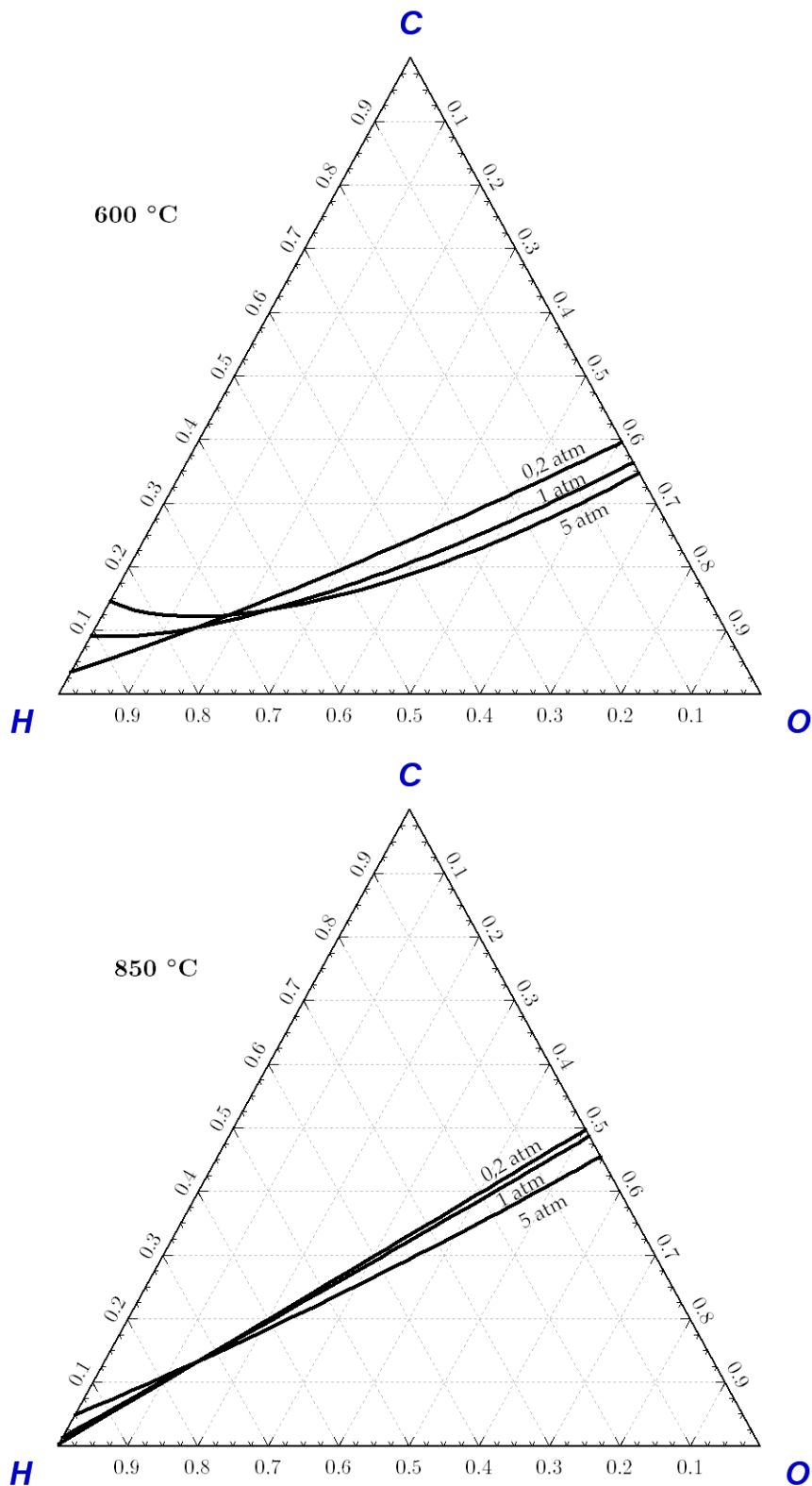


Abbildung 4.6: CHO-Dreiecksdiagramme bei 600 und 850 °C mit Kohlenstoffablagerungsgrenzen für einen Gesamtdruck von 0.2, 1 und 5 atm

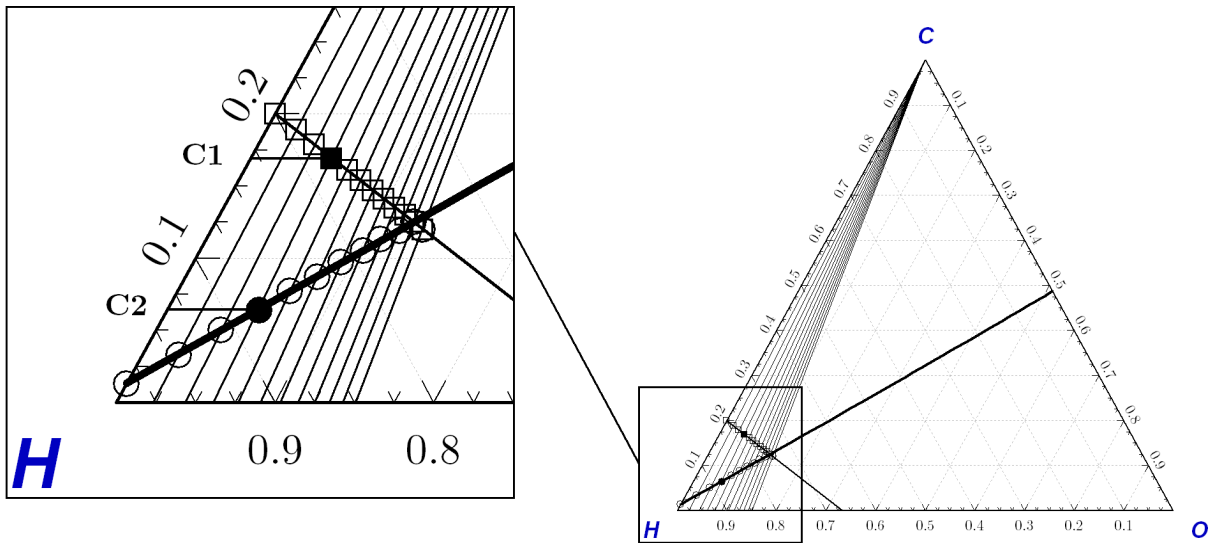


Abbildung 4.7: CHO-Dreiecksdiagramm und Ausschnitt mit Hilfslinien zur Bestimmung der abgelagerten Kohlenstoffmenge. Die eingetragenen Quadrate entsprechen der Gaszusammensetzung eines Methan-Wasserdampf-Gasgemischs vor der Einstellung des chemischen Gleichgewichts. Die Kreise entsprechen der Zusammensetzung des Gasgemischs nach der Einstellung des Gleichgewichts. Das S/C-Verhältnis wird schrittweise von 0 bis 1,1 erhöht.

ben auf dieser Linie alle Gasmischungen das gleiche H/O-Verhältnis. Der Schnittpunkt dieser Gerade mit der Kohlenstoffablagerungsgrenze entspricht der Gaszusammensetzung im Gleichgewicht, nachdem sich Kohlenstoff abgelagert hat.

Ist dieser Schnittpunkt grafisch bestimmt, lässt sich die abgelagerte Kohlenstoffmenge berechnen.  $C_{ein}$  ist die Anzahl in mol oder mol/s der Kohlenstoffatome, die im Gas am Anfang enthalten sind.  $C_1$  bezeichnet den C-Anteil im Gas vor dem Gleichgewicht,  $C_2$  den C-Anteil im Gas nach dem Gleichgewicht, abgelesen im CHO-Dreiecksdiagramm. Der  $C_{ein}$  des Anfangs bleibt entweder im Gas oder lagert sich als fester Kohlenstoff  $C_s$  ab:

$$C_s = C_{ein} \cdot \frac{1 - \frac{C_2}{C_1}}{1 - C_2} \quad (4.1)$$

### 4.3 Zusammenfassung

Alle hier präsentierten Darstellungsformen sind äquivalent, da sie auf den gleichen Annahmen beruhen. Insbesondere kann man ausgehend vom CHO-Dreiecksdiagramm oder vom (O/C, H/C)-Diagramm auf das minimale S/C-,  $O_2/C$ - oder  $CO_2/C$ -Verhältnis schließen. Die Menge an Informationen, die durch die Gleichgewichtsberechnungen gegeben wird, ist deutlich am größten: Es ist nicht nur bekannt, ob sich Kohlenstoff thermodynamisch bildet oder nicht, sondern auch in welcher Menge. Die Stoffmengen aller anderen Stoffe, insbe-

sondere Sauerstoff zur Berechnung der Nernstschen Spannung, sind ebenfalls bekannt.

Nachteilig für die Gleichgewichtsberechnungen ist jedoch, dass sie den Eindruck erwecken, dass Kohlenstoffbildung von den zugeführten Molekülen abhängt, während sie eigentlich nur von den zugeführten Elementen beeinflusst wird. Die minimalen S/C-, O<sub>2</sub>/C- und CO<sub>2</sub>/C-Verhältnisse machen ihrerseits eine kräftige und sehr einfache Aussage. Auch wenn das Verfahren allgemein anwendbar ist, sind die Ergebnisse aber auf einen bestimmten Brennstoff oder Gasmischung beschränkt. Im CHO-Dreiecksdiagramm sind schließlich sehr viele relevante Informationen gebündelt. Sie sind aber zum Teil nicht sofort zugänglich und können grafisch nur grob abgeschätzt werden.

Die Kohlenstoffablagerungsgrenzen können theoretisch als Funktion der Gaszusammensetzung, der Temperatur und des Drucks bestimmt werden. Der im vorherigen Kapitel erwähnte wichtige Einfluss der Stromdichte lässt sich ebenfalls theoretisch erfassen, da laut dem Faraday-Gesetz die Stromstärke proportional zu einem Sauerstoffionenstrom ist. In einem CHO-Diagramm bedeutet eine steigende Stromstärke eine Verschiebung des Punktes in Richtung der O-Ecke. Somit kann der Einfluss aller globalen Parameter auf die Kohlenstoffablagerungsgrenze theoretisch berechnet werden und insbesondere in einem CHO-Diagramm anschaulich dargestellt werden.





# Kapitel 5

## Experimenteller Aufbau

Versuche mit Pulvern oder an nicht funktionsfähigen Zellen, wie sie häufig in der Literatur in Form von temperaturprogrammierter Ablagerung, temperaturprogrammierter Oxidation (siehe Abschnitt 3.3.2) oder thermogravimetrischen Messungen zu finden sind, sind nur bedingt zur Untersuchung der Kohlenstoffablagerung geeignet. Der tatsächliche Aufbau der Zelle (Partikelgröße, Katalysatorträger, Anodendicke...) und die Betriebsbedingungen haben einen wesentlichen Einfluss auf die Kohlenstoffbildung, wie in Abschnitt 3.4 ausführlich erklärt wurde. Experimente mit Pulvern können zwar kostengünstig und schnell durchgeführt werden, lassen jedoch eine Reihe von Parametern außer Acht, die unter realen Bedingungen ausschlaggebend sind. Weiterhin muss eine kohlenstofftolerante Zelle eine hohe elektrochemische Aktivität und Reformierungsaktivität aufweisen. Diese Aktivitäten können am besten unter Last gemessen werden. Schließlich ist die Brennstoffzelle selbst auch ein Sensor für die Kohlenstoffablagerung, der als solcher genutzt werden sollte. Der hier verfolgte Ansatz ist, so viele Informationen wie möglich aus dem Zellbetrieb zu gewinnen. Es ist daher nötig, dass Brennstoffzellen vollständig funktionsfähig sind, wenn sie auf Kohlenstofftoleranz untersucht werden.

Zu berücksichtigen ist, dass die Messungen das zu untersuchende System beeinflussen: Impedanzmessungen und UI-Kennlinien führen dazu, dass die Zelle nicht bei einer exakt konstanten Last betrieben wird. Es ist auch nicht möglich, eine reale funktionierende Zelle nach dem Betrieb zu quenchen und bei Raumtemperatur in dem Zustand zu analysieren, wie er bei hohen Temperaturen war. Das Abkühlen der Zellen von Betriebstemperatur auf Raumtemperatur muss langsam und unbedingt unter leicht reduzierenden Bedingungen erfolgen, die eventuell die Kohlenstoffablagerungen vermindern.

Im folgenden Kapitel wird der experimentelle Aufbau vorgestellt, der es ermöglicht, die Brennstoffzelle unter kohlenstoffbildenden Bedingungen zu untersuchen und eindeutige, zu den einzelnen Betriebspunkten zeitnahe Beweise für die Bildung von Kohlenstoff zu finden. Zunächst werden die zwei SOFC-Teststände beschrieben, mit welchen die Versuche durchgeführt werden. In einem separaten Abschnitt wird die Zusammensetzung der untersuchten Brennstoffzellen vorgestellt. Schließlich wird die eingesetzte Messtechnik erklärt.

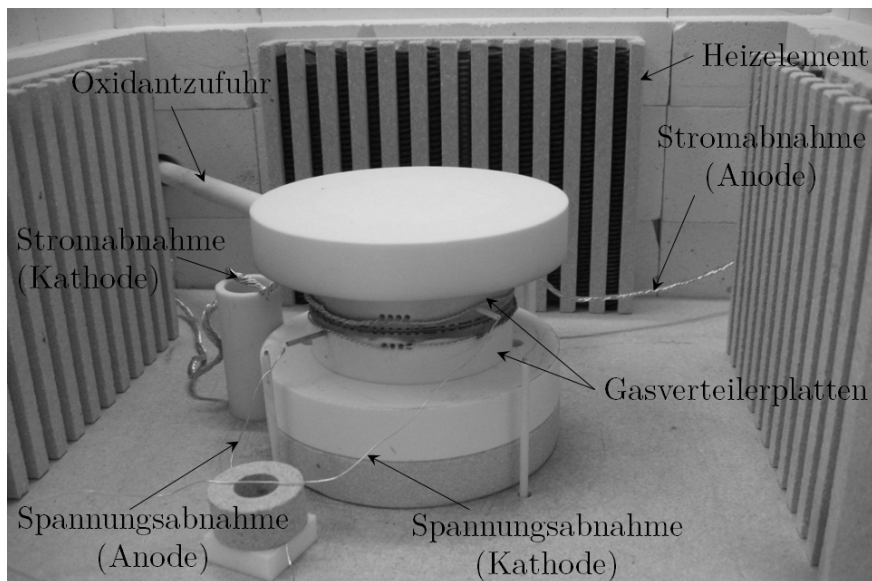


Abbildung 5.1: Zellaufnahme im SOFC-Teststand von ECN

## 5.1 Teststände

### 5.1.1 SOFC-Teststand von ECN

Der SOFC-Teststand für Messungen mit ungedichteten Zellen ist Eigentum von ECN. Auf die Form der ungedichteten Zellen wird später in Abschnitt 5.2 eingegangen. Wie in Abbildung 5.1 zu erkennen ist, ist die Zelle in der Mitte eines temperaturprogrammierbaren Ofens positioniert, der mit Schamottesteinen aus Aluminium- und Calciumsilikat isoliert ist. Der Ofen kann durch vier planare Heizelemente temperiert werden. Die Temperatur wird mithilfe von Thermoelementen vom Typ N an drei verschiedenen Stellen gemessen: An der Ofenwand zur Regelung der Ofentemperatur, am Rand der Brennstoffzelle und in der Mitte der Zelle auf der Anodenseite mit etwa 2 mm Abstand zur Anode.

Die Zelle ist zwischen zwei runden Bauteilen aus Aluminiumoxid platziert, die Kanäle zur Gasverteilung enthalten. Zwei weitere Bauteile aus Aluminiumoxid pressen die Zelle zusammen. Ein Keramikrohr, das auf der Abbildung nicht gezeigt wird, wird auf das obere keramische Bauteil aufgesetzt. Im kalten Zustand werden Gewichte auf dieses Rohr gelegt. Die Gewichte dienen dazu, eine gute Kontaktierung zwischen Elektroden und Stromsammelnetzen zu gewährleisten. In den vorgestellten Versuchen wird die Zelle gleich nach dem Einbau mit 4,5 kg beschwert. Wenn die Zelle eine Temperatur von 750 °C erreicht hat, wird dieses Gewicht vor der Reduktion auf 11 kg erhöht.

Der Brennstoff gelangt von unten zur Anode, während der Oxidant von der Seite zu der Kathode geführt wird. Das Hauptmerkmal dieses Teststands ist, dass die hier verwendeten Zellen nicht gedichtet werden können. Das heißt, dass der Brennstoff und der Oxidant am Rande der Zelle direkt aufeinander treffen und somit der restliche Brennstoff verbrannt

wird. Wegen dieses Aufbaus kann eine Rückdiffusion des Oxidants auf die Anodenseite nicht ausgeschlossen werden. Die Rückdiffusion wird limitiert, indem ein minimaler Durchfluss auf der Anodenseite gewährleistet wird und die Luft verdrängt. Normalerweise müssen hierfür mindestens 500 mL/min befeuchtetes Gas fließen.

Die Befeuchtung des Brennstoffs wird über die Temperatur eines direkt unter der Zelle stehenden Wasserbads eingestellt. Der Flansch des Befeuchters wird auf eine Temperatur geheizt, die 10 °C höher liegt als die Temperatur des Wasserbads selbst, damit eine Kondensation von Wassertropfen vermieden wird. Das Rohr, das zur Anode der Zelle führt, wird konstant auf 130 °C geheizt. Diese Temperatur verhindert die Bildung von kalten Stellen und Wassertröpfchen, die zu starken Variationen der Brennstoffbefeuchtung und der Zellspannung führen würde. Im Betrieb sind keine starken oder regelmäßigen Schwankungen der Spannung bei konstanter Last aufgetreten, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich tatsächlich keine Tropfen gebildet haben und die Befeuchtung über die Zeit konstant war. Eine Kalibrierung des Befeuchters wurde in der Vergangenheit von ECN durchgeführt und entspricht den theoretischen Berechnungen.

Auf der Kathodenseite dient ein Platinnetz zur Kontaktierung. Auf der Anodenseite werden zwei Goldnetze eingesetzt, die um 45° verdreht und punktgeschweißt sind. Strom wird von beiden Elektroden über je 19 Platindrähte mit je 0,5 mm Durchmesser entnommen. Die zwei zusätzlichen Platindrähte, die zur Spannungsmessung dienen, werden im Ofen gekreuzt. Dies hat sich als effiziente Maßnahme erwiesen, um induktive Einflüsse der Messapparatur bei der Impedanzmessung zu vermindern. Sie genügt aber nicht immer. Außerhalb des Ofens muss der Draht zur Anodenpotentialmessung um den Draht zur Strommessung auf der Anodenseite gewickelt werden, damit das Impedanzspektrum die reale Achse bei hohen Frequenzen eindeutig schneidet, wie später noch erklärt wird.

Die Gasflüsse werden mit Durchflussmessern vom Typ Bronkhorst HI-TEC EL-FLOW geregelt. Der Strom wird über eine programmierbare elektronische Last eingestellt (Kikusui PLZ 603 W, 120 A maximal), die eine höhere Eingangsspannung als die von der Brennstoffzelle gelieferte benötigt und aus diesem Grund nur in Reihe mit einer Spannungsquelle von Delta Elektronika (SM 30-100 D) verwendet werden kann. Um eine Überhitzung der Platindrähte bei Stromabnahme zu verhindern, dürfen maximal 50 A entnommen werden. Nach den bei ECN üblichen Standards werden Strom-Spannung-Kennlinien automatisch aufgenommen, jeder Betriebspunkt der Kennlinie wird hierfür 20 Sekunden lang eingestellt.

### 5.1.2 SOFC-Teststand der TU München

Am Lehrstuhl für Energiesysteme wurde ein SOFC-Teststand gebaut, der den Betrieb von gedichteten Zellen ermöglicht. Einzelheiten zu diesem Teststand befinden sich in [BM08]. Der prinzipielle Aufbau des Teststands der TUM ist ähnlich dem von ECN, nur die inneren

Keramikaufnahmen unterscheiden sich stark.

Die Zelle wird hier in die Mitte eines Ofens der HTM Reetz GmbH gesetzt, dessen Temperatur sich über vier Heizplatten und einen Regler E5CK der Firma Omron einstellen lässt. Als Isolierungsmaterial dienen ebenfalls Schamottesteine. Die Ist-Temperatur des Ofens wird über ein Thermoelement vom Typ K erfasst, das sich an der Ofenwand befindet. Drei zusätzliche Thermoelemente vom Typ K werden zur Bestimmung der Brennstoffzellentemperatur herangezogen: Das erste (T13) befindet sich im Anodenzufuhrrohr nahe an der Zelle, das zweite (T14) etwa in der Mitte des Ofens, das dritte (T15) am Kathodengasaustritt. Für die Auswertung wird im Normalfall die Ist-Temperatur des Ofens als grobe Angabe verwendet, ansonsten der Mittelwert aus T13 und T15.

Zwei Keramikaufnahmen dienen dazu, das Gas auf die Elektroden zu verteilen. Diese Halterungen aus Aluminiumoxid AL23 sind Sonderanfertigungen der Firma Friatec und enthalten viele Kanäle sowie Bohrungen für Strom- und Spannungsdrähte und Thermolemente. Auf die obere Keramikaufnahme wird eine Druckverteilerplatte gelegt. Auf diese kommt ein langes Keramikrohr, das außerhalb des Ofens bis in die kalte Laborumgebung führt. Auf dieses Rohr werden Gewichte aufgestellt, die alle im kalten Zustand aufgebracht werden und in Summe 24 kg wiegen, ohne den Druckverteiler zu berücksichtigen.

Um die Dichtigkeit des Aufbaus zu gewährleisten werden zwischen der Brennstoffzelle und den Keramikaufnahmen quadratische Golddichtungen eingesetzt. Diese Dichtungen werden aus Golddrähten von Heraeus mit 99,99 % Reinheit und 1 mm Durchmesser in Form gebracht: Zwei auf 1,2 mm zusammengepresste Golddichtungen auf der Anodenseite, eine 1 mm dicke Golddichtung auf der Kathodenseite. Somit werden Anodenraum und Kathodenraum jeweils von der Außenatmosphäre getrennt. Für die Trennung zwischen Kathoden- und Anodenraum sorgt weiterhin der Elektrolyt. Der gedichtete Aufbau ermöglicht insbesondere Messungen des Anodenabgases.

Die Brennstoffzufuhr erfolgt von unten durch ein Keramikrohr aus Aluminiumoxid, das mit dem Keramikkleber Cerama-Dip 538N der Firma Kager GmbH befestigt wurde. Dieses Rohr wird auf 220 °C geheizt, um eine Vorwärmung des Anodengases zu gewährleisten. Das Anodengas verlässt die Brennstoffzelle ebenfalls unten und wird mit einer Begleitheizung von Horst auf 120 °C gehalten, um die Kondensation des Wasserdampfs zu vermeiden. Die Luft wird von oben über einen Silikonschlauch und ein Keramikrohr geführt und nach Verlassen der Zelle in die Außenatmosphäre geleitet.

Für den Teststand ist zwar eine Befeuchtungsanlage vorgesehen, doch zeigen gravimetrische Messungen und Messungen mit einem Taupunktspiegelmessgerät, dass die Befeuchtung nicht zuverlässig eingestellt werden kann und vom durchströmenden Gasvolumenstrom stark abhängig ist. Die größten Abweichungen von den theoretischen Berechnungen auf Grundlage der Gassättigung werden für kleine Gasströme unter 100 mL/min registriert. Weiterhin werden bei hohen Befeuchtungen auffällige, regelmäßige Spannungsschwankungen an der Brennstoffzelle beobachtet. Nach mehreren Verbesserungsmaßnah-

men (höherer Regeltemperatur der Begleitheizungen, Abbau von Toträumen, anderer Ausrichtung der Zuleitungen, gestufter Begleitheizungen, Spülung mit niedrigen Stickstoffströmen) konnten die Probleme nicht komplett behoben werden. Das Anodengas kann also nur bei Raumtemperatur zuverlässig befeuchtet werden.

Auf der Kathodenseite wird die Zelle mit einem Platinnetz (0,06 mm Drahtdurchmesser, 1024 Maschen/cm<sup>2</sup>, 99 % Reinheit, Firma Chempur) kontaktiert, auf welchem 15 Platindrähte mit 0,3 mm Durchmesser punktgeschweißt sind und nach außen geführt werden. Ein Draht dient zur Spannungsmessung, die restlichen zur Stromabnahme. Auf der Anodenseite befindet sich ein Nickelnetz (0,17 mm Drahtdurchmesser, 558 Maschen/cm<sup>2</sup>, 99 % Reinheit, Firma Chempur), auf welchem 8 Platindrähte angeschweißt sind. Die Impedanzanlage wird außerhalb des Hochtemperaturbereichs angeschlossen.

Die Gasflüsse werden über Durchflussmesser vom Typ 8711 von Bürkert geregelt. Die elektronische Last stellt das Modell ELA 250 W von Zentro-Elektrik dar und wird unterstützt durch die Spannungsquelle 510061 von Voltcraft. Die Messdatenerfassung erfolgt über einen Messrechner mit der Software LabView 8.2. Die Software ermöglicht zwar eine automatische Aufnahme von Strom-Spannung-Kennlinien, in der Praxis werden die Kennlinien jedoch manuell aufgenommen.

## 5.2 Verwendete Anodenmaterialien

Die ungedichteten Zellen für den SOFC-Teststand von ECN haben eine runde Form mit einem Außendurchmesser von 80 mm. Der Elektrolyt, die tragende Schicht, wird durch Foliengießen hergestellt, die Elektroden durch Siebdruck. In der Mitte der Zelle werden keine Elektroden aufgetragen, so dass die aktive Zellfläche etwa 47 cm<sup>2</sup> beträgt. Die gedichteten Zellen haben eine quadratische Form, sie sind 100 cm<sup>2</sup> groß und haben eine aktive Fläche von 90 cm<sup>2</sup>.

Die Zellen werden nach dem folgenden Verfahren benannt: Der erste Buchstabe gibt die tragende Schicht an (E für Elektrolyten und A für Anode), der zweite Buchstabe das Material, mit dem das Zirkonoxid des Elektrolyten dotiert wird (Y für Yttriumoxid und Sc für Scandiumoxid). Die Zahl steht für die Betriebstemperatur der Zelle, wenn nicht anders im Text verzeichnet. Eine Zelle mit einer runden Form, also eine ungedichtete Zelle, bekommt zusätzlich das Zeichen  $\circ$  am Ende ihrer Bezeichnung. Zwei Brennstoffzellen vom Typ ESc850 werden getestet und werden durch den Buchstaben a und b am Ende der Bezeichnung unterschieden.

Vier verschiedene Zelltypen werden getestet, deren Aufbau in Tabellen 5.1 und 5.2 detailliert beschrieben wird. Die Zellen EY850 und AY600 sind Standardzellen von ECN und das Ergebnis langjähriger Entwicklung. Wie man an den Schichtdicken erkennen kann, ist EY850 eine elektrolytgestützte Zelle. Als Elektrolyt dient das Standardmaterial YSZ. Diese Zelle wird üblicherweise bei 850 °C betrieben. AY600 ist anodengestützt und

Tabelle 5.1: Zusammensetzung der Brennstoffzellen EY850 und EY850 $\circ$ 

| Schicht    |                  | Material  | Dicke            |
|------------|------------------|---|------------------|
| Anode      | Sammelschicht    | Nickel  | 20 $\mu\text{m}$ |
|            | Funktionsschicht | Ni-Gd <sub>0.1</sub> Ce <sub>0.9</sub> O <sub>1.95</sub> (5GDC)   | 20 $\mu\text{m}$ |
|            | Adhäsionsschicht | Gd <sub>0.4</sub> Ce <sub>0.6</sub> O <sub>1.8</sub> (25GDC) + 2 mol% CoO   | 5 $\mu\text{m}$  |
| Elektrolyt |                  | Y <sub>0.06</sub> Zr <sub>0.94</sub> O <sub>1.97</sub> (3YSZ)   | 90 $\mu\text{m}$ |
| Kathode    | Funktionsschicht | La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> + Y <sub>0.15</sub> Zr <sub>0.85</sub> O <sub>1.93</sub> (8YSZ) | 20 $\mu\text{m}$ |
|            | Sammelschicht    | La <sub>0.75</sub> Sr <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub> (LSM)   | 20 $\mu\text{m}$ |

kann daher bei geringeren Temperaturen bis zu 600 °C betrieben werden. Bei geringen Temperaturen muss die LSM-Kathode durch eine LSCF-Kathode ersetzt werden, damit die ionische Leitfähigkeit auf einem akzeptablen Niveau bleibt. LSCF ist die Abkürzung für die chemische Summenformel La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub>. Diese beiden Standardzellen sind aber von ECN nicht speziell auf Kohlenstofftoleranz untersucht worden, sondern sind für den Betrieb mit Wasserstoff optimiert.

Zelle EY850 $\circ$  unterscheidet sich von Zelle EY850 nicht nur durch ihre Form, sondern auch durch ihre Funktionsschicht. Sie enthält gröbere Nickelpartikel mit einem mittleren Partikeldurchmesser vor der Herstellung von 5  $\mu\text{m}$  anstatt von 1  $\mu\text{m}$ , enthält dafür aber weniger Nickel: In EY850 $\circ$  beträgt das Verhältnis Ni zu GDC 50 zu 50 Massen%, während der Nickelanteil in Zelle EY850 65 Massen% beträgt.

EY850 $\circ$  und ESc850 sind speziell für die hier vorgestellten Versuche entwickelt worden und sind noch keine ausgereiften Produkte. Durch die Änderung des mittleren Partikeldurchmessers bei EY850 $\circ$  soll die Tendenz zur Kohlenstoffablagerung vermindert werden. ESc850 ist eine elektrolytgestützte Brennstoffzelle, die aber dank der hohen ionischen Leitfähigkeit von Scandiumoxid grundsätzlich auch bei 600 °C arbeiten könnte. Durch den Vergleich zwischen EY850 und ESc850 kann daher der Einfluss des Anoden- und des Trägermaterials auf die Kohlenstoffablagerung untersucht werden. ESc850 sollte auch bei 600 °C betrieben werden können, was eine Untersuchung des alleinigen Einflusses der Temperatur ermöglichen würde. Ein Vergleich zwischen AY600 und ESc850 bei 600 °C würde Schlussfolgerungen bezüglich Anodendicke und Anodenmaterial zulassen. Wie später noch gezeigt, hat sich leider der Betrieb von ESc850 bei 600 °C als instabil erwiesen, so dass mehrere Vergleiche entfallen mussten. Tabelle 5.3 zeigt, wie der Einfluss von verschiedenen Parametern auf die Kohlenstoffablagerung mit den getesteten Zellen analysiert werden kann.

Tabelle 5.2: Zusammensetzung der Brennstoffzellen AY600 und ES850

| Schicht    | AY600                          |                          | ES850a und ES850b  |                       |
|------------|--------------------------------|--------------------------|--|-----------------------|
|            | Material                       | Dicke                    | Material   | Dicke                 |
| Anode      | Sammelschicht                  | NiO                      | NiO  | 10 – 20 $\mu\text{m}$ |
|            | Ausgleichsschicht <sup>a</sup> | 8YSZ                     | -  | -                     |
|            | Tragende Schicht               | NiO-8YSZ 50 – 50 Massen% | -  | -                     |
|            | Funktionsschicht               | NiO-8YSZ 50 – 50 Massen% | 5GDC + fein 20 % NiO   | 10 – 15 $\mu\text{m}$ |
|            | Adhäsionsschicht               | -                        | -  | -                     |
| Elektrolyt | 8YSZ                           | 3 – 5 $\mu\text{m}$      | $\text{S}_{\text{Ce}_{0,20}\text{Ce}_{0,01}\text{Zr}_{0,79}\text{O}_{1,90}}$ | 200 $\mu\text{m}$     |
| Kathode    | Schutzschicht                  | YDC oder GDC             | YDC oder GDC   | 3 – 5 $\mu\text{m}$   |
|            | Funktionsschicht               | LSCF                     | LSCF   | 12 – 15 $\mu\text{m}$ |
|            | Sammelschicht                  | -                        | -  | -                     |

<sup>a</sup> Bei einer anodengestützten Zelle kann eine Ausgleichsschicht eingesetzt werden, um eine Verformung der Zelle zu vermeiden: Die tragende Schicht ist zwischen zwei 8YSZ-Schichten eingeklemmt, die für mechanische Stabilität sorgen. Die gasdichte Ausgleichsschicht muss mit Löchern versehen werden, um einen Durchgang der gasförmigen Produkte und Edukte zu der Funktionsschicht zu ermöglichen.

Tabelle 5.3: Untersuchung des Einflusses von verschiedenen Parametern auf die Kohlenstoffablagerung

|                                | EY850 <sub>o</sub> | EY850 | AY600 | ESc850 |
|--------------------------------|--------------------|-------|-------|--------|
| Befeuchtung                    | ⊗                  |       |       |        |
| Stromdichte                    | ⊗                  | ⊗     | ⊗     | ⊗      |
| Größe der Nickelpartikel       | X                  | X     |       |        |
| Anoden- und Trägermaterial     |                    | X     |       | X      |
| Temperatur                     |                    |       |       | (⊗)    |
| Anodenmaterial und Anodendicke |                    |       | (X)   | (X)    |

X durch Vergleich zwischen zwei Zellen

⊗ durch Versuche mit dieser einen Zelle

() geplant aber entfällt, weil ESc850 nicht bei 600 °C betrieben werden kann

## 5.3 Messverfahren und Messtechnik

### 5.3.1 Leerlaufspannung

Rückschlüsse auf Umwandlungsvorgänge ausgehend von der alleinigen Messung der Leerlaufspannung der Brennstoffzelle können nur in seltenen, begrenzten Fällen gemacht werden. Hervorragende Beispiele sind in [NSS<sup>+</sup>09], [Fra09] und [HFK09] zu finden. [NSS<sup>+</sup>09] behandelt den Einfluss der Konzentration von Thiophen auf die Leerlaufspannung, [Fra09] und [HFK09] den Einfluss der Teere.

Andere Autoren ziehen aus der Beobachtung der Leerlaufspannung falsche Schlussfolgerungen. [LB03] meint zum Beispiel, aus der Änderung der Leerlaufspannung über die Temperatur den Mechanismus der Stromerzeugung beim Betrieb mit Methan identifizieren zu können. Mögliche Mechanismen sind die partielle oder vollständige Oxidation von Methan, die Oxidation von CO oder die Oxidation von C. Die gemessene Änderung der Leerlaufspannung entspricht angeblich der theoretisch erhaltenen Nernstschen Spannung, wenn angenommen wird, dass Methan gecrackt wird und der entstandene Kohlenstoff elektrochemisch genutzt wird. Ein ähnlicher Ansatz ist in [KFSC02] zu finden. Leider vergessen beide Autoren, dass die Grundvoraussetzung für den Einsatz der Partialdrücke der Reaktanden in die Nernstsche Gleichung die Annahme des chemischen Gleichgewichts auf der Anodenseite ist, wie in Abschnitt 2.4 ausführlich erklärt.



### 5.3.2 Strom-Spannung-Kennlinie

Das Prinzip der Strom-Spannung-Kennlinie ist schon in Abschnitt 2.5 vorgestellt worden: Ein elektrischer Strom wird durch die elektronische Last vorgegeben, und die sich einstellende Spannung wird gemessen. Der typische Verlauf der UI-Kennlinie ist in Abbildung 2.5 gezeigt. Die UI-Kennlinie gibt verschiedene Aussagen über das Verhalten der Brennstoffzelle.

Zuerst kann daraus für jeden Betriebspunkt der Gesamtwiderstand oder ASR der Brennstoffzelle berechnet werden, siehe Gleichung (2.40). Der Gesamtwiderstand aus der UI-Kennlinie sollte mit dem Gesamtwiderstand aus der Impedanzspektroskopie identisch sein [KNN<sup>+</sup>04], er kann deshalb zur Kontrolle der Einstellparameter der Impedanzspektroskopie verwendet werden.

Das Abknicken der Kennlinie bei hohen Strömen gibt weiterhin Informationen über die Verfügbarkeit des Brennstoffs und somit über die elektrochemische Aktivität der Zelle beim Betrieb mit Wasserstoff und über die Reformierungsaktivität beim Betrieb mit Methan. Zur Bewertung der elektrochemischen Aktivität sollte eigentlich die in Abschnitt 2.5.1 vorgestellte Austauschstromdichte verwendet werden. Diese kann jedoch in den folgenden Versuchen nicht ermittelt werden, da sie die Benutzung von Halbzellen mit Referenzelektroden erfordert [LD03].

Die elektrochemische Aktivität einer Brennstoffzelle kann aber auch quantitativ anhand des maximalen Stroms abgeschätzt werden, der mit dem zugeführten Brennstoff produziert wird. Die theoretische Definition dieses maximalen Stroms ist:

$$I_{max} = nF\dot{n}_{BS} \quad (2.22)$$

mit dem gesamten zugeführten Brennstoffstrom  $\dot{n}_{BS}$ . Ist die Anode elektrochemisch sehr aktiv, ist sie imstande, während dessen Verweilzeit an der Anode den gesamten Wasserstoff umzusetzen, so dass die maximal theoretische Stromstärke erreicht wird. Eine schlechte elektrochemische Aktivität kann dafür sorgen, dass der theoretische Wert nicht erreicht wird, sondern nur ein praktischer Wert, der im Folgenden  $I_{max}^*$  genannt wird. Das Verhältnis zwischen  $I_{max}^*$  und  $I_{max}$  gibt Aufschluss darüber, wie gut die elektrochemische Aktivität der Zelle ist. Ein ähnliches Kriterium kann für die Reformierungsaktivität benutzt werden, wenn Methan anstatt von Wasserstoff als Brennstoff eingesetzt wird.

Die Bestimmung von  $I_{max}^*$  ausgehend von der UI-Kennlinie mag auf den ersten Blick einfach erscheinen. Wie in Abbildung 2.5 zu sehen ist, entspricht  $I_{max}$  dem Kurzschlussstrom (also  $I$  bei  $U = 0$ ), und die Ableitung der UI-Kennlinie wird für  $I_{max}$  unendlich. Aus mehreren Gründen ist diese einfache Bestimmung in der Praxis oft nicht möglich. Der Gesamtwiderstand der Zelle kann so hoch sein, dass der Durchgang der UI-Kennlinie durch die X-Achse schon im linearen, ohmisch dominierten Bereich stattfindet. In der Regel ist der Abfall der Spannung mit steigender Stromdichte nicht sehr deutlich, so dass

sich keine unendliche Ableitung ergibt. Weiterhin sind die Spannungen bei hohen Strömen sehr instabil. Letztlich können bei hohen Strömen andere Reaktionen einsetzen, wie zum Beispiel die Nickeloxidation, die zu einem weiteren Abflachen der UI-Kennlinie führen.

Daher muss ein anderes Kriterium als  $I_{max} = I(U = 0)$  oder  $\left(\frac{dU}{dI}\right)_{I_{max}} = -\infty$  festgelegt werden, um die Aktivität der Zellen anhand deren UI-Kennlinien objektiv zu bewerten. Als geeignetes Kriterium hat sich Folgendes erwiesen:  $I_{max}^*$  entspricht dem Wert des Stromes, bei welchem der Betrag der Ableitung zum ersten Mal mindestens viermal so groß ist wie der minimale Betrag der Ableitung.

### 5.3.3 Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ermöglicht prinzipiell die Auftrennung von Gasgemischen und darüber hinaus die Identifikation und die Quantifizierung der einzelnen Komponenten des Gasgemischs.

Ein Trägergas wird dabei als mobile Phase verwendet und transportiert die Gasprobe durch dünne gewickelte Röhren, sogenannte Säulen. Die Säulen werden innen mit einer stationären Phase ausgekleidet und in einem temperaturkontrollierten Ofen eingebracht. Je nach physikalischen Eigenschaften der einzelnen Gasmoleküle entstehen unterschiedliche Wechselwirkungen mit der stationären Phase der Säulen. Es ergeben sich unterschiedliche Ad- und Desorptionszeiten, die für jedes Molekül eine besondere zeitliche Verzögerung verursachen. Der Austrittszeitpunkt eines Moleküls, oder Retentionszeit, wird am Säulenende durch einen Detektor gemessen und ist charakteristisch für das Molekül. Über die Intensität des Signalausgangs kann auf die Menge der Gaskomponente zurückgeschlossen werden. Der Verlauf der Intensität des Signals über die Zeit wird Chromatogramm genannt und bildet die Grundlage für die Bestimmung der Gaszusammensetzung. Die dort auftretenden Peaks werden nach einer vorgegebenen Methode integriert, einzelnen Gaskomponenten zugeordnet und dank Kalibriermessungen in Gasmengen umgerechnet.

Für die in Abschnitt 6.2 vorgestellten Messungen wird ein bereits vorhandener Gaschromatograph vom Typ HP6890 von Hewlett Packard verwendet. Als mobile Phase dient Helium. Im Ofen sind zwei Säulen eingebaut: Eine HP Plot Q, die polare von unpolaren Molekülen trennen kann, und eine HP Plot Molecular Sieve 5A, die die Gase aufgrund ihrer Molekülgröße auftrennt. Allein die Kenntnis der Säuleneigenschaften reicht aber in der Regel nicht aus, um vorherzusagen, in welcher genauen Reihenfolge die Gase auf den Detektor treffen. Sehr hilfreich für eine solche Vorhersage sind Chromatogramme, die auf der Internetseite von Agilent Technologies zur Verfügung stehen und für verschiedene Applikationen die Trennleistung der Säulen zeigen [Agi09].

Die Temperatur des Ofens und die Schaltzeit der Ventile müssen so gesteuert werden, dass die Komponenten klar voneinander unterschieden werden, die Säulen aber nicht geschädigt werden und die Messzeit sich in Grenzen hält. Dafür müssen Kompromisse ein-

gegangen werden. Die Verschaltung der Säulen und die Methoden, die zur Aufnahme und zur Integration der meisten hier präsentierten Chromatogramme genutzt wurden, sind in Anhang D aufgeführt.

Die Gaschromatographie ermöglicht die zeitnahe Messung aller gasförmigen Komponenten, die die Brennstoffzelle verlassen: Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid. Nur Wasserdampf wird vorher auskondensiert. Die Analyse der Gaschromatogramme ermöglicht daher Rückschlüsse auf die an der Anode stattfindenden Reaktionen.

### 5.3.4 Impedanzspektroskopie

#### 5.3.4.1 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Wenn man einem elektrischen oder elektrochemischen System eine mit der Zeit variable Spannung der Form  $u(t) = U_m \cdot \sin(\omega t)$  aufprägt, bekommt man als Antwort ein Signal für den Strom der Form  $i(t) = I_m \cdot \sin(\omega t + \theta)$ . Hierbei ist  $\omega$  die Kreisfrequenz, die mit der Frequenz  $f$  über folgende Gleichung verbunden ist:

$$\omega = 2\pi f \quad (5.1)$$

$\theta$  ist die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom. Betrachtet man das Beispiel des Kondensators, so gilt:

$$i(t) = C \cdot \frac{du(t)}{dt} = C\omega \cdot U_m \cdot \cos(\omega t) = C\omega \cdot U_m \cdot \sin(\omega t + \pi/2) \quad (5.2)$$

$$I_m = C\omega \cdot U_m \quad (5.3)$$

$$\theta = \pi/2 \quad (5.4)$$

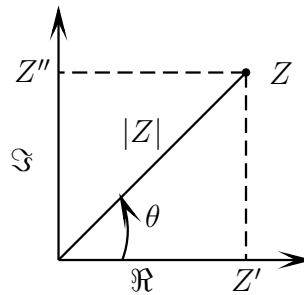
Wie schon an diesem einfachen Beispiel zu erkennen ist, sind in der Beschreibung eines elektrischen Kreislaufs Differentialgleichungen involviert, und man muss eine Lösung für ein System von Differentialgleichungen finden. Um dies zu vermeiden wird die Fourier-Transformation benutzt, die Gleichungen aus dem Zeitbereich in den Frequenzbereich umwandelt und eine einfachere mathematische Behandlung der vorkommenden zeitabhängigen Größen zulässt. Nun gilt:

$$U(j\omega) = U_m e^{j\omega t} \quad (5.5)$$

mit der Eulerschen Identität:

$$e^{j\omega t} = \cos(\omega t) + j \cdot \sin(\omega t) \quad (5.6)$$

$j$  ist hier die imaginäre Einheit ( $j^2 = -1$ ). Es gilt  $u(t) = \Im(U(j\omega))$ .


 Abbildung 5.2: Darstellung der Impedanz  $Z$  in der komplexen Ebene

Mit dieser Notation lässt sich im Fall des Kondensators der Strom einfach durch Multiplikation mit einem Faktor aus der Spannung erhalten:

$$I(j\omega) = jC\omega \cdot U(j\omega) \quad (5.7)$$

Eine Ableitung im Zeitbereich entspricht also einer Multiplikation mit  $j\omega$  im Frequenzbereich.

Durch die Einführung der Fourier-Transformation ist es möglich, im Allgemeinen eine sogenannte Impedanzfunktion  $Z(j\omega)$  zu definieren, die das Konzept des Ohmschen Widerstands für imaginäre Zahlen übernimmt und die Änderung der Spannung als Funktion des Stroms beschreibt:

$$Z(j\omega) = \frac{U(j\omega)}{I(j\omega)} \quad (5.8)$$

Für den Kondensator gilt  $Z = \frac{1}{jC\omega}$ .

Die Impedanz eines elektrischen Kreislaufs mit mehreren Elementen lässt sich mit den gleichen Regeln berechnen wie mit normalen Ohmschen Widerständen:

$$Z_{\text{gesamt, Serie}} = \sum_i Z_i \quad (5.9)$$

$$Z_{\text{gesamt, Parallel}} = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{Z_i}} \quad (5.10)$$

Die Impedanz  $Z$  ist im Allgemeinen eine komplexe Zahl und lässt sich daher wie üblich auf zwei Arten ausdrücken, die auch in Abbildung 5.2 dargestellt sind:

$$Z = Z' + jZ'' \quad \text{oder} \quad Z = |Z| e^{j\theta} \quad (5.11)$$

Diese zwei Formen sind für die Impedanz elektrischer Systeme besonders relevant, da sie zu zwei verschiedenen Darstellungen führen: Im Nyquist-Diagramm ist die Impedanz in einer komplexen Ebene aufgetragen, während ein Bode-Diagramm eigentlich aus zwei Diagrammen besteht und die Änderung des Betrags  $|Z|$  und des Arguments  $\theta$  als Funktion der Frequenz darstellt.

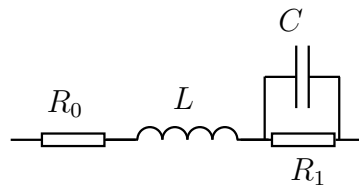


Abbildung 5.3: Schaltbild für einen elektrischen Kreislauf

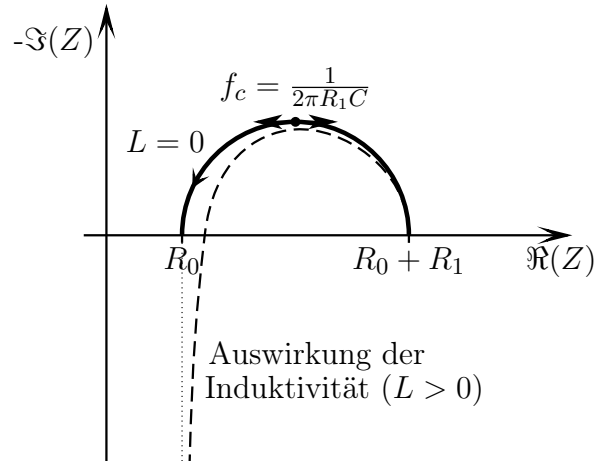


Abbildung 5.4: Zu Schaltbild 5.3 korrespondierendes Impedanzspektrum

In Tabelle 5.4 sind die Impedanzen üblicher Elemente aufgeführt. Es ist hierbei anzumerken, dass das Element konstanter Phase für besondere Werte vom Parameter  $\alpha$  eine Kapazität ( $\alpha = 1$ ,  $Q = C$ ) oder eine Induktivität ist ( $\alpha = -1$ ,  $Q = L$ ). Es ist also eine Verallgemeinerung, insbesondere der Kapazität, die nicht idealen Komponenten entspricht.

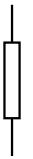

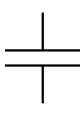


Nun ist es wichtig zu wissen, welches Element und welcher Parameter welchen Einfluss auf das Impedanzspektrum haben. Dafür betrachten wir das einfache Schaltbild in Abbildung 5.3. Die Impedanz dieser Schaltung lässt sich nach den Regeln (5.9) und (5.10) wie folgt berechnen:

$$Z = R_0 + jL\omega + \frac{R_1}{1 + jR_1C\omega} \quad (5.12)$$

Das mit dieser Schaltung erhaltene Impedanzspektrum ist in Abbildung 5.4 zu sehen.

Betrachten wir zuerst den Fall  $L = 0$ . Für  $\omega = 0$  ist  $Z = R_0 + R_1$  nach Gleichung (5.12). Für  $\omega = +\infty$  ist  $Z = R_0$ . Der Start- und der Endpunkt des Spektrums befinden sich also auf der realen Achse und der Abstand zwischen ihnen beträgt  $R_1$ . Von den niedrigen zu den hohen Frequenzen wird ein Halbkreis mit dem Durchmesser  $R_1$  beschrieben. Die Größe der Kapazität  $C$  hat keinerlei Einfluss auf die Form der Kurve, aber sie bestimmt bei welcher Frequenz der Höhepunkt des Halbkreises erreicht wird. Diese sogenannte kritische Frequenz ist gleich  $f_c = \frac{1}{2\pi R_1 C}$ . Für ein Element konstanter Phase gilt  $f_c = \frac{1}{2\pi R_1^{1/\alpha} Q}$ .

Tabelle 5.4: Impedanz üblicher Elemente eines elektrischen Kreislaufs

| Name                     | Schaltzeichen   | Impedanz   | Physikalische Bedeutung   |
|--------------------------|---|--|---|
| Widerstand               |    | $Z = R$  | Eigenschaft eines Leiters, die Fortbewegung elektrischer Ladungen zu behindern  |
| Induktivität             |    | $Z = jL\omega$                                   | elektrische Eigenschaft eines stromdurchflossenen elektrischen Leiters aufgrund des Magnetfeldes, das ihm durch den Stromfluss umgibt |
| Kapazität                |    | $Z = \frac{1}{jC\omega}$                         | Fähigkeit, eine elektrische Ladung zu speichern   |
| Element konstanter Phase |   | $Z = \frac{1}{(Qj\omega)^\alpha}$                | elektrische Eigenschaft heterogener, nicht idealer Systeme  |
| Warburg-Element          |  | $Z = R \frac{\tanh[(jT\omega)^p]}{(jT\omega)^p}$ | Modell für die Diffusion für ein Partikel   |

Wenn die Induktivität nicht gleich null ist, macht sich dies im Hochfrequenzbereich bemerkbar, es entsteht eine Gerade. Es ist zu beachten, dass eine hohe Induktivität das Ablesen des Widerstands  $R_0$  verfälschen und in Richtung höherer Werte verschieben kann, wie in Abbildung 5.4 zu erkennen ist.

Die Impedanzspektroskopie besteht in der Messung der Impedanz eines Systems, zum Beispiel einer Brennstoffzelle, bei verschiedenen Frequenzen, indem eine niedrige Spannung oder ein niedriger Strom aufgeprägt werden oder der vorhandenen Betriebsspannung oder Betriebsstrom überlagert werden. Definierte Prozesse treten je nach Ablaufgeschwindigkeit bei bestimmten Frequenzen verstärkt auf und können somit identifiziert werden. Ladungstransferprozesse werden beispielsweise bei höheren Frequenzen erwartet als Diffusionsprozesse [GK07].

Bei Brennstoffzellen gilt grundsätzlich, dass der Gesamtwiderstand vermindert werden soll. Die Impedanzspektroskopie erlaubt es, den Gesamtwiderstand auf verschiedene Prozesse zu unterteilen und in Teilwiderstände zu zersetzen. Mit dieser Information kann die Brennstoffzelle gezielt optimiert werden. Ein typisches Spektrum für eine Brennstoffzelle setzt sich aus mehreren Bögen zusammen. Die Zuordnung eines elektrochemischen Prozesses zu einem bestimmten Bogen gestaltet sich insbesondere für komplette Zellen schwierig, da sich die Vorgänge an der Kathode und an der Anode überlagern. Es muss durch Voruntersuchungen gezeigt werden, welcher Bogen für welchen Prozess charakteristisch ist. Als Voruntersuchungen bieten sich Variationen der Gaszusammensetzung, des Durchflusses, der Belastung und der Temperatur an [GKLS97, KNN<sup>+</sup>04]. Im Abschnitt 6.1.4 wird noch gezeigt, wie sich Impedanzspektren interpretieren lassen. Es werden nur die Werte der Widerstände und der kritischen Frequenzen ausgewertet.

#### 5.3.4.2 Material und Einstellungen

Die Impedanzmessungen am Teststand von ECN werden mit einem Potentiostat/Galvanostat SI 1287 von Solartron gemessen, in Kombination mit einem Frequenzganganalysator SI 1255 von Schlumberger. Die Spektren werden mit der Software Zplot 2.9c aufgenommen und mit Zview 2.9b ausgewertet. Die Parameter zur Impedanzmessung werden optimiert, um glatte Spektren zu erhalten:

- überlagerter Wechselstrom: 1200 mA
- niedrigste Frequenz: 0,1 Hz
- höchste Frequenz: 5000 Hz
- Anzahl der Iterationen: 7

Die Impedanzspektroskopie am Teststand der TUM wird mit anderen Apparaten durchgeführt: SI 1286 von Solartron Instruments als Potentiostat/Galvanostat, SI 1260 als Frequenzganganalysator. Zplot 2.4 wird für die Aufnahme der Spektren genutzt, Zview 2.4

für deren Analyse. Die Einstellungen, die zu rauscharmen und vollständigen Ergebnissen in einem angemessenen Zeitrahmen führen, sind folgende:

- überlagerter Wechselstrom: 1000 mA
- niedrigste Frequenz: 0,01 Hz
- höchste Frequenz: 100000 Hz
- Anzahl der Iterationen: 3

Der Potentiostat/Galvanostat und der Frequenzganganalysator werden in beiden Fällen über einen Computer gesteuert, mit dem sie durch GPIB-Kabel verbunden sind. Der Potentiostat/Galvanostat ist mit vier BNC-Kabeln mit der Brennstoffzelle verbunden. Dabei sind die Arbeits- und Gegenelektrode mit den Stromkabeln der Brennstoffzelle verbunden, während die Referenzelektroden an die Spannungskabel angeschlossen sind. Dieser Messaufbau ist als Vier-Punkte-Messung bekannt. Der Galvanostat ermöglicht auch 2-Punkte- oder Drei-Punkte-Messungen. Allerdings sind Vier-Punkte-Messungen für Systeme mit geringen Impedanzen wie Brennstoffzellen unabdingbar. Die Impedanz der Kabel ist in der gleichen Größenordnung oder sogar viel höher als die der Zelle. Es ist also notwendig, dass der Spannungsabfall in der Zelle nicht über die Kabel gemessen wird, durch die Strom fließt. Koaxialkabel eignen sich besonders zur Kontaktierung der Zelle, da sie Störeinflüsse von außen weitestgehend unterbinden und für genaue Strom- und Spannungsmessungen sorgen [BM05].

Ein wichtiger Aspekt der Impedanzspektroskopie ist, dass sich die Zelle in einem linearen Arbeitsbereich befinden soll, auch wenn die alternierende Spannung oder der alternierende Strom überlagert wird. Daher soll das überlagerte Signal eine geringe Amplitude aufweisen. Dies steht aber in Widerspruch zu der Tatsache, dass niedrige Amplituden für Störsignale sehr anfällig sind und häufig zu verrauschten, unsauberen Spektren führen. Ein Kompromiss muss gefunden werden. Der Betrieb der Zelle außerhalb des linearen Bereichs führt zu einer Verzerrung des Antwortsignals, das sich dann nicht mehr durch eine Sinus-Kurve beschreiben lässt. Die Erhaltung der Sinuswelle ist aber eine Voraussetzung für die Umwandlung von den Messgrößen vom Zeitbereich in den Frequenzbereich.

### 5.3.5 Elektronenmikroskopie

Die Brennstoffzellen werden vor und nach den Tests mikroskopisch untersucht, um eventuelle Änderungen ihrer Struktur feststellen zu können. Zu diesem Zweck ist ein Rasterelektronenmikroskop (REM) notwendig. Diese Art der Mikroskopie erlaubt eine stärkere Vergrößerung, bis zu 100000-fach, als die Lichtmikroskopie, die bei einer 2000-fachen



Vergrößerung an ihre Grenzen stößt. Durch Wechselwirkungen zwischen einem Elektronenstrahl und dem zu untersuchenden Objekt ermöglicht das REM die Abbildung der Objektoberfläche mit einer hohen Schärfentiefe.

In der Kathode des REMs, die zum Beispiel aus einem Wolframdraht besteht, wird ein Primärelektronenstrahl erzeugt. Dieser wird durch ein starkes elektromagnetisches Feld zur Anode beschleunigt, durch elektromagnetische Linsen gebündelt und auf einen Punkt des Objekts fokussiert. Der Elektronenstrahl tastet die Oberfläche des Objekts Punkt für Punkt ab, so dass aus den gewonnenen Informationen ein Bild erzeugt werden kann.

Der Elektronenstrahl kann in verschiedenen Weisen mit der Probe interagieren und führt somit zur Erzeugung unterschiedlicher Bilder. Durch unelastische Wechselwirkungen der Primärelektronen mit der Elektronenhülle der Atome können Sekundärelektronen aus der Probe herausgeschleudert werden. Diese können detektiert und ihre Energie gemessen werden. Die Sekundärelektronen haben ein niedriges Energieniveau von einigen eV und stammen aus den obersten Nanometern der Probe. Sie geben also Informationen über die Oberflächenstruktur des Objekts, auch Topografie genannt.

Rückstreuelektronen besitzen eine Energie von einigen keV. Sie stammen aus den obersten Mikrometern der Probe, so dass die Bildauflösung mit Rückstreuelektronen geringer ist als mit Sekundärelektronen. Die Intensität des Rückstreusignals ist vor allem durch die Ordnungszahl des Materials beeinflusst. Somit lässt die Helligkeit Rückschlüsse auf die chemische Natur der Probe zu: Schwere Elemente verursachen eine starke Rückstreuung und werden als helle Bereiche dargestellt. Die Detektion der Rückstreuelektronen ermöglicht ein Materialkontrastbild. Die Topografie kann aber den Materialkontrast stark beeinflussen: Flächenneigung und Abschattung können zu einer Änderung der Helligkeit führen. Die Rückstreuelektronen ermöglichen eine erste qualitative Aussage über die in der Probe vorhandenen Elemente. Das mit Rückstreuelektronen erhaltene Bild sollte aber immer mit dem Bild der Sekundärelektronen verglichen werden, um Topografieeffekte zu identifizieren.

Schließlich ist mit dem REM auch eine Röntgenanalyse möglich, zum Beispiel die EDX-Analyse (*energy dispersive x-ray analysis*). Ein Elektron des Primärstrahls kann ein kernnahes Elektron aus seinem Orbital herausschleudern. Die entstandene Lücke wird von einem Elektron aus einem höheren Orbital aufgefüllt. Die Energiedifferenz wird in Form eines Röntgenquants frei und ist charakteristisch für den Übergang und auch für das Element. Auf dieser Weise kann die Röntgenstrahlung zur Charakterisierung der Elementarzusammensetzung der Probe benutzt werden.

Die zu untersuchende Probe muss zwei Anforderungen erfüllen. Sie muss vakuumstabil sein, da Hochvakuum in der Probenkammer eingestellt wird, um Wechselwirkungen des Elektronenstrahls mit den Molekülen der Luft zu vermeiden, und sie muss elektrisch leitend sein. Ansonsten treten unerwünschte Aufladungseffekte auf, positive oder negative je nach Intensität des Primärstrahls. Im Fall eines nicht leitenden Objekts wird durch

Sputtern eine dünne, leitfähige Schicht aus Gold, Platin oder Kohlenstoff aufgebracht. Die hier verwendeten Brennstoffzellen sind aber zum größten Teil elektrisch leitend, mit Ausnahme des Elektrolyten, der tatsächlich Aufladungseffekte aufweist. Die Zellen werden trotzdem nicht beschichtet. Die Materialien, die als Beschichtung in Frage kommen, sind im Inneren des Teststands enthalten. Somit wären durch die Beschichtung deren tatsächliche Vorkommen auf der Oberfläche der Probe nicht mehr als solche zu erkennen. Gold und Platin kommen in den Dichtungen und in den Stromabnahmedrähten vor und nach Kohlenstoff wird gesucht.

Um den Querschnitt einer Probe zu beobachten empfiehlt es sich normalerweise, die Probe in Harz einzuschließen, zu schneiden und den Querschnitt sorgfältig zu schleifen, um eine gerade, saubere Oberfläche zu bekommen. Doch ist Harz in hohem Maße kohlenstoffhaltig, und in dessen Anwesenheit ist die Suche nach abgelagertem Kohlenstoff nicht möglich. Eingebettete Proben, die nur mit Wasserstoff reduziert werden, weisen im Inneren der Anode einen Kohlenstoffgehalt zwischen 10 und 25 % auf. Die REM-Untersuchungen werden deshalb alle an unpräparierten Proben durchgeführt, die nicht beschichtet und nicht in Harz eingebettet wurden.

Drei verschiedene Mikroskope werden genutzt:

- REM von ECN: JEOL JSM 6330 F mit einer EDX-Auswerteeinheit von Thermo-Noran,
- REM der Fakultät für Physik der TUM: S-4000 Scanning Electron Microscope Hitachi mit einer EDX-Auswerteeinheit von Röntec,
- REM der Fakultät für Chemie der TUM: JEOL JSM 5900 LV mit einer EDX-Auswerteeinheit von Röntec.

## 5.4 Zusammenfassung

Die verwendeten Teststände ermöglichen die Untersuchung von zwei verschiedenen Typen von planaren Brennstoffzellen: ungedichtete und gedichtete Zellen. Mit beiden Typen sind Leerlaufspannungsmessungen, Strom-Spannung-Kennlinien und Impedanzspektroskopie problemlos durchführbar. Mit dem gedichteten Zellkonzept ist eine gaschromatographische Anodenabgasanalyse möglich, die zusätzliche Informationen liefert. Der letztendliche Beweis der Kohlenstoffablagerung wird durch Mikroskopie erbracht und zwar durch die sorgfältige Analyse des Sekundärelektronenbilds, des Rückstreuelektronenbilds und des EDX-Spektrums. Tabelle 5.5 gibt einen Überblick über die Anwendbarkeit der vorgestellten Messmethoden zur Bestimmung diverser Eigenschaften der Brennstoffzelle. Insgesamt werden vier Brennstoffzellentypen untersucht, die eine Variation der Anodendicke und des Anodenmaterials ermöglichen, zusätzlich zu der Variation der Gaszusammensetzung,

Tabelle 5.5: Anwendbarkeit der Messmethoden für die Bestimmung verschiedener Eigenschaften der Brennstoffzellen

|                            | EY850 <sup>o</sup>   | EY850                                 | AY600 | ESc850 |
|----------------------------|--|---------------------------------------|-------|--------|
| Gasdichtigkeit             | -  | Leerlauf + UI + GC mit H <sub>2</sub> |       |        |
| Elektrochemische Aktivität | Leerlauf + UI + EIS mit H <sub>2</sub>   |                                       |       |        |
| Reformierungsaktivität     | Leerlauf + UI mit CH <sub>4</sub> ,<br>UI-Vergleich mit<br>reformierter Mischung | Leerlauf +<br>UI mit CH <sub>4</sub>  |       |        |
| Kohlenstofftoleranz        | Spannung, UI, EIS  | Spannung, UI, EIS, GC                 |       |        |
| Nachuntersuchungen         | REM, EDX   |                                       |       |        |

der tatsächlichen Betriebstemperatur und der Stromdichte, die durch die Teststände eingestellt werden können. Die genauere Beschreibung der Versuchsdurchführung ist in Abschnitt 6.1.1 für die ungedichtete Zelle und in Abschnitt 6.2.1 für die gedichteten Zellen zu finden.



# Kapitel 6

## Durchgeführte Messungen und Versuchsergebnisse

In diesem Kapitel werden die Messergebnisse vorgestellt, die mit den ungedichteten und gedichteten Zellen erzielt worden sind. Die Messprotokolle dienen nicht nur dazu, die Kohlenstofftoleranz der einzelnen Zellen zu untersuchen, sondern auch dazu, die elektrochemische Aktivität der Zellen und deren Reformierungsaktivität zu quantifizieren. Beide Punkte sind für leistungsfähige Brennstoffzellen genauso wichtig wie die Kohlenstofftoleranz und können helfen, die Effekte der Degradation durch Kohlenstoffbildung zu identifizieren. Daher werden vor den eigentlichen Versuchen, die zur Kohlenstoffablagerung führen, die elektrochemische Aktivität und die Reformierungsaktivität der Zellen bewertet.

### 6.1 Versuche mit ungedichteten Zellen

Es sind insgesamt vier verschiedene Zellen im SOFC-Teststand von ECN untersucht worden, die sich in der Zusammensetzung der Funktionsschicht, vor allem in dem mittleren Partikeldurchmesser und im Nickelgehalt, unterscheiden. Hier werden jedoch nur die Experimente mit einer der vier Zellen vorgestellt, der vorher beschriebenen Zelle EY850o. Ergebnisse zum Vergleich der vier Zellen untereinander sind in [Sau08] zu finden. Auf diesen Vergleich wird in dieser Arbeit aber nicht eingegangen.

#### 6.1.1 Versuchsdurchführung

Die ungedichtete Zelle EY850o wird nach folgendem Messprotokoll getestet:

- Aufheizen bis 750 °C mit Stickstoff, befeuchtet bei Raumtemperatur, im Folgenden als leicht befeuchtet bezeichnet,
- Reduktion der Anode bei 750 °C durch stufenweisen Ersatz des Stickstoffs mit Wasserstoff,

- Betrieb mit Wasserstoff bei 850 °C mit Variation des Wasserstoffpartialdrucks und des Durchflusses,
- Betrieb mit reformiertem und unreformiertem Methan bei S/C=1,6 bei 750 °C und 850 °C, mit Variation des Durchflusses der Reaktanden und des Sauerstoffpartialdrucks auf der Kathodenseite,
- Betrieb mit unreformiertem Methan bei S/C<0,5,
- Kühlen mit Stickstoff bis zur Raumtemperatur.

UI-Kennlinien und Impedanzspektren werden während der Tests regelmäßig aufgenommen.

Die Wahl der S/C-Verhältnisse orientiert sich an der Tendenz zur Kohlenstoffablagerung. S/C=1,6 liegt deutlich über der thermodynamisch festgelegten Grenze, wie in Abbildung 4.3 gezeigt wurde: Kohlenstoffablagerungen sollten auf keinen Fall stattfinden. S/C<0,5 wiederum führt laut theoretischen Berechnungen zur Kohlenstoffbildung.

### 6.1.2 Elektrochemische Aktivität

Zunächst wird die elektrochemische Aktivität der Zelle nach dem in Abschnitt 5.3.2 erläuterten Verfahren überprüft. Zu diesem Zweck werden UI-Kennlinien mit drei Wasserstoffmischungen aufgenommen. Der gesamte Anodenvolumenstrom beträgt konstant 500 mL/min. Wasserstoff wird in verschiedenen Verhältnissen mit Stickstoff verdünnt. Das Verhältnis Stickstoff zu Wasserstoff beträgt jeweils 1, 2/3 und 0.

Abbildung 6.1 zeigt die entsprechenden UI-Kennlinien der Zelle EY850o. Der Verlauf der UI-Kennlinien ist bis zu hohen Stromstärken linear. Mit der wasserstoffreichsten Mischung ist es nicht möglich, in den Bereich der Konzentrationslimitierung zu gelangen: Der maximale Strom für 500 mL/min Wasserstoff beträgt nach Gleichung (2.22) 72 A, und mit der elektrischen Anlage können maximal 50 A abgenommen werden. Bei den niedrigeren Wasserstoffströmen werden aber eindeutig 100 % Brennstoffausnutzung erreicht. Die Zelle weist also eine sehr gute elektrochemische Aktivität auf.

Die erreichten Leerlaufspannungen sind jedoch niedriger als die theoretisch erwarteten, die für jede Mischung in Abbildung 6.1 eingetragen sind. Eine schlechte elektrochemische Aktivität kann aber dafür nicht verantwortlich sein, da eine 100%ige Brennstoffausnutzung möglich ist. Der Unterschied ist eher durch den Zellaufbau zu erklären: Da die Zelle nicht gedichtet ist, kommt es am Rande der Zelle zu einer Rückdiffusion des umgebenden Sauerstoffs auf die Anode und nach der Nernstschen Gleichung zu einer lokalen Senkung der Spannung. Diese lokale Absenkung schlägt sich auf die insgesamt gemessene Leerlaufspannung zurück.

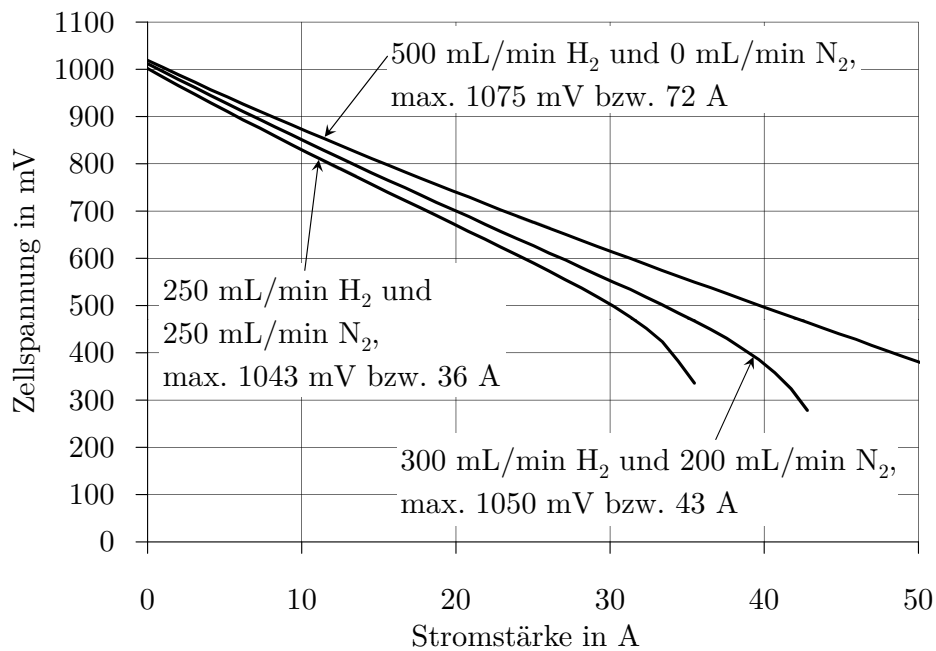


Abbildung 6.1: UI-Kennlinien mit verschiedenen Wasserstoffmischungen für Zelle EY850. Die für jede Linie angegebenen Maximalwerte für Leerlaufspannung und erreichbare Stromstärke sind errechnete Werte.

### 6.1.3 Reformierungsaktivität

Die Zelle wird weiterhin mit befeuchtem Methan bei 850 °C getestet. Das S/C-Verhältnis wird bei 1,6 eingestellt. UI-Kennlinien werden mit verschiedenen Methandurchflüssen aufgenommen. Die erhaltenen Kurven sind in Abbildung 6.2 dargestellt, mit Angabe der maximal erreichbaren Spannung und Stromstärken. Offensichtlich kann in der Brennstoffzelle nicht das gesamte Methan als Brennstoff genutzt werden, da die UI-Kennlinien schon bei niedrigen Stromstärken „abknicken“ und Anzeichen für mangelnden Brennstoff zeigen.

Die Zelle wird auch bei 750 °C mit befeuchtem Methan, S/C=1,6, Methandurchfluss 90 mL/min, getestet. Die Stromlimitierung findet hier bereits bei Stromstärken kleiner als 3 A statt, während der theoretische maximale Strom wie bei 850 °C 52 A beträgt. Es ist also deutlich, dass die Reformierung des Methans an der Anode nicht komplett stattfindet. Der Grund dafür ist, dass die vorhandene Katalysatormenge für die Verweilzeit des Methans an der Anode nicht ausreichend ist. Mit sinkender Temperatur vermindert sich die durch Reformierung umgesetzte Methanmenge. Es liegt also eine kinetische Limitierung vor.

Die beschränkte Reformierungsaktivität der Zelle kann noch eindeutiger gezeigt werden, indem UI-Kennlinien mit unreformiertem und vollständig reformiertem Methan verglichen werden, ähnlich wie bei [EKT<sup>+</sup>02]. 90 mL/min vollständig reformiertes Methan mit

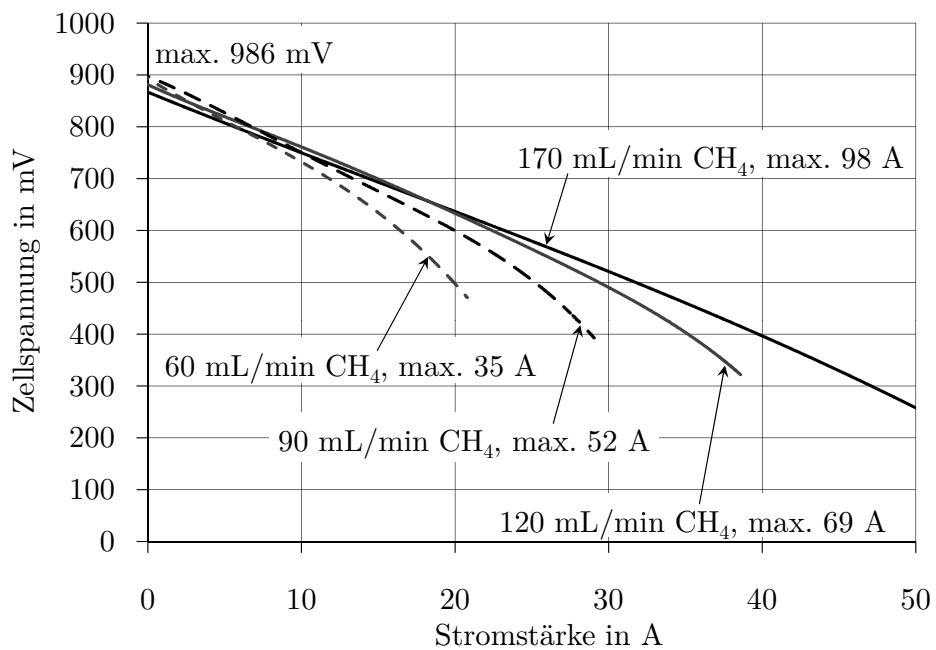


Abbildung 6.2: UI-Kennlinien mit verschiedenen Methandurchflüssen für Zelle EY850<sub>o</sub>. Für jede Linie ist die maximal erreichbare Stromstärke eingetragen. Die erwartete Leerlaufspannung, die für alle Durchflüsse gleich ist, ist ebenfalls angegeben. Auf der Kathodenseite wird Luft verwendet.



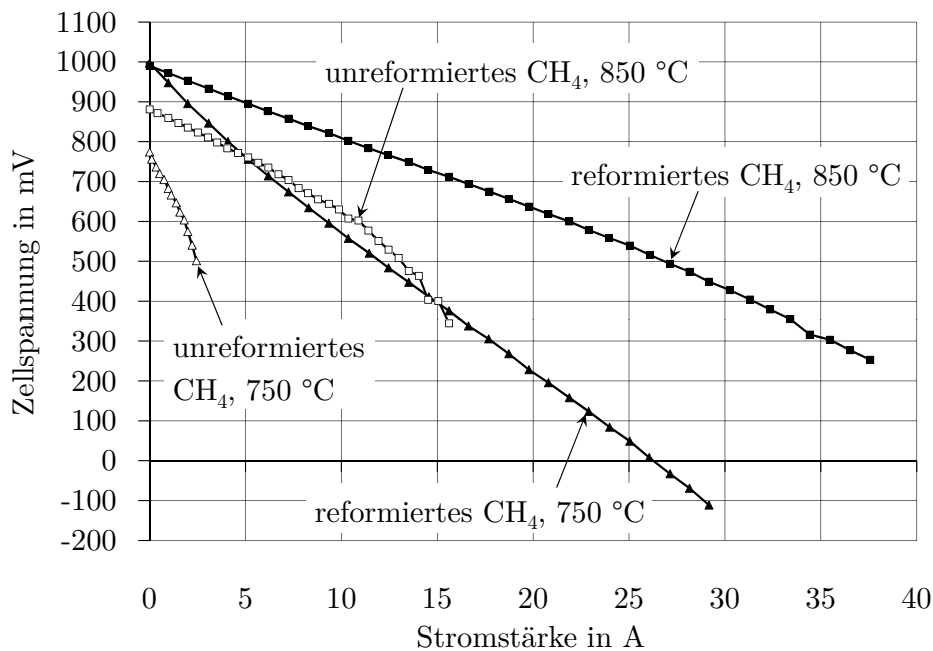


Abbildung 6.3: Vergleich von UI-Kennlinien, die mit 90 mL/min unreformiertem und vollständig reformiertem Methan bei  $S/C=1,6$  und bei 750 und 850 °C für Zelle EY850 $\circ$  erhalten werden. Auf der Kathodenseite wird reiner Sauerstoff verwendet.

$S/C=1,6$  entspricht bei 850 °C einer Mischung aus 287 mL/min Wasserstoff, 72 mL/min Wasserdampf, 73 mL/min Kohlenmonoxid und 17 mL/min Kohlendioxid. Bei 850 °C, und noch eindeutiger bei 750 °C, unterscheiden sich die UI-Kennlinien mit reformiertem und unreformiertem Methan wesentlich, wie es Abbildung 6.3 zeigt. Die Leerlaufspannung der unreformierten Mischung ist geringer als die der reformierten Mischung, während die Steigung der UI-Kennlinie höher ist. Mit der Vergleichsmischung aus reformiertem Methan wird keine Strombegrenzung erreicht.

#### 6.1.4 Impedanzspektroskopie als Indikator der Zellenleistung

Alle mit diesem Teststand aufgenommenen Impedanzspektren weisen zwei Bögen auf, die mit Elementen konstanter Phase modelliert werden können. Typischerweise ist die charakteristische Frequenz des ersten Bogens größer als 6 Hz, die des zweiten Bogens kleiner als 2 Hz. Jedes Spektrum kann dementsprechend durch drei verschiedene Widerstände charakterisiert werden: Den Ohmschen Widerstand, den Polarisationswiderstand bei hohen Frequenzen und den Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen. Die Summe dieser drei Widerstände ist gleich dem gesamten Widerstand der Zelle. Dieser kann auch als Ableitung der UI-Kennlinie hergeleitet werden. Die auf diesen zwei unterschiedlichen Wegen

berechneten Werte für den Gesamtwiderstand sind immer sehr ähnlich. Jedoch weisen die Werte für den Gesamtwiderstand aus der UI-Kennlinie eine gewisse Streuung auf, wie der untere Teil der Abbildung 6.4 es zeigt. Ein einzelner Wert ist nicht sehr aussagekräftig, nur eine Kurvenschar spiegelt die tatsächliche Entwicklung wider.

Um die zwei Bögen physikalischen Prozessen zuordnen zu können, werden Impedanzspektren als Funktion der Parameter Stromstärke, Wasserstoffpartialdruck, Wasserstoffdurchfluss, Sauerstoffpartialdruck und Temperatur aufgenommen. Abbildung 6.4 zeigt zum Beispiel die Änderung des Impedanzspektrums und der Widerstände als Funktion der Stromstärke im Falle von mit 4 % Wasserdampf befeuchtetem Wasserstoff. Der Polarisationswiderstand bei hohen Frequenzen weist ein Maximum bei etwa 10 A auf, während der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen ein Minimum bei 20 A aufweist. Bei hohen Stromstärken ist der Unterschied zwischen den Widerständen bei niedrigen und bei hohen Frequenzen jedoch kaum ausgeprägt. Der Ohmsche Widerstand bleibt etwa konstant. Insgesamt sinkt der Gesamtwiderstand mit Zunahme der Stromstärke.

Der Gesamtwiderstand zeigt aber nicht für alle Brennstoffe den gleichen Verlauf bei Änderung der Last. Beim Betrieb mit leicht befeuchtetem Wasserstoff sinkt der Gesamtwiderstand mit steigender Stromstärke bis 40 A. Im Fall von unreformiertem Methan bei  $S/C=1,6$  steigt der Widerstand mit steigender Last bis 30 A. Mit reformiertem Methan wird ein Minimum des gesamten Widerstands bei 10 A erreicht, wenn die Last von 0 bis 30 A variiert wird. In allen Fällen ist der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen für die Änderung des Gesamtwiderstands hauptsächlich verantwortlich.

Dieses Verhalten des gesamten Widerstands mit der Last kann zumindest qualitativ erklärt werden. Für eine bestimmte Gaszusammensetzung kann die Nernstsche Spannung nach dem gezogenen Strom abgeleitet werden. Im Falle von Wasserstoff würde diese Ableitung der Steigung der Kurve in Abbildung 2.3 entsprechen. Auf diese Weise bekommt man einen Widerstand, der ein Minimum aufweist, wenn im Gasstrom Produkte und Edukte zu jeweils 50 % vorhanden sind. Bei reformiertem und unreformiertem Methan ist von Anfang an durch die hohe Befeuchtung ein hoher Anteil an Produkten vorhanden, während im Fall von leicht befeuchtetem Wasserstoff nur 4 % Wasserdampf als Produkt vorliegen. Das Minimum des Widerstands der Nernstschen Spannung wird für Methan dadurch schon bei 20 A erwartet, während es bei 32 A für leicht befeuchteten Wasserstoff liegt, siehe Abbildung 6.5. Das reale Minimum des Gesamtwiderstands hängt natürlich noch von den anderen Verlusten in der Zelle ab. Die sofortige Zunahme des Gesamtwiderstands bei unreformiertem Methan spricht dafür, dass von Anfang an mehr Produkte als Edukte an der Anode vorliegen, das heißt dass nicht das komplette Methan von der Zelle als Brennstoff gesehen wird.

Andere Variationen der Betriebsbedingungen werden durchgeführt, um deren Einfluss auf das Impedanzspektrum der Brennstoffzelle zu beobachten:

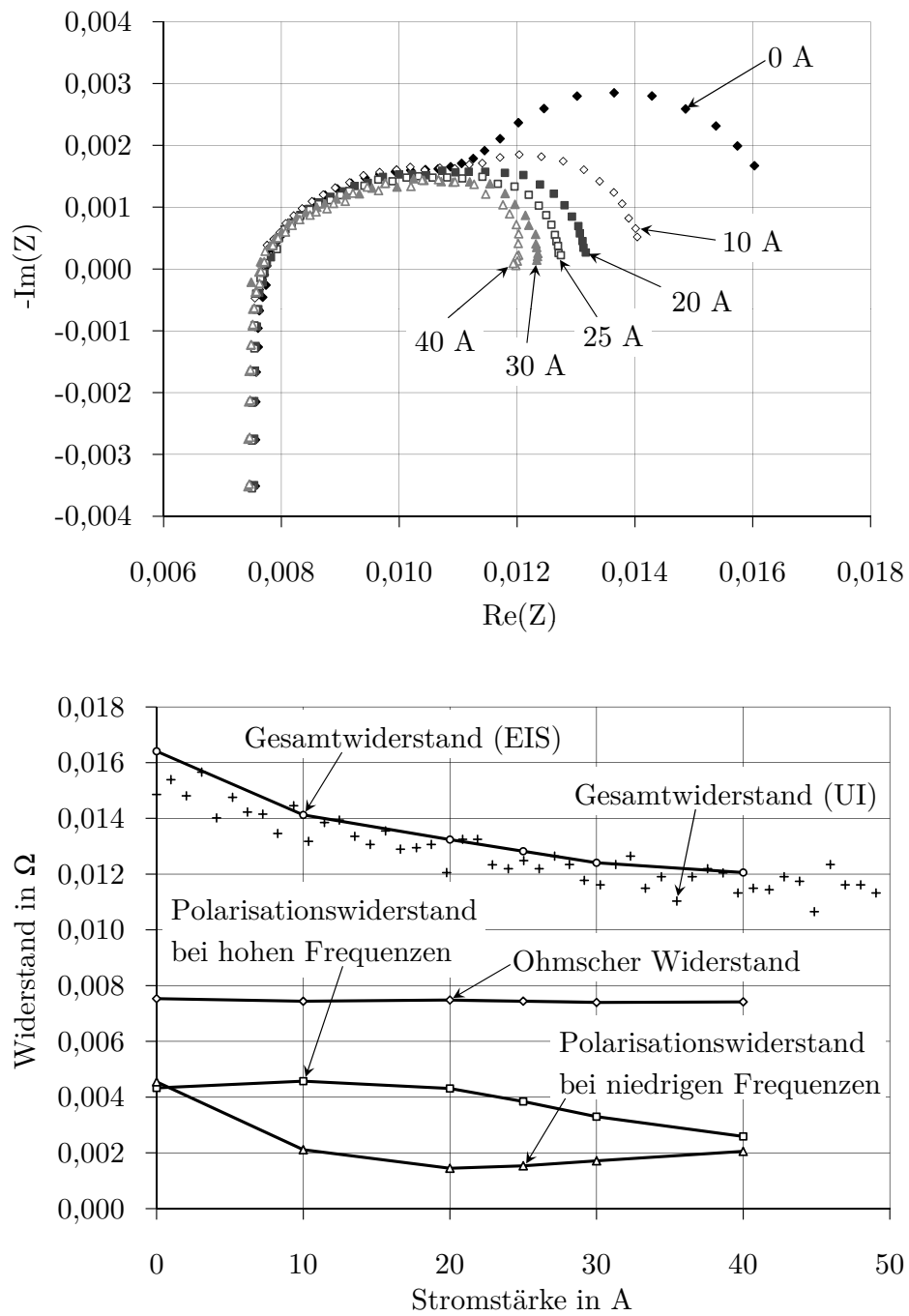


Abbildung 6.4: Impedanzspektrum (oben) und Fitwerte der Widerstände (unten) aus den Impedanzmessungen und den UI-Kennlinien, wenn Zelle EY850o mit leicht befeuchtetem Wasserstoff bei verschiedenen Lasten und bei 850 °C betrieben wird

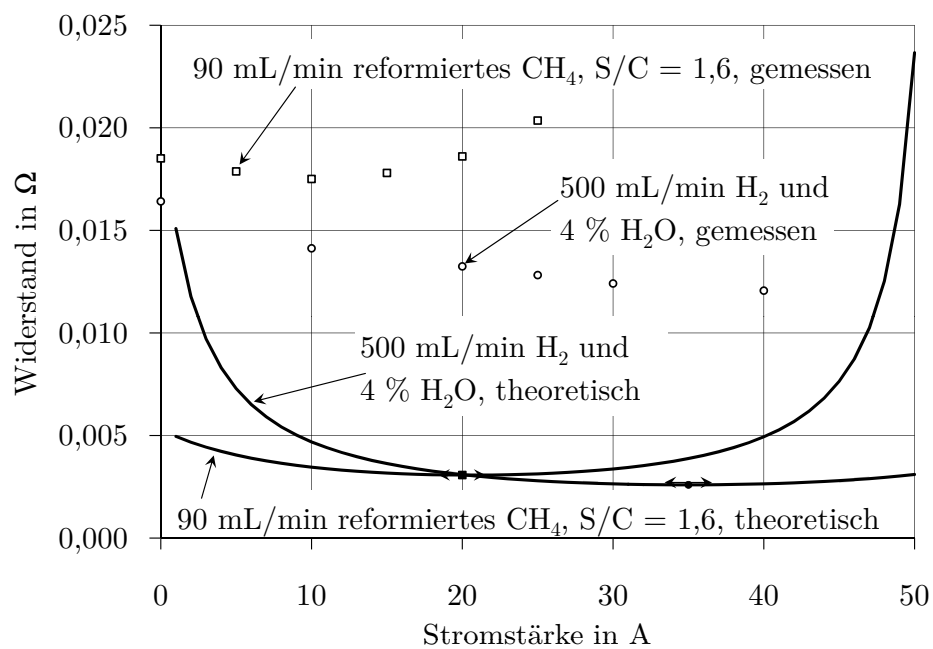


Abbildung 6.5: Vergleich des berechneten Widerstands aus der Nernstschen Spannung mit dem gemessenen Gesamtwiderstand der Zelle EY850o bei Betrieb mit Wasserstoff und reformiertem Methan bei S/C=1,6 und 850 °C, aufgetragen über die Stromstärke

- Mit steigendem Wasserstoffpartialdruck und bei konstantem Anodenstrom sinkt der Gesamtwiderstand der Zelle. Das Fitting der Impedanzspektren zeigt, dass diese Abnahme vor allem von einer Abnahme des Polarisationswiderstands bei niedrigen Frequenzen herrührt.
- Mit steigendem Wasserstoffdurchfluss sinkt ebenfalls der Gesamtwiderstand, der Beitrag der einzelnen Widerstände lässt sich aber nicht klar unterscheiden. Die gleiche Tendenz wird auch mit einem steigenden Methandurchfluss beobachtet, dort spielt aber der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen eine deutlichere Rolle.
- Mit steigendem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathodenseite sinkt der Gesamtwiderstand der Zelle, vor allem durch die Abnahme des Polarisationswiderstands bei niedrigen Frequenzen.
- Mit steigender Temperatur sinken alle Widerstände.

Der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen ist meistens für die Änderung des Gesamtwiderstands verantwortlich: Er ändert sich mit der Last, mit dem Wasserstoffpartialdruck auf der Anodenseite, mit dem Brennstoffdurchfluss und mit dem Sauerstoffpartialdruck auf der Kathodenseite. All diese Parameter beeinflussen die Eduktverfügbarkeit, so dass der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen einen Hinweis auf die Brennstoffverfügbarkeit in der Zelle gibt. Mit Brennstoff ist hier nur Wasserstoff gemeint. Der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen gibt also auch einen Hinweis auf die Reformierungsaktivität beim Betrieb mit Methan.

Um den Einfluss der Kathodenprozesse zu bereinigen, wird die Zelle im Folgenden nur noch mit einem hohen Sauerstoffüberschuss betrieben: Mit 500 mL/min Sauerstoff auf der Kathodenseite beträgt die Sauerstoffausnutzung maximal 10 %.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich der ungedichtete Zellaufbau als nicht ideal erweist: Häufig werden unerwartete Änderungen des Ohmschen Widerstands beobachtet. Diese können auf eine Temperaturänderung der Brennstoffzelle aufgrund des Stromflusses zurückgeführt werden oder auf eine Änderung der aktiven Zellfläche, die durch den ungedichteten Aufbau möglich ist.

### 6.1.5 Betriebsstabilität bei $S/C=1,6$

Der Betrieb mit befeuchtetem Methan ist instabiler als mit Wasserstoff. Spannungsschwankungen bis zu 20 mV sind unter konstanten Betriebsbedingungen üblich. Diese Schwankungen sind wahrscheinlich auf den hohen, leicht variierenden Wasserdampfgehalt im Gas, sowie auf den zusätzlichen Schritt der Methanreformierung vor der elektrochemischen Umwandlung zurückzuführen.

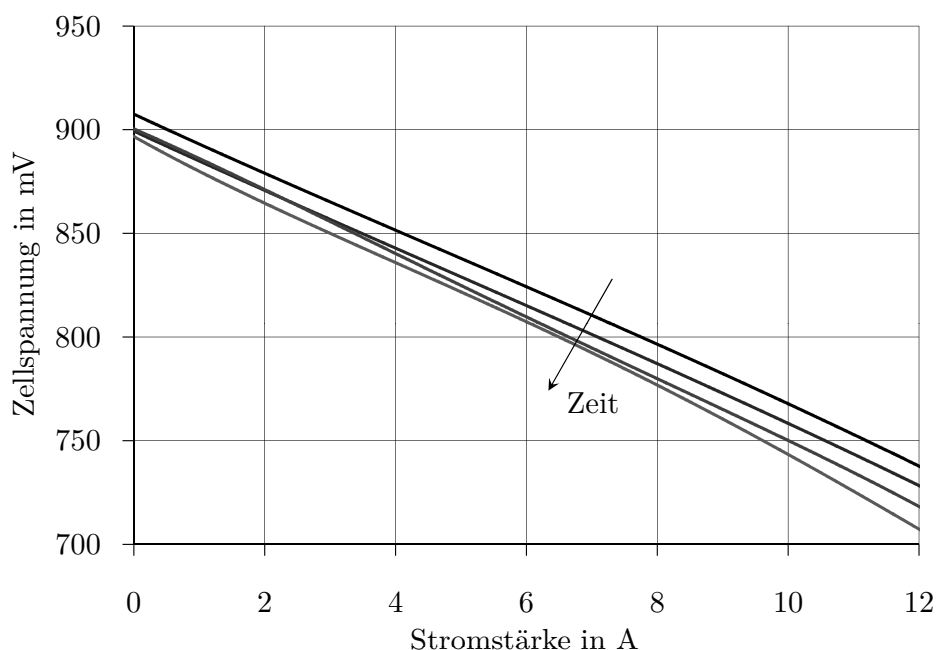


Abbildung 6.6: Während des Betriebs mit Methan bei  $S/C=1,6$  und bei  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  aufgenommene UI-Kennlinien mit Zelle EY850 $\circ$ . Zwischen zwei Kennlinien sind 10 Stunden vergangen.

UI-Kennlinien und Impedanzspektren werden mit der Zelle EY850 $\circ$  über einen längeren Zeitraum von zwei Tagen mit unreformiertem Methan bei  $S/C=1,6$  aufgenommen. Die UI-Kennlinien von Abbildung 6.6, die mit einem Zeitintervall von 10 Stunden aufgenommen worden sind, zeigen eine deutliche Degradation der Zelle in diesem Zeitraum: Die Leerlaufspannung sinkt, während der Gesamtwiderstand im Durchschnitt um  $0,2\%/Stunde$  steigt. Diese Degradation ist eigentlich in einer kohlenstofffreien Region im untersuchten Zeitrahmen völlig unerwartet, siehe Abbildung 6.7.

In dem untersuchten Zeitraum werden Impedanzspektren bei  $0,5$  und  $10\text{ A}$  automatisch aufgenommen. Diese zeigen, dass der Anstieg des Gesamtwiderstands auf einen Anstieg des Ohmschen Widerstands und vor allem des Polarisationswiderstands bei niedrigen Frequenzen zurückzuführen ist. Der Anstieg des Gesamtwiderstands ist leicht ausgeprägter bei  $10\text{ A}$ , was durch Kohlenstoffablagerung nicht zu erwarten wäre. Daher ist die Verschlechterung der Leistung der Zelle EY850 $\circ$  wahrscheinlich eher durch einen Sinterungsprozess der Nickelpartikel verursacht, der eine geringere aktive Oberfläche für die Methanreformierung zur Folge hat.

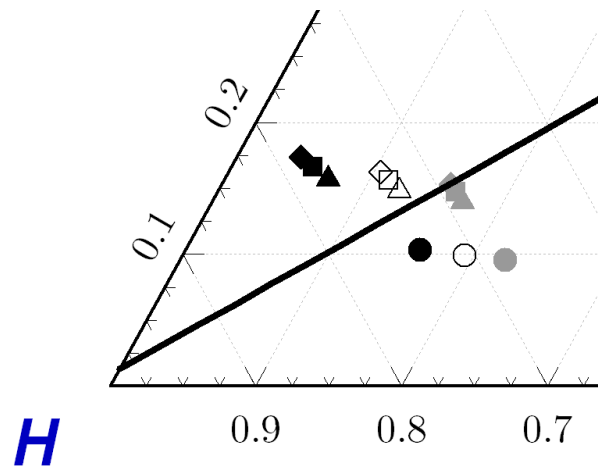


Abbildung 6.7: Ausschnitt eines Dreieckdiagramms mit der Kohlenstoffablagerungsgrenzen für 850 °C. Die eingetragenen Punkte entsprechen den Betriebspunkten bei  $S/C=1,6$  (Kreise),  $S/C=0,45$  (Dreiecke),  $S/C=0,34$  (Quadrate) und  $S/C=0,25$  (Rauten) bei 0 A (schwarz), 5 A (weiß) und 10 A (grau).

### 6.1.6 Betriebsstabilität bei $S/C < 0,5$

Zelle EY850o wird über einen Zeitraum von mehr als 170 Stunden unter kohlenstoffbildenden Bedingungen betrieben. Das  $S/C$ -Verhältnis wird zuerst auf 0,45 festgelegt, nach 144 Stunden auf 0,34 gesenkt und nach 168 Stunden auf 0,25, um die kohlenstoffbildenden Bedingungen zu verschärfen. Es werden auch in dieser Zeit regelmäßig UI-Kennlinien und Impedanzspektren bei 0, 5 und 10 A aufgenommen. Der Betriebspunkt der Zelle wird automatisch durch die programmierbare elektronische Last dementsprechend geändert.

Die UI-Kennlinien zeigen, dass die Leerlaufspannung sinkt, während die Kennlinien steiler werden. Die Zellenleistung verschlechtert sich mit zunehmender Zeit. Die Impedanzspektren zeigen, dass der Polarisationswiderstand bei hohen Frequenzen nahezu konstant ist, während der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen und der Ohmsche Widerstand zunehmen, siehe Abbildung 6.8. Die Zunahme des Gesamtwiderstands, der maßgeblich durch den Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen beeinflusst wird, ist ausgeprägter bei 0 A als bei 5 und 10 A. Weiterhin bewirkt eine weitere Abnahme der Befeuchtungstemperatur des Methans eine stärkere Zunahme des Gesamtwiderstands. Der Gesamtwiderstand nimmt aber bei  $S/C=0,45$  weniger zu als im Falle des vorhin erwähnten Langzeittests mit ausreichend befeuchtetem Methan. Das Sintern der Nickelpartikel scheint abgeschlossen zu sein und die Kohlenstoffablagerung setzt mit den gleichen Auswirkungen ein.

Die mikroskopische Untersuchung der Zelle EY850o zeigt, dass sie keinen nachweisbaren Kohlenstoff enthält. Die Zelle ist aber stellenweise oxidiert, so dass eventuell vorhandener Kohlenstoff beim Abkühlen entfernt werden konnte. Es wird beobachtet, dass sich

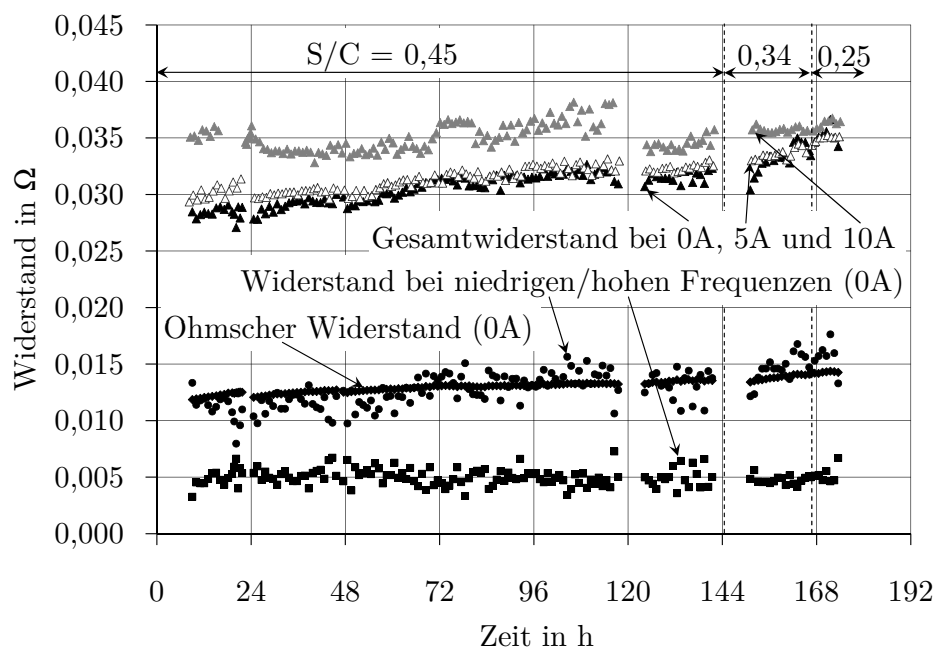


Abbildung 6.8: Fitwerte der Widerstände der Impedanzspektren, die während des Betriebs von Zelle EY8500 mit Methan bei  $S/C < 0,5$  aufgenommen werden. Der Gesamtwiderstand ist für drei Betriebspunkte 0 A, 5 A und 10 A eingetragen. Die Aufteilung des Gesamtwiderstands in Ohmscher Widerstand, Widerstand bei hohen und bei niedrigen Frequenzen erfolgt nur für 0 A.





Abbildung 6.9: Kohlenstoffablagerungen in Form von Fasern auf Platindrähten zur Stromabnahme

ohne Beschichtung der Proben das Gold des Anodennetzes in der gesamten Anode verteilt hat. Die Anwesenheit von Gold wird durch EDX-Messungen und REM-Messungen mit Rückstreuelektronen belegt. Da Gold einen Einfluss auf die Kohlenstoffablagerung hat, ist es daher eher ungeeignet als Netzmaterial, weil es durch die Anode diffundiert. Platin sollte aber auch nicht in größeren Mengen verwendet werden, da auf den angeschweißten Drähten massive Kohlenstoffablagerungen in Form von Fasern stattfinden, wie Abbildung 6.9 entnommen werden kann. Auch [LB03] bemerkt mit dem bloßen Auge Kohlenstoffablagerungen auf Platin.

Auf einer anderen Zelle der gleichen Versuchsreihe, die der gedichteten Zelle EY850 im Aufbau identisch ist, kann aber Kohlenstoff in der Anodenstruktur detektiert werden. Er tritt, wie in Abbildung 6.10 zu sehen ist, als Film auf. Die Aufnahme mit den Sekundärelektronen zeigt nur ein verschwommenes Bild. Mit Rückstreuelektronen wird jedoch klar, dass sich eine dunklere, also leichtere Schicht über die Anode verbreitert. Dieser Film scheint die Sammelschicht zu bedecken. In der Funktionsschicht ist aber auch Kohlenstoff in geringeren Mengen in Form von Plättchen nachweisbar.

### 6.1.7 Zusammenfassung

Die Versuche mit ungedichteten Zellen zeigen, dass UI-Kennlinien und Impedanzspektroskopie nur bedingt geeignete Methoden sind, um Kohlenstoffablagerungen festzustellen. Der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen wird von der Gaszusammensetzung, genauer gesagt von der Menge an verfügbarem Brennstoff, stark beeinflusst. Somit können die elektrochemische Aktivität und die Reformierungsaktivität der Zelle beobachtet werden. UI-Kennlinien liefern auch wertvolle Informationen über den Grad der Reformierung, siehe Abbildung 6.3.

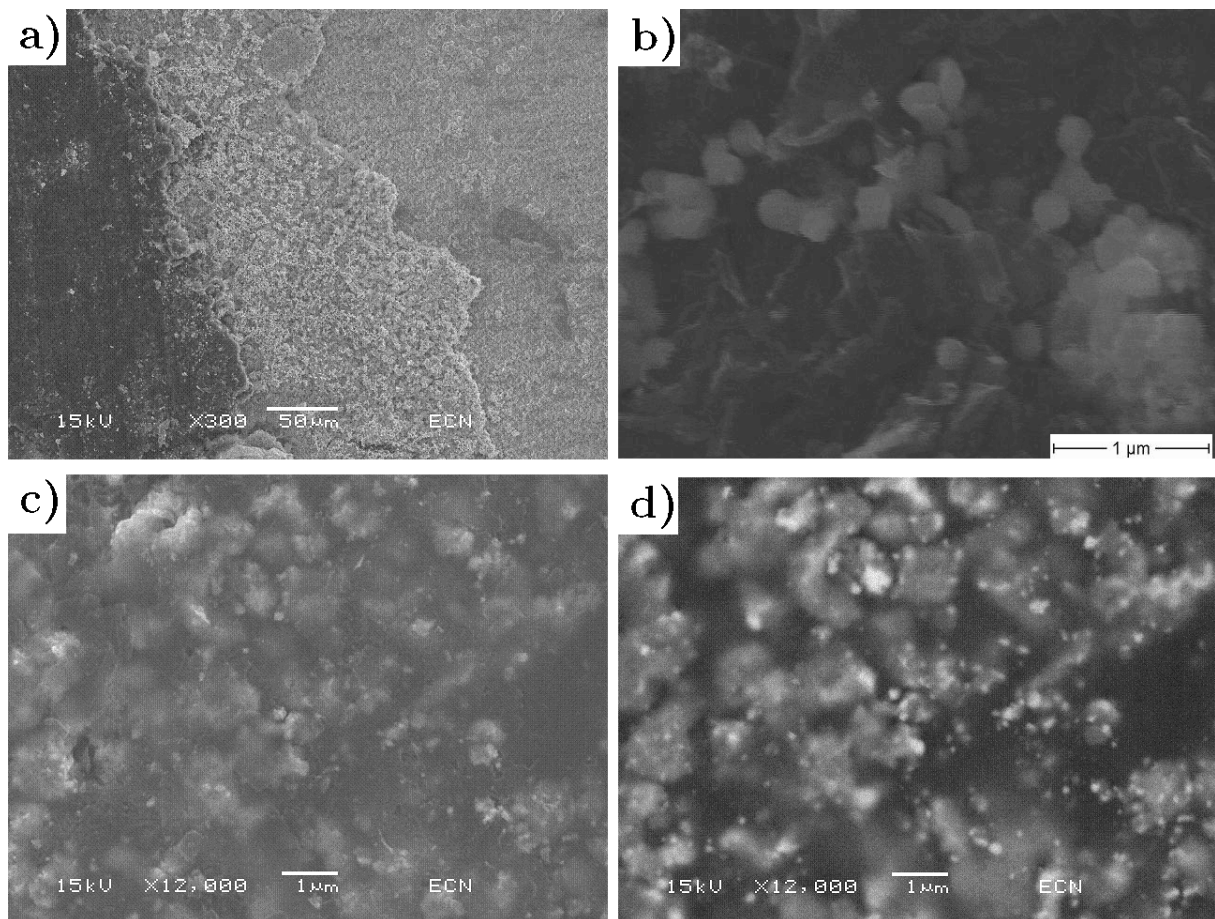


Abbildung 6.10: Kohlenstoffablagerungen in Form eines Films: a) Übergang von der Sammelschicht (links) zum Elektrolyten (rechts); b) Plättchen aus Kohlenstoff in der Funktionsschicht; c) Aufnahme der Sammelschicht mit Sekundärelektronen; d) Aufnahme der Sammelschicht mit Rückstreuelektronen.

In den durchgeführten Experimenten wächst der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen unter kohlenstoffbildenden Bedingungen. Entweder ist die Umsetzung von Methan durch die Deaktivierung der Nickelpartikel verhindert, oder die Poren der Anode werden durch Kohlenstoff blockiert und die Diffusion der Edukte und Produkte ist gehemmt. Die mikroskopischen Untersuchungen zeigen, dass wahrscheinlich eher Ersteres zutrifft.

Problematisch ist, dass die gleichen Auswirkungen auf die Impedanzspektren und die UI-Kennlinien beobachtet werden, wenn die Kohlenstoffablagerung mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Es kann nicht eindeutig zwischen dem Sinterprozess und der Kohlenstoffablagerung unterschieden werden. Weiterhin kann die Erhöhung des Ohmschen Widerstands nicht nur auf die Bildung einer schlecht leitenden Schicht zurückgeführt werden, weil sich die aktive Anodenfläche in dem nicht gedichteten Testaufbau verändern kann. Eine Analyse des Abgases ist nicht möglich, die weitere Informationen zur Kohlenstoffablagerung liefern könnte.

Daher ist eine Erweiterung der Untersuchungsmöglichkeiten auf eine Analyse des Abgases anzustreben. Durch einen gedichteten Teststand könnten die vorhin erwähnten Probleme zum Teil beseitigt werden. Beide Kriterien werden im SOFC-Teststand der TUM erfüllt, mit welchem alle weiteren vorgestellten Versuche durchgeführt werden.

## 6.2 Versuche mit gedichteten Zellen

### 6.2.1 Versuchsdurchführung

Alle gedichteten Zellen werden auf eine ähnliche Art und Weise getestet. Sie werden zuerst mit 500 mL/min Stickstoff auf der Anodenseite und mit 500 mL/min Luft auf der Kathodenseite bis 850 °C mit 40 °C/h aufgeheizt. Wenn sich die Temperatur stabilisiert hat, wird die Reduktion vorgenommen und der Stickstoff schrittweise durch Wasserstoff ersetzt. Der Luftstrom auf der Kathodenseite wird auf 1500 mL/min erhöht, damit er nicht limitierend wird: Dieser ankommende Sauerstoffstrom würde zur Erzeugung von 90 A ausreichen. Es folgt die Konditionierung der Zelle: Es wird solange gewartet, bis die Zelle einen konstanten Betriebspunkt erreicht hat. Die Konditionierung erfolgt erfahrungsgemäß schneller bei hohen Temperaturen und unter Last. Ofentemperaturen bis zu 980 °C können eingestellt werden, um den Konditionierungsvorgang zu beschleunigen.

Hat die Zelle einen stabilen Betriebspunkt erreicht, werden ihre Dichtigkeit und ihre elektrochemische Aktivität durch eine Serie von Vortests bewertet. Dafür werden hauptsächlich zwei Gaszusammensetzungen verwendet: 100 mL/min Wasserstoff + 400 mL/min Stickstoff und 50 mL/min Wasserstoff + 450 mL/min Stickstoff, im Folgenden jeweils mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und 50/450 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bezeichnet. Der Luftstrom auf der Kathodenseite bleibt konstant bei 1500 mL/min.

Nach dem Abschluss dieser Charakterisierung können die Versuche mit Methan gestartet werden. Es wird immer das gleiche Gasgemisch benutzt: 20 mL/min Methan, 80 mL/min Wasserstoff und 400 mL/min Stickstoff auf der Anodenseite, 1500 mL/min Luft auf der Kathodenseite. Methan und Wasserstoff werden befeuchtet, nicht jedoch Stickstoff. Der Wasserstoffpartialdruck der Methanmischung befindet sich zwischen dem von 50/450 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und dem von 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Diese atypische Gaszusammensetzung ist aus den folgenden Gründen gewählt worden:

- Da die Befeuchtungsanlage nicht wie erwartet funktioniert, siehe Abschnitt 5.1.2, wird nicht wie üblich eine Methan-Wasserdampf-Mischung benutzt, da die Unsicherheiten bei der Zudosierung von Wasserdampf zu hoch sind.
- Um starke Kohlenstoffablagerungen im Eingangsbereich und in den Zuleitungsrohren zu vermeiden muss aber Methan verdünnt werden. Die Mischung mit Wasserstoff wird gewählt, um auf jeden Fall den Betrieb unter Last zu ermöglichen: Selbst wenn Methan aufgrund einer zu geringen Aktivität des Reformierungskatalysators bei der Betriebstemperatur der Zelle gar nicht reformiert werden kann, kann Wasserstoff für die Stromerzeugung zum Einsatz kommen.
- Nur Wasserstoff und Methan werden bei Raumtemperatur befeuchtet. Somit ist der Wasserdampfgehalt hoch genug, um die in Abschnitt 3.4.4.5 erwähnte mögliche Reduktion des Ceroxids der Anode zu vermeiden, aber niedrig genug, um bei Leerlauf nur wenig Wasserdampf für die Methanreformierung zur Verfügung zu stellen.
- Mit der elektronischen Last können je nach Leistung der Zelle maximal etwa 20 A gezogen werden. Eine 100%ige Umwandlung der zugeführten 80 mL/min Wasserstoff entspricht einem elektrischen Strom von 11,5 A. Wenn die 20 mL/min Methan ebenfalls elektrochemisch umgesetzt werden, beträgt der maximale Strom 23,0 A. Dieser maximale Strom kann mit der vorhandenen elektronischen Last nicht erreicht werden. Niedrige Methandurchflüsse hätten aber den Nachteil, dass sie nicht mehr so genau vom Durchflussmesser eingestellt werden könnten. Die Befeuchtung des Gases bei Raumtemperatur führt auch zu höheren S/C-Verhältnissen, wenn der Methandurchfluss vermindert wird.
- 400 mL/min Stickstoff werden addiert, damit der Gesamtstrom auf der Anodenseite für eine homogene Gasverteilung ausreichend ist.

Mit dieser Gaszusammensetzung wird jede gedichtete Zelle mehrere Stunden bei 6 A, 3 A, 2 A und Leerlauf betrieben. Mit der Methanmischung werden regelmäßig, etwa jede Stunde, UI-Kennlinien aufgenommen, sowie Impedanzspektren und GC-Messungen bei der jeweiligen Last. Vor und nach dem Betrieb mit Methan werden mit den Wasserstoffmischungen UI-Kennlinien als Referenz aufgenommen. Zwischen dem Betrieb bei

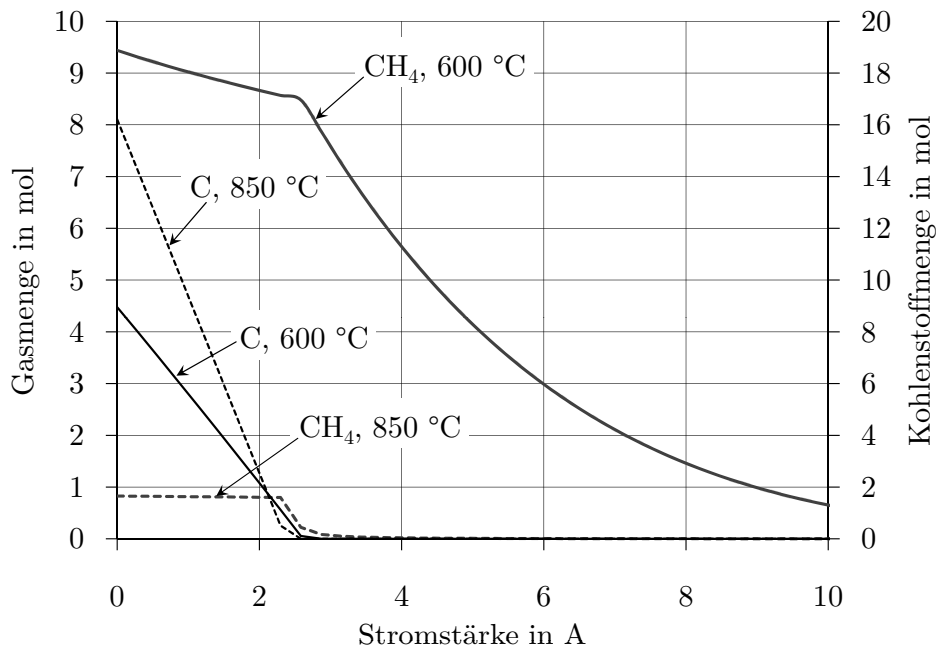


Abbildung 6.11: Stoffmengen an Methan und Kohlenstoff nach Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts bei 600 und 850 °C für 20 mol Methan, 80 mol Wasserstoff, 3 mol Wasserdampf und 400 mol Stickstoff bei 1,013 bar als Funktion der Stromstärke

zwei unterschiedlichen Lasten wird die Zelle üblicherweise über Nacht mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> im Leerlauf betrieben. Der Betrieb mit Wasserstoff über Nacht gibt Angaben über eine mögliche Regeneration der Anode nach der Kohlenstoffablagerung.

Zwei Temperaturen werden bevorzugt untersucht: 600 und 850 °C. Bei 600 °C wird Kohlenstoffablagerung thermodynamisch unter 2,6 A erwartet, bei 850 °C unter 2,3 A. Die abgelagerte Kohlenstoffmenge unter Leerlaufbedingungen ist aber höher bei höheren Temperaturen, wie Abbildung 6.11 entnommen werden kann.

Die Zelle wird immer mit einer Mischung aus Wasserstoff und Stickstoff bis zur Raumtemperatur abgekühlt, um die Oxidation der Anode zu vermeiden.

### 6.2.2 Gasdichtigkeit

Da eine Analyse des Anodenabgases durchgeführt wird, muss die Gasdichtigkeit der Brennstoffzelle überprüft werden. Es werden systematische Leerlaufmessungen durchgeführt, die erste Hinweise über die Güte und die Dichtigkeit der Zelle geben. Drei verschiedene Reihen von Leerlaufmessungen finden statt:

- Zuerst wird der Wasserstoffpartialdruck von 0,1 bis 0,9 in 0,1 Schritten variiert, während der Gesamtstrom auf der Anodenseite konstant auf 500 mL/min gehalten

wird. Der Wasserstoff wird hierbei immer mit Stickstoff ergänzt. Bei der Angabe des Wasserstoffpartialdrucks wird der hinzukommende Wasserdampf nicht berücksichtigt, die Angabe bezieht sich also auf das trockene Gasgemisch. Der Gesamtstrom auf der Kathodenseite ist konstant und beträgt 1500 mL/min.

- Die zweite Reihe der Leerlaufmessungen besteht in der Variation des gesamten Anodenvolumenstroms von 200 bis 900 mL/min, wobei der Wasserstoffpartialdruck auf 0,5 und der Kathodenstrom auf 1500 mL/min gehalten werden.
- Schließlich wird der Gesamtvolumenstrom auf der Kathodenseite von 100 mL/min bis 1500 mL/min Luft variiert. Der Anodenstrom beträgt währenddessen konstant 500 mL/min und der Wasserstoffpartialdruck 0,5.

Eine typische erhaltene Kurve bei diesen Leerlaufmessungen sowie die erwartete theoretische Leerlaufspannung ist in Abbildung 6.12 zu finden. Folgendes kann beobachtet werden:

- Die gemessene Leerlaufspannung nimmt mit steigendem Wasserstoffpartialdruck zu. Allerdings bleibt die theoretische Leerlaufspannung konstant, weil nur der Wasserstoff und nicht der gesamte Anodenstrom mit Wasserdampf befeuchtet wird. Theoretisch, wenn die Sättigung immer erreicht wird, bleibt also das Verhältnis vom Wasserdampf- zum Wasserstoffpartialdruck konstant und somit nach Gleichung (2.19) die Nernstsche Spannung. Für hohe Durchflüsse scheint daher die Sättigung des Gases mit Wasserdampf nicht erreicht zu werden.
- Die gemessene Leerlaufspannung steigt mit steigendem Anodenstrom und nähert sich dem konstanten theoretischen Wert. Dieses Verhalten kann durch eine unzureichende Verteilung des Gases bei geringen Volumenströmen erklärt werden und wird bei dieser Art von Testständen in der Regel beobachtet. Es ist empfehlenswert, die Brennstoffzelle nicht unter 500 mL/min Gesamtanodenstrom zu betreiben. Daher werden bei der Methanmischung noch 400 mL/min Stickstoff als Inertgas zugeführt.
- Die gemessene Leerlaufspannung ist nahezu unabhängig vom Kathodenstrom, mit einer leichten steigenden Tendenz bei den höheren Strömen. Diese Stabilität der Spannung als Funktion des Kathodenstroms entspricht vollkommen dem theoretisch erwarteten Verhalten. Dies ist der einzige Zeitpunkt im Laufe der Versuche, zu dem der Kathodenstrom variiert wird. Er hat ansonsten den konstanten Wert 1500 mL/min.

Diese Leerlaufmessungen erlauben erste Rückschlüsse auf die Dichtigkeit der Zelle. Ein Riss im Elektrolyten würde zu einem Maximum der Leerlaufspannung als Funktion des

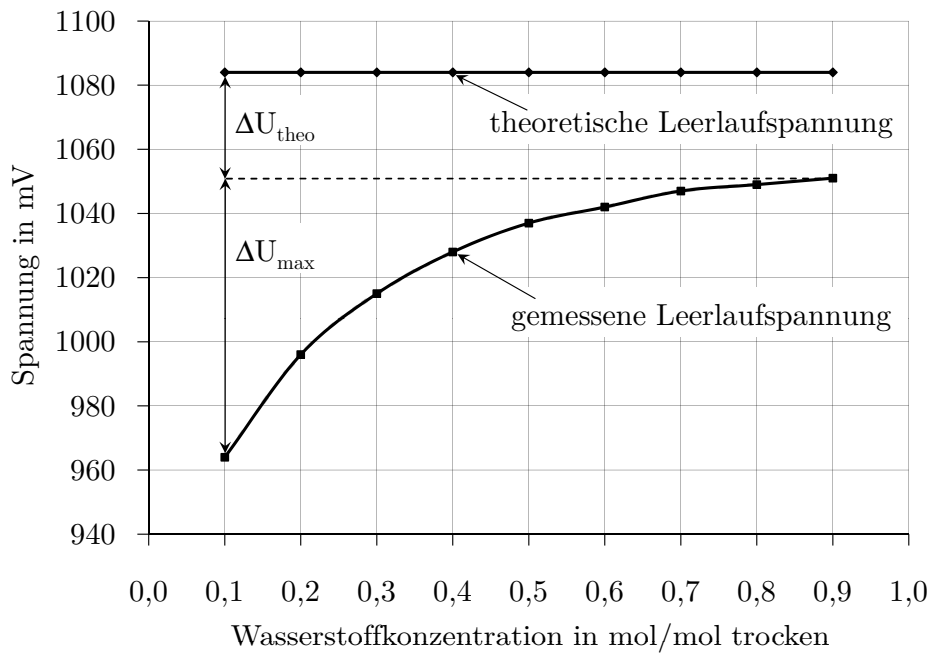


Abbildung 6.12: Änderung der Leerlaufspannung der Brennstoffzelle als Funktion des Wasserstoffpartialdrucks, beispielhaft für Zelle EY850. Der gesamte Anodenstrom ist konstant bei 500 mL/min, der gesamte Kathodenstrom bei 1500 mL/min.

Anodenstroms und des Kathodenstroms führen. Eine undichte Golddichtung auf der Anodenseite wäre durch einen starken Abfall der Leerlaufspannung als Funktion des Anodenstroms gekennzeichnet. Eine Leckage der Golddichtung auf der Kathodenseite könnte mit dieser Methode nicht festgestellt werden, da auf beiden Seiten der Leckage die gleiche Gaszusammensetzung vorhanden ist, nämlich die der Luft.

Die nachträgliche Untersuchung der Zellen nach deren Ausbau kann die Anwesenheit von Undichtigkeiten, zumindest auf der Anodenseite, eindeutig zeigen, da Nickel eine graue Farbe aufweist, während Nickeloxid grün ist. Allerdings können somit nur Leckagen identifiziert werden, die Gas von der Kathode oder von außen auf die Anode geführt haben. Ein Gasfluss in die andere Richtung könnte auf diese Weise nicht nachgewiesen werden.

In Tabelle 6.1 werden die Ergebnisse der Leerlaufmessungen für alle Zellen aufgeführt. Die Angaben werden für die übliche Betriebstemperatur der Zelle gemacht. Besonderheiten der Kurven sowie Auffälligkeiten bei den Nachuntersuchungen werden angegeben, sowie folgende Parameter:

- $\Delta U_{theo}$  ist der Unterschied zwischen der theoretischen Nernstschen Spannung und der maximalen gemessenen Spannung.
- $\Delta U_{max}$  ist der Unterschied zwischen den gemessenen minimalen und maximalen Spannungen.

Beide Werte sind exemplarisch in Abbildung 6.12 eingetragen.

Die Leerlaufmessungen werden am Anfang einer Versuchsreihe mit einer Zelle durchgeführt. Die nachträgliche optische Untersuchung gibt aber einen Hinweis über den Zustand der Zelle, nachdem alle Untersuchungen abgeschlossen sind. Es ist also nicht auszuschließen, dass die Zelle zum Zeitpunkt der Leerlaufmessungen noch intakt war, aber später Undichtigkeiten auftraten, worauf eine oxidierte Stelle nach dem Ausbau der Zelle hinweist.

Laut Tabelle 6.1 haben alle Zellen ein ähnliches Verhalten im Leerlauf, die angegebenen Werte für  $\Delta U_{theo}$  und  $\Delta U_{max}$  haben die gleiche Größenordnung. Alle Zellen weisen bei der Variation einer der drei Parameter ein Maximum auf oder sind zum Teil oxidiert. Somit steht fest, dass keine der Zellen vollständig dicht ist. Die Undichtigkeiten bleiben jedoch begrenzt.

GC-Messungen werden mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> durchgeführt, um die Dichtigkeit des Aufbaus weiterhin zu überprüfen. Diese GC-Messungen erfolgen bei drei verschiedenen Lastzuständen der Zelle: Leerlauf, 5 A und 10 A. In einem Vorversuch wird die Gaszusammensetzung vor der Zelle mit dem GC gemessen. Es zeigt sich, dass die gemessene Gaszusammensetzung der eingestellten entspricht. Der Gaschromatograph saugt aber immer aus unerfindlichen Gründen geringe Mengen an Luft mit, so dass bei jeder Messung Spu-



Tabelle 6.1: Ergebnisse der Leerlaufmessungen und der nachträglichen Untersuchungen zur Überprüfung der Dichtigkeit der Brennstoffzellen

|  |                   | <b>EY850</b>                      | <b>AY600</b>        | <b>ESc850a</b>            | <b>ESc850b</b>              |
|--|-------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Variation                              | $\Delta U_{theo}$ | 33 mV                             | 26 mV               | 21 mV                     | 7 mV                        |
| $p_{H_2}$                              | $\Delta U_{max}$  | 87 mV                             | 22 mV               | 30 mV                     | 42 mV                       |
| Variation                              | $\Delta U_{theo}$ | 37 mV                             | 15 mV               | 12 mV                     | 9 mV                        |
| Anodenstrom                            | $\Delta U_{max}$  | 86 mV                             | 53 mV               | 35 mV                     | 18 mV                       |
| Variation                              | $\Delta U_{theo}$ | 41 mV                             | 27 mV               | 20 mV                     | 10 mV                       |
| Kathodenstrom                          | $\Delta U_{max}$  | 13 mV                             | 0 mV                | 10 mV                     | 0 mV                        |
| Maximum der Leerlaufspannung vorhanden |                   | bei 900 mL/min Luft               | bei $p_{H_2} = 0,4$ | -                         | -                           |
| Nachträgliche optische Untersuchung    |                   | Zelle gerissen, leichte Oxidation | intakt              | leichte Oxidation am Rand | Risse, aber keine Oxidation |

Tabelle 6.2: Ergebnisse der gaschromatographischen Analyse bei Betrieb der Versuchszellen mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, Angaben in vol%

|      |                | Theoretisch | <b>EY850</b> | <b>AY600</b> | <b>ESc850a</b> | <b>ESc850b</b> |
|------|----------------|-------------|--------------|--------------|----------------|----------------|
| OCV  | H <sub>2</sub> | 19          | 15,9         | 19,0         | 18,4           | 20,1           |
|      | N <sub>2</sub> | 81          | 84,1         | 81,0         | 81,6           | 79,9           |
| 5 A  | H <sub>2</sub> | 13          | 10,0         | 12,9         | 11,5           | 14,1           |
|      | N <sub>2</sub> | 87          | 90,0         | 87,1         | 88,5           | 85,9           |
| 10 A | H <sub>2</sub> | 6           | 3,4          | 5,9          | 3,7            | 7,3            |
|      | N <sub>2</sub> | 94          | 96,6         | 94,1         | 96,3           | 92,7           |

ren von Sauerstoff zu messen sind. Der Stickstoff, der mit diesem Sauerstoff in den GC kommt, wird herausgerechnet.

In Tabelle 6.2 werden für alle Zellen die nach der Brennstoffzelle mit dem GC gemessenen Gaszusammensetzungen mit den theoretischen Gaszusammensetzungen verglichen. Die theoretischen Gaszusammensetzungen im Leerlauf errechnen sich aus den Mittelwerten der Ist-Werte der Durchflussmesser über die Zeit der GC-Messungen. Für die Berechnung der theoretischen Gaszusammensetzung unter Last wird die Menge an Wasserstoff abgezogen, die zur Erzeugung der 5 A bzw. 10 A verbraucht wird.

Die am Ausgang gemessenen Gaszusammensetzungen sind für die verschiedenen Zellen unterschiedlich. Die Zelle EY850 weist Werte auf, die ständig unterhalb der theoretischen sind. Dies könnte auf eine Leckage hindeuten. Da die Zelle aber als einzige fähig ist, 100 % Brennstoffausnutzung zu erreichen, wie später noch gezeigt, wird davon ausgegangen, dass

Tabelle 6.3: Anfängliche elektrochemische Aktivität der getesteten Zellen mit Wasserstoff (50: 50/450 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, 100: 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)

|        | EY850 |      | AY600 |      | ESc850a |      | ESc850b |                 |
|--------|-------|------|-------|------|---------|------|---------|-----------------|
|        | 50    | 100  | 50    | 100  | 50      | 100  | 50      | 100             |
| 600 °C |       |      | 80 %  | 77 % |         |      | 66 %    | >70 %           |
| 850 °C | 100 % | 87 % |       |      | 80 %    | 75 % | 94 %    | 87 %, dann 52 % |

die Leckage zwar im heißen Bereich aber nach der Zelle stattgefunden hat, zum Beispiel am Anschluss zwischen Keramikrohr und Zellaufnahme.

Die Zelle AY600 scheint vollkommen dicht zu sein: Die gemessenen Gaszusammensetzungen entsprechen fast exakt den theoretischen. Diese Zelle zeigt auch nach dem Ausbau keinerlei Anodenoxidation.

Im Vergleich zu der theoretischen Gaszusammensetzung verliert die Zelle ESc850a immer mehr Wasserstoff, je mehr Strom entnommen wird. Dieses Verhalten ist einer der entscheidenden Gründe, warum die Zelle abgekühlt wird und nur sehr kurz mit Methan getestet wird.

Die bauähnliche Zelle ESc850b zeigt auch ein unerwartetes Verhalten: In diesem Fall sind die gemessenen Gaszusammensetzungen für Wasserstoff immer etwas höher als die theoretischen. Dieses Verhalten kann durch Undichtigkeiten nicht erklärt werden.

Aufgrund des ähnlichen Verhaltens der Zellen während der Leerlaufmessungen und aufgrund der am Ausgang gemessenen Gaskonzentrationen kann davon ausgegangen werden, dass die Zellen ausreichend dicht sind und die Messungen nicht grundsätzlich verfälscht werden. Genaue quantitative Aussagen basierend auf GC-Messungen sind aber insbesondere mit Zellen ESc850a und ESc850b nicht möglich.

### 6.2.3 Elektrochemische Aktivität

Das Verhältnis zwischen  $I_{max}^*$  und  $I_{max}$  als Maß für die elektrochemische Aktivität wird in Tabelle 6.3 für die verschiedenen Zellen bei verschiedenen Temperaturen und bei verschiedenen Wasserstoffdurchflüssen angegeben. Wenn  $I_{max}^*$  größer ist als  $I_{max}$  (was in der Praxis nur kurzfristig durch Nickeloxidation zum Beispiel auftreten kann), werden in der Tabelle 100 % angegeben.

Der Vergleich der elektrochemischen Aktivitäten führt zu folgenden Schlussfolgerungen:

- Die Zellen sind nicht imstande, 100 % des Brennstoffs zu nutzen, außer im Falle von EY850, der Standardzelle bei hohen Arbeitstemperaturen. Die Verweilzeit des Brennstoffs im Anodenraum ist zu gering, damit die elektrochemische Aktivität der anderen Zellen bei der vorhandenen Anodenstruktur ausreicht, um den Brennstoff vollständig zu nutzen.

Tabelle 6.4: Maximale Leistungsdichte in  $\text{mW}/\text{cm}^2$  der getesteten Zellen mit Wasserstoff (50: 50/450  $\text{H}_2/\text{N}_2$ , 100: 100/400  $\text{H}_2/\text{N}_2$ )

|        | <b>EY850</b> |     | <b>AY600</b> |     | <b>ESc850a</b> |     | <b>ESc850b</b> |             |
|--------|--------------|-----|--------------|-----|----------------|-----|----------------|-------------|
|        | 50           | 100 | 50           | 100 | 50             | 100 | 50             | 100         |
| 600 °C |              |     | 35           | 49  |                |     | 11             | 12          |
| 850 °C | 55           | 102 |              |     | 35             | 54  | 51             | 81, dann 28 |

- Es werden allgemein höhere Werte bei höheren Temperaturen erreicht. Dies ist nicht verwunderlich: Bei hohen Temperaturen ist die Reaktionskinetik schneller und gleicht die zu kurzen Verweilzeiten etwas aus.
- Mit 50/450  $\text{H}_2/\text{N}_2$  kann eine höhere Ausnutzung als mit 100/400  $\text{H}_2/\text{N}_2$  erreicht werden. In beiden Fällen ist die Verweilzeit des Gases im Anodenraum identisch, da der Stickstoffstrom so angepasst wird, dass der Gesamtstrom sich nicht ändert.
- Die neu entwickelte Zelle ESc850 kann die Leistung der Standardzelle bei der jeweiligen Temperatur nicht erreichen.

Für die Zelle ESc850b bei 850 °C und mit 100/400  $\text{H}_2/\text{N}_2$  werden zwei Zahlen angegeben, die sich stark unterscheiden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Zelle absichtlich einem Redox-Zyklus unterworfen wurde, der ihre Leistung nach den Erfahrungen von ECN hätte verbessern sollen, sie aber nur verschlechtert hat. Hinzu kam, dass das Thermoelement zur Ofenregelung ausgefallen ist: Dies führte dazu, dass die Ofentemperatur unkontrolliert gesunken ist, was zu thermischen Spannungen in der Zelle und in den Keramikaufnahmen geführt hat. Die erste Zahl wurde vor dem Ausfall des Thermoelements gemessen, die zweite nach dem Ausfall. Der für die 50 mL/min-Wasserstoffmischung angegebene Wert wurde vor dem Ausfall aufgenommen.

In Tabelle 6.4 ist die maximale Leistungsdichte der getesteten Zellen mit Wasserstoff eingetragen. Mit der maximalen Leistungsdichte wird nicht nur die elektrochemische Aktivität der Zellen bewertet, sondern zusätzlich auch ihr innerer Gesamtwiderstand. Bei 850 °C schneidet EY850 deutlich am besten ab, gefolgt von ESc850b und ESc850a. Zelle ESc850a schneidet schlechter ab als die bauidentische Zelle ESc850b, weil sie weniger lang konditioniert wurde. Bei 600 °C ist ebenfalls die Standardzelle AY600 die bessere, aber ihre Leistungsdichte ist etwa um einen Faktor 2 geringer als die der Zellen, die bei 850 °C betrieben werden.

Um die Leistungen der Zellen besser vergleichen zu können, werden Impedanzspektren mit 100/400  $\text{H}_2/\text{N}_2$  bei Leerlauf, 5 A und 10 A aufgenommen. Jedoch können nicht alle gemessenen Spektren zum Vergleich herangezogen werden. Bei Leerlauf führt eine Änderung des überlagerten Wechselstroms um 1000 mA in einigen Fällen zu einer nicht linearen

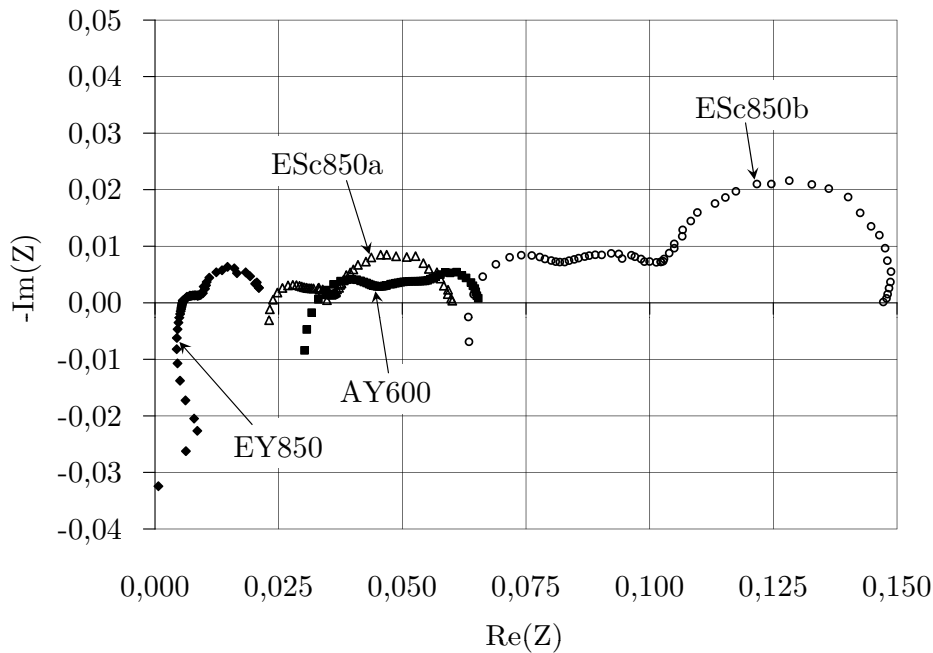


Abbildung 6.13: Impedanzspektren mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 5 A

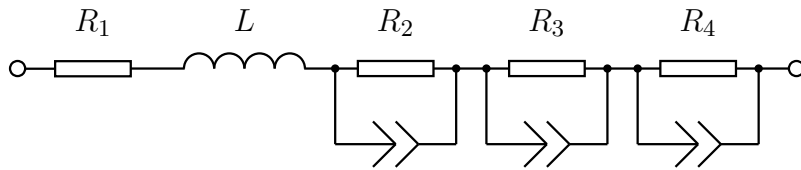


Abbildung 6.14: Elektrisches Schaltbild zum Fitten der Impedanzspektren

Änderung der Spannung. Weiterhin ist die Leistung der Zellen so unterschiedlich, dass bei einigen Zellen schon bei 10 A Instabilitäten auftreten, die zu verschmierten Impedanzspektren führen. Daher werden im Folgenden nur die Impedanzspektren verglichen, die mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 5 A aufgenommen worden sind. Die Spektren sind in Abbildung 6.13 zu finden.

In Abbildung 6.14 ist das elektrische Schaltbild angegeben, das benutzt wird, um die Impedanzspektren anzunähern. Die Fitwerte der einzelnen Widerstände und der charakteristischen Frequenzen sind in Tabelle 6.5 zu finden.

Es zeigt sich, dass der gesamte Widerstand ungefähr gleich ist, egal ob er aus der UI-Kennlinie abgelesen wird oder aus der Summe der einzelnen Widerstände gebildet wird. Weiterhin zeigt sich hier wieder, dass die Zelle EY850 bei weitem die beste ist: Ihr Gesamtwiderstand ist deutlich am niedrigsten. Gefolgt wird sie von den Zellen AY600 und ESc850a. Allerdings arbeitet AY600 bei einer viel niedrigeren Temperatur, was ihre Leistung im Vergleich beachtlich macht. Die letzte betrachtete Zelle ESc850b ist die

Tabelle 6.5: Fitwerte der Widerstände und der kritischen Frequenzen für die verschiedenen Zellen mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 5 A

|  | <b>EY850</b> | <b>AY600</b> | <b>ESc850a</b> | <b>ESc850b</b> |
|--|--------------|--------------|----------------|----------------|
| $R_1$ in $\Omega$                                | 0,005        | 0,027        | 0,020          | 0,062          |
| $R_2$ in $\Omega$                                | -            | 0,015        | 0,003          | 0,015          |
| $f_2$ in Hz                                      | -            | 3450         | 3830           | 3310           |
| $R_3$ in $\Omega$                                | 0,006        | 0,017        | 0,014          | 0,027          |
| $f_3$ in Hz                                      | 11,7         | 9,14         | 983            | 108            |
| $R_4$ in $\Omega$                                | 0,010        | 0,006        | 0,023          | 0,050          |
| $f_4$ in Hz                                      | 0,133        | 0,352        | 0,186          | 0,272          |
| $R_{gesamt} = R_1 + R_2 + R_3 + R_4$ in $\Omega$ | 0,021        | 0,066        | 0,060          | 0,154          |
| $R_{gesamt,UI}$ in $\Omega$                      | 0,020        | 0,063        | 0,061          | 0,155          |

schlechteste, nachdem sie ungewollt schnell abgekühlt worden ist. Von der Zeit vor dem Thermoelementbruch sind leider keine Impedanzspektren unter vergleichbaren Bedingungen vorhanden.

Für die Rangordnung der Größe der Gesamtwiderstände und letztendlich der Leistung der Zellen lässt sich keine eindeutige Erklärung finden. Der Ohmsche Widerstand spielt eine wichtige Rolle und ist tatsächlich kleiner bei den Zellen mit den besten Gesamtleistungen. EY850 weist keinen Polarisationswiderstand bei hohen Frequenzen  $R_2$  auf. Es kann aber sein, dass dieser durch die beachtliche Induktanz „verschluckt“ wird. Weiterhin ist anzumerken, dass alle elektrolytgestützten Zellen einen hohen Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen  $R_4$  aufweisen, während dieser Widerstand nur einen bescheidenen Beitrag zum Gesamtwiderstand der anodengestützten Zelle AY600 leistet.

Die neu entwickelten Zellen ESc850 erreichen nicht die Leistungen der Standardzellen bei den jeweiligen Betriebstemperaturen. Alle drei Methoden zur Bewertung der elektrochemischen Aktivität zeigen weiterhin, dass Zelle EY850 aufgrund der höheren Betriebstemperatur ein besseres Verhalten als AY600 aufweist.

### 6.2.4 Reformierungsaktivität

Der Methangasmischung wird zwar wenig Wasserdampf hinzugefügt, durch die elektrochemischen Reaktionen wird aber zusätzlicher Wasserdampf produziert, so dass die Reformierung des Methans stattfinden kann. Es ist schwierig, und eigentlich auch nicht sinnvoll, die Reformierungsreaktion allein zu betrachten, da die Methanzerersetzung und die Methanoxidation auch stattfinden können. Ein Mittel, das zur Verfügung steht, um die Brennstoffausnutzung der Zellen in der Anwesenheit von Methan zu beurteilen, sind die mit Methan aufgenommenen UI-Kennlinien. Ähnlich wie mit den Wasserstoffmischun-

gen lässt sich anhand des maximal erreichten Stroms bestimmen, wieviel Brennstoff in der Zelle genutzt werden kann. In Abbildung 6.15 werden die UI-Kennlinien gezeigt, die am Anfang des Betriebs mit der Methanmischung aufgenommen werden.

Es ist auffällig, dass die Kennlinien sehr unterschiedlich verlaufen. Die Leerlaufspannung, der gesamte Widerstand und der maximale Strom variieren stark von Zelle zu Zelle. Die zwei Zellen EY850 und ESc850a weisen aber die gleiche Leerlaufspannung auf. Dies ist zu erwarten, da sie bei der gleichen Temperatur arbeiten. Die Zellen AY600 und ESc850b weisen eine niedrigere Leerlaufspannung auf, wahrscheinlich als Folge der Beschädigung für letztere.

In Abbildung 6.15 ist die maximale Brennstoffausnutzung  $I_{max}^*/I_{max}$  eingetragen, die die jeweilige Brennstoffzelle erreicht. Für die Zellen EY850 und ESc850a kann nur ein Mindestwert angegeben werden, da die UI-Kennlinie bis zur Grenze der elektronischen Last etwa linear verläuft. Bei den Zellen AY600 und ESc850b können aber nur jeweils 65 % und 59 % des zugeführten Brennstoffs umgewandelt werden. Damit haben diese Zellen eine schlechtere Reformierungsaktivität als EY850 und ESc850a. Es muss jedoch angemerkt werden, dass zumindest ein Teil des Methans genutzt werden kann, da die maximale Brennstoffausnutzung bei der alleinigen Umwandlung von Wasserstoff 50 % nicht überschreiten würde. Im Falle von ESc850b ist die schlechte Reformierungsaktivität wahrscheinlich eine Folge der Schädigung nach dem Thermoelementbruch. Mit Methan weist die Zelle AY600 eine deutlich schlechtere Aktivität als mit den Wasserstoffmischungen. Dies ist wahrscheinlich nicht auf die Anode selber zurückzuführen, sondern auf die geringe Betriebstemperatur dieser Zelle, die für die Reformierung entscheidend ist.

### 6.2.5 Kohlenstofftoleranz

In diesem Abschnitt wird zuerst der zeitliche Rahmen der Versuche zur Kohlenstofftoleranz gerechtfertigt, bevor die Ergebnisse jeder Zelle separat vorgestellt werden, um auf alle Einzelheiten der Tests eingehen zu können. Schließlich werden allgemeine Schlussfolgerungen formuliert.

Wie vorhin in Abschnitt 6.2.1 erwähnt, werden die Zellen bei 6 A, 3 A, 2 A und Leerlauf mit der Methanmischung getestet. Während des Betriebs mit Methan bei einer bestimmten Last werden regelmäßig UI-Kennlinien aufgenommen und Impedanz- und GC-Messungen durchgeführt. Zusätzlich können die UI-Kennlinien mit den Referenzwasserstoffmischungen vor und nach dem Betrieb mit Methan miteinander verglichen werden. Für jede Zelle werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen kompakt in Tabellenform vorgeführt. Folgende Parameter werden beobachtet:

- Änderung der Spannung bei konstanter Last mit der Methanmischung,
- Änderung der mit Methan aufgenommenen UI-Kennlinien,

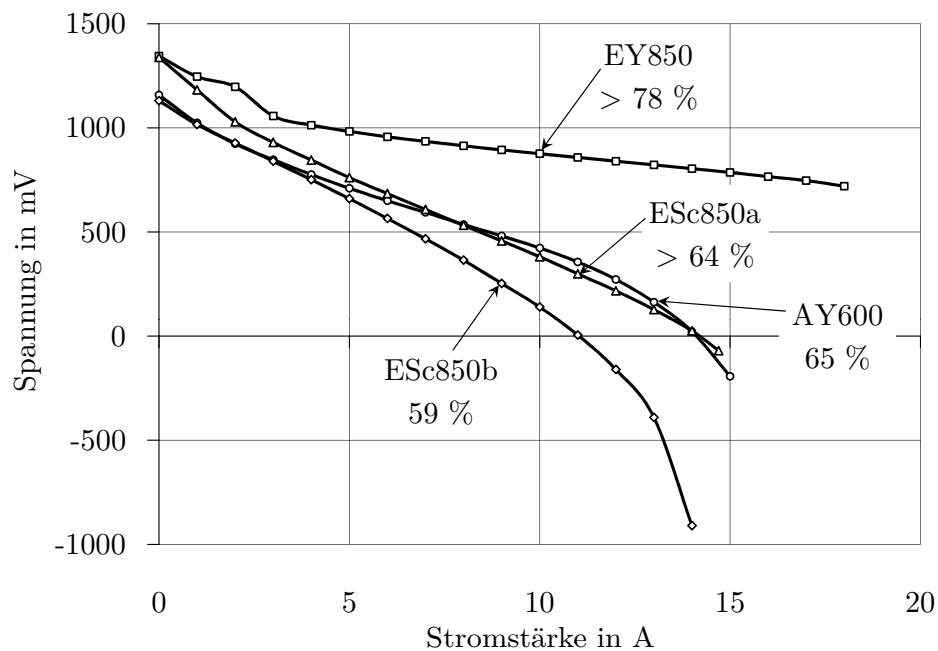


Abbildung 6.15: Mit der Methanmischung aufgenommene UI-Kennlinien mit Angabe des Verhältnisses  $I_{max}^*/I_{max}$

- Änderung der mit Methan aufgenommenen Impedanzspektren,
- Änderung der mit Wasserstoff aufgenommenen UI-Kennlinien vor und nach dem Betrieb mit Methan,
- Änderung der mit Wasserstoff aufgenommenen Impedanzspektren vor und nach dem Betrieb mit Methan,
- mit dem Gaschromatographen gemessenes C/N-Verhältnis,
- während der Regeneration über Nacht mit dem Gaschromatographen gemessene CO- und CO<sub>2</sub>-Mengen.

### 6.2.5.1 Zeitlicher Ablauf und zeitlicher Rahmen

Ein berechtigter Einwand gegen die geplanten Messungen wäre, dass die Degradation durch die Impedanzmessungen und vor allem durch die UI-Kennlinien beeinflusst wird. Die Impedanzmessungen schwanken um den untersuchten Messpunkt und sind daher noch akzeptabel. Durch die UI-Kennlinien wird jedoch der Betriebspunkt der Zelle kurzfristig stark verändert. Eventuell vorhandene Kohlenstoffablagerungen könnten durch die hohen Ströme oxidiert werden. Mit Zelle AY600 werden deshalb bei 0 A zusätzlich zwei

Messungen ohne Aufnahme von UI-Kennlinien durchgeführt. Gaschromatogramme und Impedanzspektren werden weiterhin aufgenommen.

Werden mit AY600 UI-Kennlinien aufgenommen, treten bei Leerlauf Änderungen nach etwa 6,5 Stunden auf. Insgesamt sinkt die Spannung um 12 mV. Ohne Aufnahme von UI-Kennlinien gibt es nach 5,5 Stunden erste Anzeichen für eine Verschlechterung. Nach 8,2 Stunden ist die Betriebsspannung von AY600 um 21 mV gesunken. Ohne die Aufnahme von UI-Kennlinien werden Änderungen des Zellverhaltens etwas früher beobachtet. Die Aufnahme von UI-Kennlinien verändert aber nicht grundsätzlich die beobachtete Latenzzeit bis zur Degradation.

Der Versuch ohne UI-Kennlinien wird unter genau den gleichen Bedingungen wiederholt. Die Ergebnisse im Vergleich sind in Abbildungen 6.16 und 6.23 zu finden. In beiden Fällen findet eine Degradation statt, deutlich zu erkennen durch die Abnahme der Betriebsspannung nach einigen Stunden und die (hier nicht gezeigte) Änderung der UI-Kennlinien mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

Mithilfe der gaschromatographischen Messungen kann ein C/N-Verhältnis nach folgender Formel berechnet werden:

$$C/N = \frac{x_{\text{CO}} + x_{\text{CO}_2} + x_{\text{CH}_4}}{2x_{\text{N}_2}} \quad (6.1)$$

mit dem gemessenen Molanteil  $x_i$  des Moleküls  $i$ . Das konstante C/N-Verhältnis über die Zeit spricht dafür, dass die Kohlenstoffablagerung von Anfang an stattfindet und nicht mit der Zeit zunimmt oder abschwächt. Lediglich ihre Auswirkungen werden erst nach einiger Zeit bemerkbar. Es ist in Abbildung 6.16 ersichtlich, dass sich die Leistung der Zelle am zweiten Tag stabilisiert hat und dass die Degradation später und in kleinerem Ausmaß eintritt.

Nachdem eine Degradation schon stattgefunden hat, ist es deshalb schwierig, mit der gleichen Zelle weitere Versuche durchzuführen, da offensichtlich irreversible Änderungen auftreten. Idealerweise sollte sogar eine Zelle nach der Untersuchung von einem Betriebspunkt ausgebaut werden, unabhängig davon, ob eine Degradation stattgefunden hat oder nicht. Jedoch bedeutet dies einen viel höheren Aufwand an Zeit und Material.

Wie später noch gezeigt, werden bei allen Zellen im betrachteten Zeitraum Änderungen nur bei Leerlauf beobachtet. In seinen Versuchen zieht [LZLB05] Schlussfolgerungen, nachdem die Zelle drei Stunden lang bei einer konstanten Stromdichte betrieben worden ist. Allerdings wäre diese Zeitspanne verglichen mit in dieser Arbeit durchgeführten Messungen nicht immer ausreichend, um Änderungen festzustellen. Mit Zelle ESc850b wird deshalb ein Langzeittest durchgeführt. Ziel dieses Tests ist zu beweisen, dass der Zeitraum der Messungen von 3 bis 9 Stunden ausreicht, um Änderungen im Zellverhalten festzustellen. Daher wird die Zelle in einem Langzeitversuch über 133 Stunden mit der Methanmischung bei 2 A betrieben. Nach den Gleichgewichtsberechnungen sollten bereits bei diesem Betriebspunkt Ablagerungen auftreten. Daher gibt es insbesondere für diesen



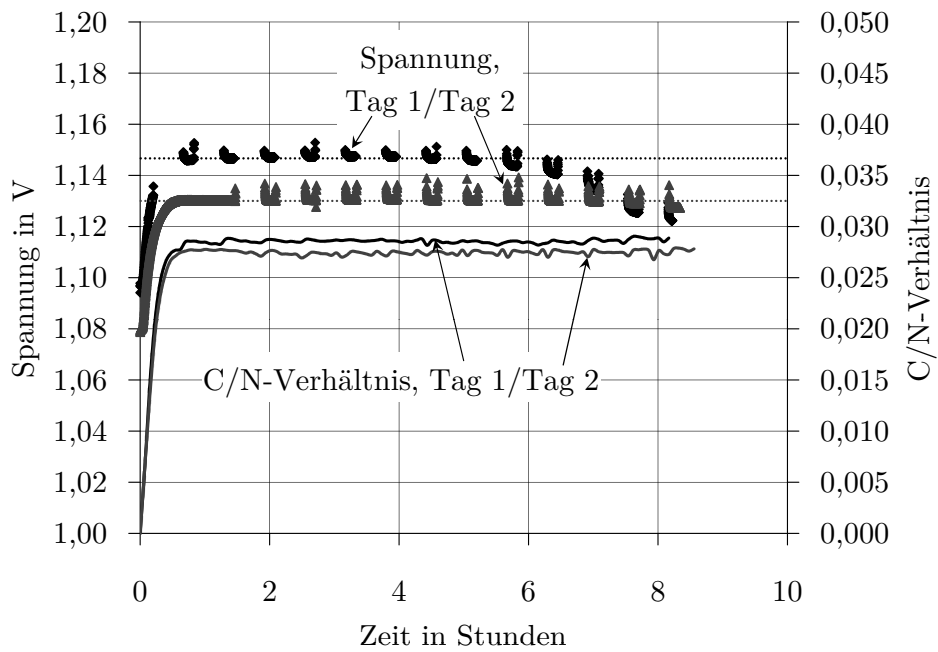


Abbildung 6.16: Vergleich der Betriebsspannungen und der am Ausgang gemessenen C/N-Verhältnisse bei Leerlauf mit der Methanmischung für AY600 an zwei verschiedenen Tagen, ohne regelmäßige Aufnahme von UI-Kennlinien. Die Lücken entsprechen den Perioden, in welchen Impedanzspektren aufgenommen werden.

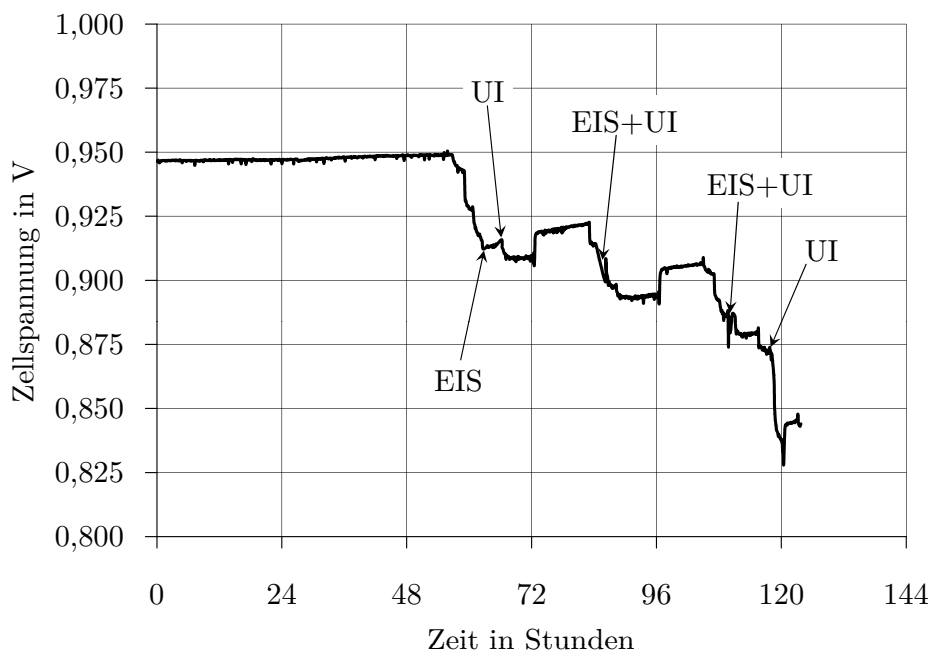


Abbildung 6.17: Zellspannung über die Zeit beim Betrieb von ESc850b mit der Methanmischung bei 2 A ohne regelmäßige Aufnahme von UI-Kennlinien und Impedanzspektren

Betriebspunkt den Verdacht, dass die normale Messzeit nicht ausreicht, um Änderungen zu verzeichnen. Weiterhin wird die Zelle in dieser Zeit weitestgehend nicht untersucht, es werden an Wochentagen lediglich eine UI-Kennlinie und ein Impedanzspektrum pro Tag aufgenommen.

Abbildung 6.17 zeigt das Ergebnis des Langzeittests: In den ersten 50 Stunden, die über ein Wochenende gehen, verbessert sich die Spannung leicht. An den darauf folgenden Wochentagen sinkt die Spannung immer wieder zu festgelegten Uhrzeiten, was, wie später noch erläutert, auf die Druckschwankungen der Raumbelüftung zurückgeführt werden kann. In der Nacht beobachtet man weiter eine konstante Zunahme der Spannung. Man kann also die Vermutung wagen, dass die nach 133 Stunden gemessene Verschlechterung alleine durch die Druckschwankungen verursacht wird. Ohne diese Schwankungen würde sich die Zellenleistung sogar verbessern. Bei 2 A tritt offensichtlich für diese Zelle auch langfristig keine Degradation auf.

### 6.2.5.2 Kohlenstofftoleranz der Zelle EY850

In Tabelle 6.6 sind die Ergebnisse der Untersuchungen für EY850 zusammengefasst. Die Spannung der Brennstoffzelle bei konstanter Last ändert sich über der beobachteten Betriebsdauer in keinem der vier Fälle. Daraus könnte man schließen, dass die Brennstoffzelle

immer in einem sicheren Bereich arbeitet. Bei [LZLB05] zum Beispiel werden Degradationen nur anhand einer Senkung der Spannung bei konstanter Stromdichte festgestellt. Jedoch wird aus der Tabelle ersichtlich, dass ein etwa dreistündiger Betrieb mit der Methanmischung zu Änderungen führt, wenn sich die Zelle im Leerlauf befindet. Der Beweis, dass die beobachteten Änderungen auf Kohlenstoffablagerung zurückzuführen sind, wird durch den GC geliefert. Das C/N-Verhältnis des Abgases aus der SOFC ändert sich nur, wenn sich Kohlenstoff ablagert. Für den Betrieb mit 6 A und 3 A ist das C/N-Verhältnis nahezu konstant. Es sinkt jedoch beim Betrieb mit 2 A und 0 A, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich in der Brennstoffzelle fester Kohlenstoff abgeschieden hat, da der am Anodeneingang in gasförmiger Form enthaltene Kohlenstoff am Anodenausgang nicht mehr gasförmig vorliegt. Problematisch ist hier jedoch, dass mit 20 mL/min Methan und 400 mL/min Stickstoff ein C/N-Verhältnis von maximal 0,025 am Ausgang erwartet wird, wenn sich kein Kohlenstoff ablagert. Wie das tatsächlich gemessene C/N-Verhältnis diesen Wert überschreiten kann, bleibt leider unerklärt.

Die UI-Kennlinien, die mit der Methanmischung während des Leerlaufbetriebs aufgenommen werden, zeigen nach zwei Stunden einen deutlichen Unterschied im Bereich der hohen Ströme, wie in Abbildung 6.18 gezeigt. [KLB<sup>+</sup>06] bemerkt mit n-Dekan auch eine Änderung der Strom-Spannung-Kennlinie bei hohen Stromstärken. Der Vergleich der UI-Kennlinien mit den Wasserstoffmischungen vor und nach dem Betrieb mit Methan, in der gleichen Abbildung zu sehen, zeigt ebenfalls, dass der gesamte Widerstand zugenommen hat. Die maximale Brennstoffausnutzung scheint auch früher einzutreten. Die Brennstoffzelle ist durch den Betrieb mit Methan bei Leerlauf beschädigt worden. Die maximale Leistungsdichte, die mit der Referenzwasserstoffmischung 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> erhalten wird, ist durch die Effekte der Kohlenstoffablagerung um etwa 22 % gesunken.

Die Impedanzspektren, die mit Methan bei Leerlauf aufgenommen werden, sind durch eine Zunahme des Ohmschen Widerstands und des Widerstands bei niedrigen Frequenzen mit der Zeit gekennzeichnet, siehe Abbildung 6.19.

Nach dem Betrieb mit Methan bei Leerlauf wird die Zelle über Nacht mit einer Wasserstoffmischung bei Leerlauf gefahren. GC-Messungen werden während dieser Zeit aufgenommen. Abbildung 6.20 zeigt, dass Kohlendioxid und Kohlenmonoxid etwa eine Stunde lang gemessen werden, was ein weiteres Zeichen dafür ist, dass sich Kohlenstoff auf der Anode abgelagert hat. Es lässt sich nicht feststellen, ob der Kohlenstoff hydriert ist, da der GC keinen Wasserdampf messen kann.

Mit der Pumpe, die dem GC nachgeschaltet ist, werden durch den GC konstant etwa 200 mL/min Gas gezogen. Der Rest des Anodenabgases wird direkt in die Sonderabluft geleitet. Da das entwickelte Kohlendioxid und Kohlenmonoxid nur in kleinen Mengen vorhanden sind (maximal 5 % der Gaskonzentration), kann man davon ausgehen, dass der Gasfluss am Ausgang der Zelle gleich dem Gasfluss am Eingang ist. Zum Schutz der Zelle wurde in diesem Fall die Wasserstoffmischung mit einem unterbrechungsfreien Formier-

Tabelle 6.6: Ergebnisse der Untersuchungen zur Kohlenstoffablagerung bei den verschiedenen Betriebszuständen für EY850

|                                       | 6 A            | 3 A            | 2 A            | 0 A            |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Dauer                                 | 3,9 h          | 4,7 h          | 4,3 h          | 2,8 h          |
| Änderung der Spannung                 | innerhalb 3 mV | innerhalb 2 mV | innerhalb 0 mV | innerhalb 6 mV |
| UI-Kennlinien mit CH <sub>4</sub>     | identisch      | identisch      | identisch      | Änderung       |
| Impedanzspektren mit CH <sub>4</sub>  | identisch      | identisch      | identisch      | Änderung       |
| UI-Kennlinien mit H <sub>2</sub>      | identisch      | -              | -              | Änderung       |
| C/N-Verhältnis aus GC                 | 0,0300         | 0,0305         | 0,0284         | 0,0241         |
| C aus Regeneration (CO <sub>2</sub> ) | -              | -              | -              | 0,076 g/h      |
| C aus Regeneration (CO)               | -              | -              | -              | 0,125 g/h      |
| C aus Regeneration (gesamt)           | -              | -              | -              | 0,201 g/h      |

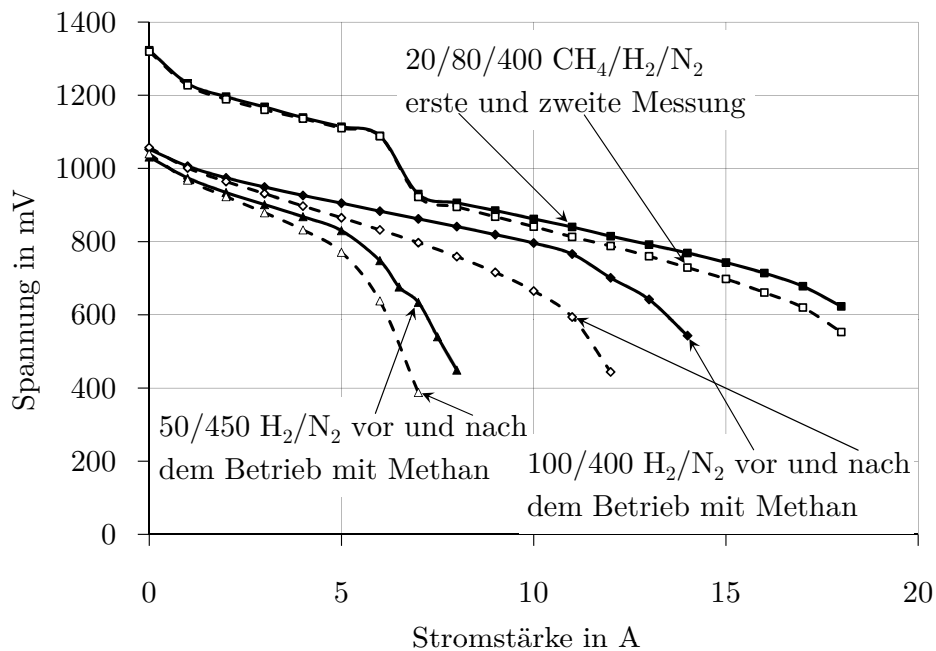


Abbildung 6.18: Vergleich der UI-Kennlinien mit Methanmischung und Wasserstoffmischungen vor, während und nach dem Betrieb von EY850 mit Methan im Leerlauf

gasstrom ergänzt. Etwa 250 mL/min Formiergas werden über einen einfachen Kugeldurchflussmesser zudosiert. Insgesamt sind es also etwa 750 mL/min Anodengas. Integriert man das CO- und CO<sub>2</sub>-Signal über die Zeit, kann man abschätzen, wieviel Kohlenstoff abgelagert wurde. In dem Fall von EY850 sind es etwa 0,56 g innerhalb von 2,8 Stunden, also im Mittel 0,2 g/h. Diese Rechnung setzt voraus, dass die Ablagerungsrate über die Zeit konstant ist und dass keine Sättigung auftritt.

Kohlenstoff ist ausschließlich in Form von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu finden. Dies deutet darauf hin, dass der eigentliche Reaktionspartner für die Entfernung von Kohlenstoff Wasserdampf und nicht Wasserstoff ist. Die Pyrolyse von Methan liegt bei hohen Temperaturen sehr stark auf der Produktseite. Ob Wasserstoff alleine Kohlenstoff entfernen kann, kann nicht untersucht werden, da geringe Mengen an Wasserdampf für die Stabilität des Ceroxids der Anode notwendig sind. Die Beiträge von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid werden separat gewertet. Da der Gaschromatograph keinen hohen Wassergehalt im Probegas ertragen kann, muss der Wasserdampf vor dem Eintritt in den GC kondensiert werden. Laut Henrysches Gesetz können sich etwa 1,5 g CO<sub>2</sub> in 1 L Wasser bei 25 °C und bei Umgebungsdruck lösen [Atk96]. Während des Betriebs der SOFC mit der Methanmischung kann sich also Kohlendioxid in der Wasserfalle lösen und über Nacht durch die Wasserstoffmischung wieder freigelassen werden. Dadurch werden die mit dem GC gemessenen Kohlendioxidkonzentrationen verfälscht.

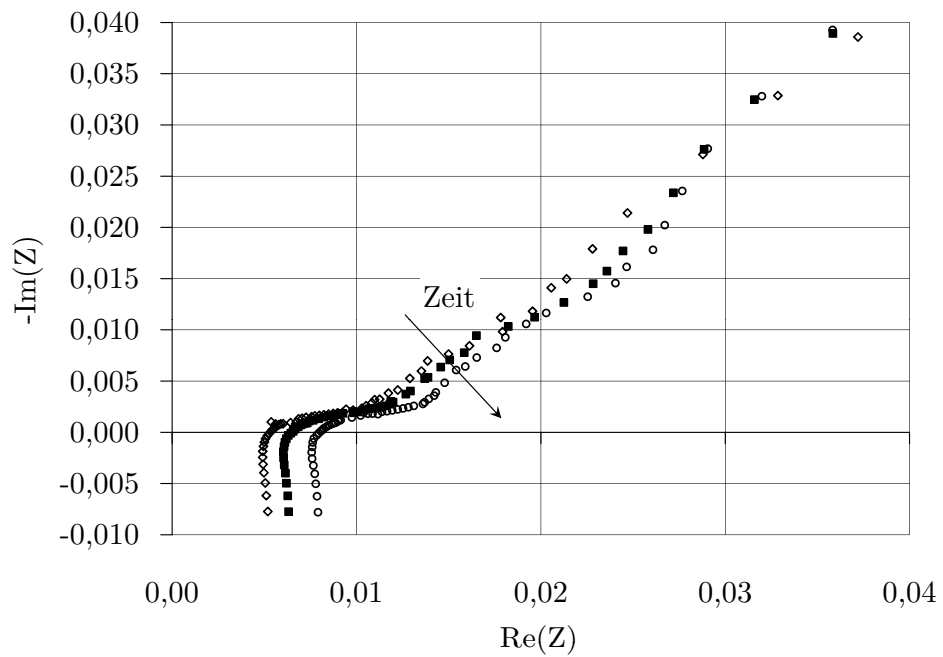


Abbildung 6.19: Vergleich der Impedanzspektren über die Zeit mit der Methanmischung im Leerlauf für EY850. Die charakteristische Frequenz des niederfrequenten Bogens ist so niedrig, dass die Aufzeichnung des kompletten Impedanzspektrums in einer akzeptablen Zeit nicht abgeschlossen werden konnte.

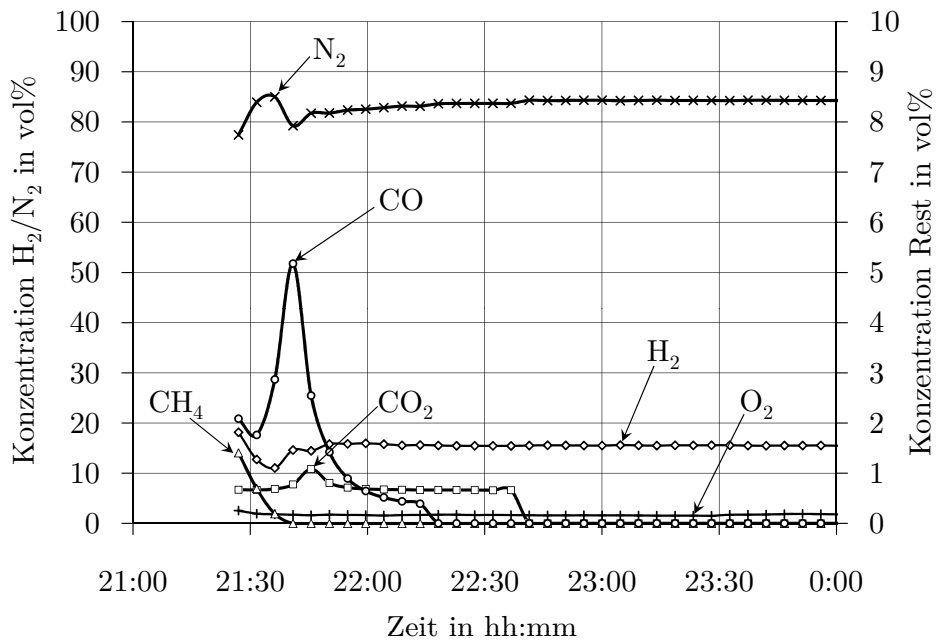


Abbildung 6.20: Am Ausgang der Zelle EY850 gemessene Gaszusammensetzung mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> im Leerlauf, nachdem die Zelle 2,8 Stunden lang mit der Methanmischung bei Leerlauf betrieben wurde

Durch den Betrieb über Nacht bei Leerlauf mit einer bei Raumtemperatur befeuchteten Wasserstoffmischung kann ein Teil des abgelagerten Kohlenstoffs entfernt werden. Jedoch zeigt die Zelle nach dieser Regeneration immer noch eine Schädigung, wie die UI-Kennlinien mit den Wasserstoffmischungen in Abbildung 6.18 schon zeigten. Daher wird die Zelle noch mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> und mit 400/100 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 5 A betrieben, in der Annahme, dass noch mehr Kohlenstoff entfernt wird. Weder der Betrieb unter Last noch der Betrieb bei einem höheren Wasserstoffpartialdruck bringen aber das gewünschte Ergebnis: Die UI-Kennlinien mit den Wasserstoffmischungen bleiben gleich und die GC-Messungen zeigen kein Kohlendioxid oder Kohlenmonoxid. Daher ist der restliche Kohlenstoff entweder sehr stark an der Anode gebunden, oder aber er ist schon ganz entfernt worden und die Anodenstruktur ist irreversibel beschädigt.

Die Untersuchung der Zelle nach dem Ausbau gibt Antworten auf diese Fragen. Zuerst ist es in Abbildung 6.21 eindeutig zu erkennen, dass die Anode delaminiert ist. REM-Untersuchungen zeigen, dass sich die Sammelschicht komplett von der Funktionsschicht abgelöst hat. Laut EDX ist kein Kohlenstoff mehr vorhanden, weder in der Sammel- noch in der Funktionsschicht. Daher kann davon ausgegangen werden, dass Kohlenstoff durch den Betrieb bei Leerlauf mit bei Raumtemperatur befeuchtetem Wasserstoff vollständig entfernt wird. Kohlenstoff hat sich entweder zwischen den zwei Anodenschichten abgelagert oder zu einer Partikelvergrößerung in einer Schicht geführt, die mechanische Belas-

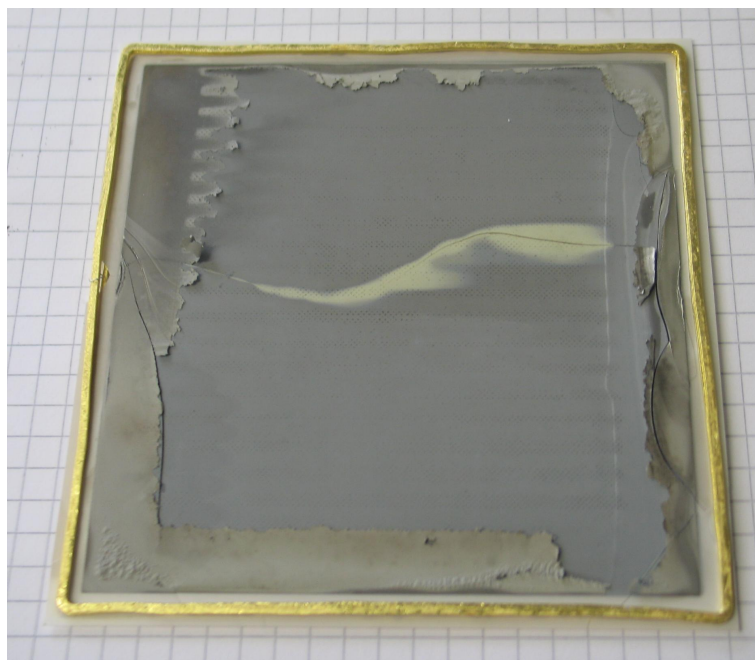


Abbildung 6.21: Zelle EY850 nach dem Ausbau

tungen und schließlich eine Ablösung zur Folge hatte. Da der Kohlenstoff aber nicht mehr vorhanden ist, ist es zunächst nicht möglich zu sagen, wo die Ablagerungen stattgefunden haben, unter welcher Form und mit welchen Auswirkungen.

[GK07] untersucht mithilfe einer Simulation den Einfluss der Delamination einer Elektrode auf das Impedanzspektrum der gesamten Zelle als Funktion der tragenden Schicht, der Dicke der Elektrode und des Umfangs der Delamination. Der Fall der Delamination ist eindeutig von der Vergiftung der Elektroden zu unterscheiden: In allen Fällen steigen der Ohmsche Widerstand und die Polarisationswiderstände im gleichen Maße an, während sich die charakteristischen Frequenzen nicht ändern. Im hier vorliegenden Fall können diese eindeutigen Kriterien für die Delamination nicht bestätigt werden. Es liegt zum einen daran, dass die Bögen des Spektrums bei sehr niedrigen Frequenzen auftreten: Die charakteristische Frequenz des niederfrequenten Bogens beträgt weniger als 0,01 Hz, siehe Abbildung 6.19, so dass das Spektrum nicht komplett aufgenommen werden kann. Des Weiteren ist der mittlere Bogen kaum sichtbar. Versucht man trotzdem, diese Spektren zu fitten, sind die von [GK07] vorgestellten Kriterien für Delamination nicht erfüllt. Vielleicht war die Delamination aber zum Zeitpunkt der Ablagerung noch nicht vorhanden, sondern ist eine Konsequenz der Vergasung des Kohlenstoffs. Oder das gleichzeitige Auftreten der Delamination und der Ablagerung, das von [GK07] nicht untersucht wurde, verursacht andere Änderungen im Impedanzspektrum.

Der Vergleich der Anodenstruktur nach der Reduktion und nach dem Betrieb mit Methan zeigt keine deutliche Änderung der Schichten, siehe Abbildung 6.22: Die Nickelpartikel sind nicht angeschwollen und nicht rekonstruiert, wie es manchmal beobachtet wird.



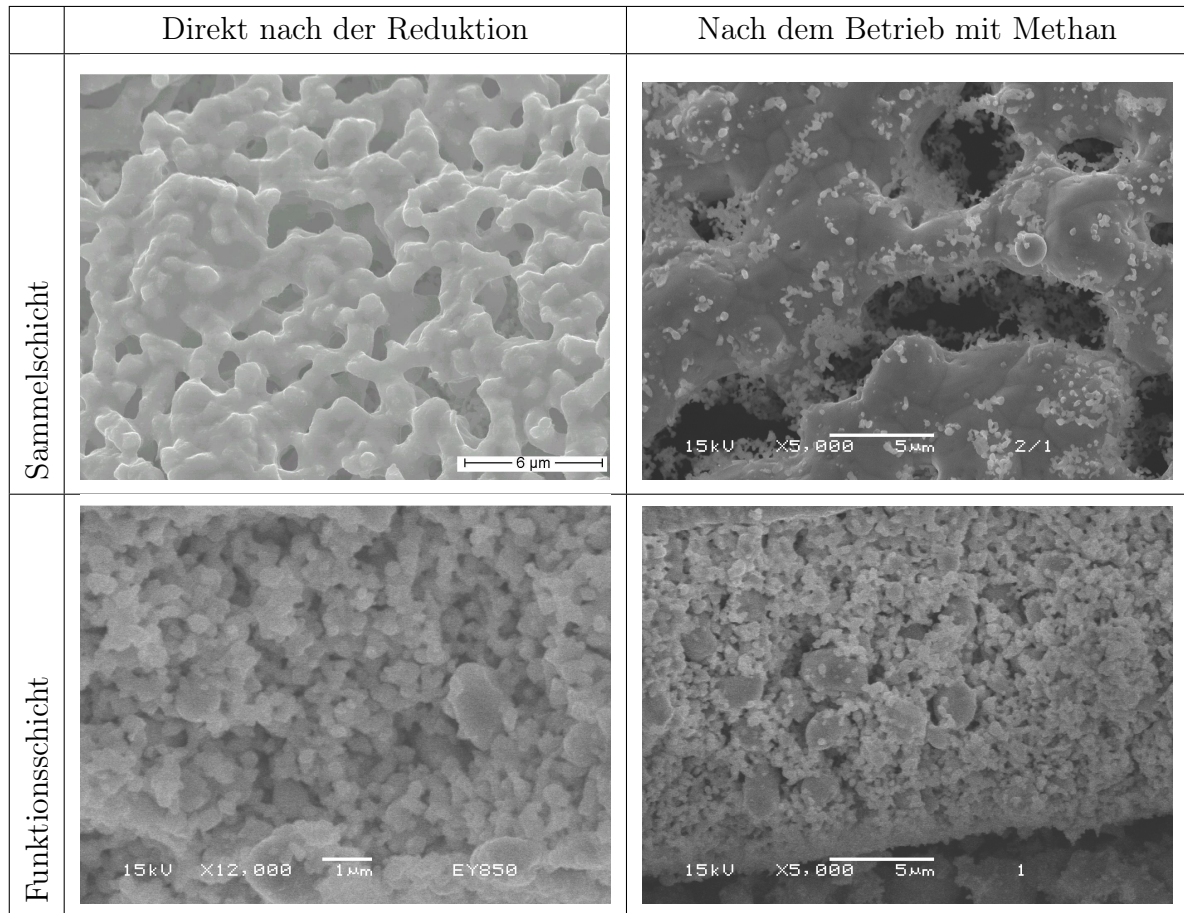


Abbildung 6.22: REM-Aufnahmen der Sammelschicht und der Funktionsschicht der Zelle EY850 nach der Reduktion und nach dem Betrieb mit Methan

Das Phänomen, das zur Delamination geführt hat, ist nicht oder nicht mehr erkenntlich.

### 6.2.5.3 Kohlenstofftoleranz der Zelle AY600

Ähnliche Versuche werden mit der Zelle AY600 durchgeführt. Die Ergebnisse der Tests sind in Tabelle 6.27 zusammengetragen.

Mit Zelle AY600 lassen sich ebenfalls nur bei Leerlauf Änderungen bemerken. Diese sind jedoch bei der Aufnahme der UI-Kennlinien mit Methan kaum ersichtlich. Die Impedanzspektren weisen aber gegen Ende der 9 Stunden Versuchsdauer ein anderes Verhalten auf, und die UI-Kennlinien mit den Referenzwasserstoffmischungen haben sich verschlechtert. Die maximale Leistungsdichte mit 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> hat sich durch Kohlenstoffablagerung um etwa 4% verschlechtert, deutlich weniger als für Zelle EY850, die nicht 10 Stunden mit der Methanmischung betrieben wurde, sondern nur 3 Stunden.

Den Impedanzspektren entsprechend sollte sich die Zellenleistung verbessern, da aufgrund einer Abnahme des Widerstands bei niedrigen Frequenzen der Gesamtwiderstand verringert wird, siehe Abbildung 6.23. Die Impedanzdaten sind aber in einem nicht li-

Tabelle 6.7: Ergebnisse der Untersuchungen zur Kohlenstoffablagerung bei den verschiedenen Betriebszuständen für AY600

|                                       | 6 A            | 3 A            | 2 A            | 0 A       |
|---------------------------------------|----------------|----------------|----------------|-----------|
| Dauer                                 | 7,3 h          | 8,9 h          | 8,2 h          | 9,6 h     |
| Änderung der Spannung                 | innerhalb 4 mV | innerhalb 7 mV | innerhalb 6 mV | -12 mV    |
| UI-Kennlinien mit CH <sub>4</sub>     | identisch      | identisch      | identisch      | identisch |
| Impedanzspektren mit CH <sub>4</sub>  | identisch      | identisch      | identisch      | Änderung  |
| UI-Kennlinien mit H <sub>2</sub>      | identisch      | identisch      | identisch      | Änderung  |
| C/N-Verhältnis aus GC                 | 0,0294         | 0,0298         | 0,0300         | 0,0295    |
| C aus Regeneration (CO <sub>2</sub> ) | 0,033 g/h      | 0,065 g/h      | 0,078 g/h      | 0,084 g/h |
| C aus Regeneration (CO)               | 0,014 g/h      | 0,009 g/h      | 0,009 g/h      | 0,015 g/h |
| C aus Regeneration (gesamt)           | 0,047 g/h      | 0,074 g/h      | 0,087 g/h      | 0,099 g/h |

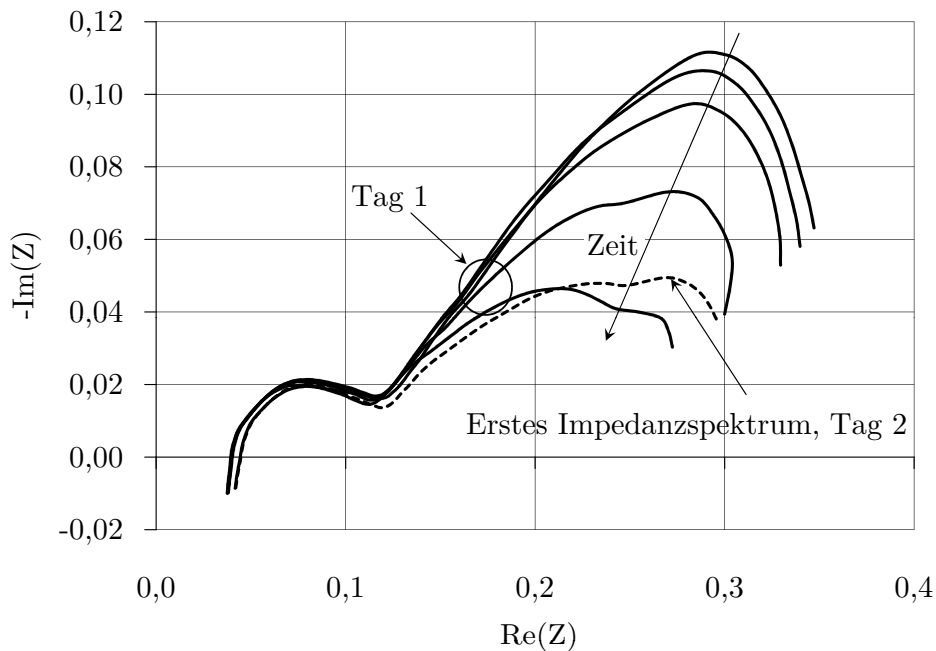


Abbildung 6.23: Vergleich der Impedanzspektren mit der Methanmischung im Leerlauf für AY600 ohne Aufnahme von UI-Kennlinien über 8 Stunden. Eingezeichnet ist auch ein Impedanzspektrum unter gleichen Bedingungen am darauffolgenden Tag unter den gleichen Bedingungen.

nearen Bereich aufgenommen worden und die Änderung der Spannung durch den aufgeprägten Wechselstrom ist nicht sinusförmig. Daher sind insbesondere die Änderungen des Widerstands bei niedrigen Frequenzen nicht sehr vertrauenswürdig.

Hier muss genauer auf die Impedanzmessung bei Leerlauf eingegangen werden. Während dieser Messung wird nämlich der Zelle ein alternierender Strom von 1 A aufgeprägt, kurzzeitig also ein negativer Strom von 500 mA. Im Bereich negativer Ströme findet in der Brennstoffzelle Elektrolyse statt, das heißt Sauerstoffionen werden Wasserdampf entzogen, übrig bleibt Wasserstoff. In diesem besonderen Fall ist der Brennstoff aber nur bei Raumtemperatur befeuchtet, es sind also etwa 3 mL/min Wasserdampf im Gas vorhanden. Diese Menge entspricht nach Gleichung (2.22) einem maximalen Elektrolysestrom von 430 mA.

[SBZ09] untersucht das Verhalten von Elektrolysatoren, wenn der aufgeprägte Strom eine Wasserdampfausnutzung von 100 % überschreitet. Er findet heraus, dass die UI-Kennlinie eine S-Form annimmt: Nach einer starken Zunahme der Spannung bei konstantem Strom, die auf die Wasserdampfknappheit zurückzuführen ist, stellt sich eine konstante Spannung ein (1,9 V bei 810 °C). Bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken wird der Elektrolyt nämlich elektronenleitend. Diese elektronische Leitfähigkeit wirkt als Schutz vor der sonst erwarteten Reduktion des Elektrolyten. Die starke Zunahme der

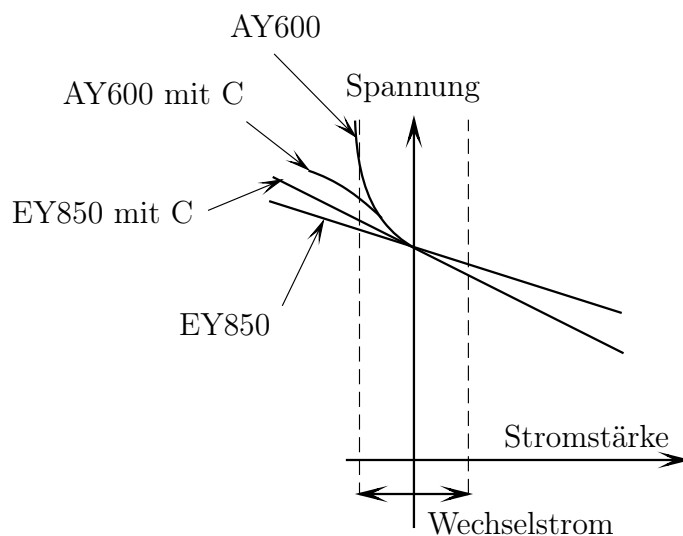


Abbildung 6.24: Impedanzspektroskopie um 0 A für die Zellen EY850 und AY600 mit dem Einfluss der Kohlenstoffablagerung

Spannung bei Wasserdampfknappheit führt in dem hier untersuchten Fall dazu, dass die Spannung für negative Stromstärken stärker zunimmt, als sie bei positiven Stromstärken abnimmt: Das Sinussignal wird verformt. Aufgrund der kurzen Aufprägungszeit wird der Elektrolyt wahrscheinlich noch nicht elektronenleitend.

Für die Zelle EY850 ist die Situation allerdings anders, da die Anode GDC enthält, das bereit ist, Sauerstoff abzugeben. Bei der Zelle EY850 wird wahrscheinlich GDC reduziert, während bei der Zelle AY600 eher YSZ elektronenleitend wird. Es ist zu bemerken, dass der Gesamtwiderstand bei Leerlauf im Falle von AY600 um ein Vielfaches höher ist als der Gesamtwiderstand von EY850. Offensichtlich hat die Kohlenstoffablagerung in beiden Fällen ganz andere Auswirkungen. Eine mögliche Erklärung ist schematisch in Abbildung 6.24 gegeben. Bei EY850 ändert Kohlenstoff prinzipiell nichts an der schützenden Wirkung von GDC, erhöht aber den Innenwiderstand der Zelle. Bei AY600 aber verursacht die Anwesenheit von Kohlenstoff eine weitere Senkung des Sauerstoffpartialdrucks in der Nähe des Elektrolyten, so dass dieser bei kleineren (im Betrag) Stromstärken elektronisch leitend wird und die UI-Kennlinie die von [SBZ09] beschriebene S-Form annimmt.

Mit Zelle AY600 wird ein Experiment durchgeführt, das die Anwesenheit von Kohlenstoff weiterhin beweisen soll. Nachdem die Zelle 8 Stunden lang mit der Methanmischung bei Leerlauf betrieben worden ist und nachdem die UI-Kennlinie mit der Referenzwasserstoffmischung aufgenommen worden ist, wird die Brennstoffzufuhr unterbrochen. Die Zelle wird nur noch mit bei Raumtemperatur befeuchtetem Stickstoff auf der Anodenseite betrieben. Die elektronische Last regelt aber einen konstanten Strom von 2 A. Die Zelle ist über etwa 20 Minuten imstande, 2 A zu liefern, siehe Abbildung 6.25.

Für diese Stromerzeugung kommen prinzipiell zwei Brennstoffe in Frage: das Nickel der

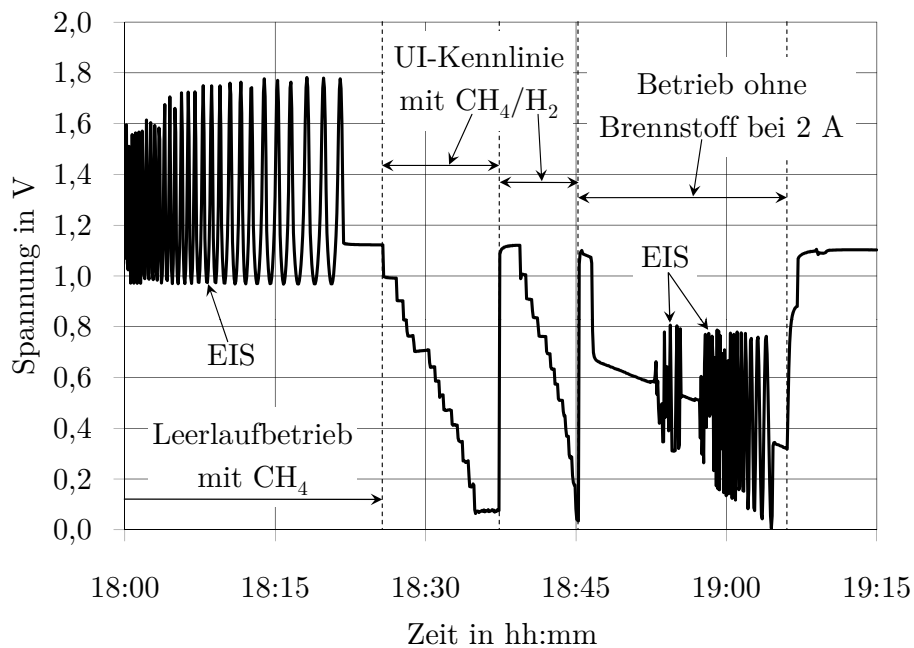


Abbildung 6.25: Verlauf der Spannung beim Betrieb mit 2 A ohne zugeführten Brennstoff (Zelle AY600). Ein ähnlicher linearer Abfall der Spannung bei konstanter Stromstärke wird von [IMSY04] beobachtet.

Anode oder der abgelagerte Kohlenstoff. In der anodengestützten Zelle ist Nickel reichlich vorhanden, etwa in zehnfacher Menge wie für die Erzeugung von 2 A über 20 Minuten notwendig. Eine überschlägige Berechnung ergibt weiterhin, dass der minimale Sauerstoffpartialdruck, ab welchem Nickeloxidation stattfindet, bei 600 °C etwa  $7 \cdot 10^{-20}$  bar beträgt. Die entsprechende Nernstsche Spannung beträgt 0,8 V. Werden noch Ohmsche Verluste mit einem für diese Zelle beim Betrieb mit Wasserstoff charakteristischen Wert von  $0,06 \Omega$  berücksichtigt, wird die Nickeloxidation ab einer Spannung von etwa 0,68 V erwartet. Die Spannung, die am Anfang des Betriebs ohne gasförmigen Brennstoff gemessen wird, liegt genau in diesem Bereich. Diese Punkte sprechen für die Nickeloxidation als Reaktionsmechanismus.

Jedoch müssen noch weitere Punkte in Betracht gezogen werden. Zuerst verschlechtert sich eine anodengestützte Zelle durch die Nickeloxidation. Es sind nur einige wenige Redox-Zyklen möglich, bevor der dünne Elektrolyt Risse aufweist. Dieses Phänomen kann nach dem Ausbau der Zelle AY600 nicht beobachtet werden. Weiterhin sinkt die Spannung etwa linear über die Zeit: Der Gesamtwiderstand erhöht sich. Dieser Anstieg ist jedoch nicht durch eine Erhöhung des Ohmschen Widerstands verursacht, wie man bei Nickeloxidation und bei der Bildung einer schlecht leitenden Schicht zwischen Elektrolyten und Stromkollektor erwarten würde. Der Widerstand bei hohen Frequenzen trägt maßgeblich zu der Erhöhung des Gesamtwiderstands bei, der Ohmsche Widerstand hingegen bleibt absolut

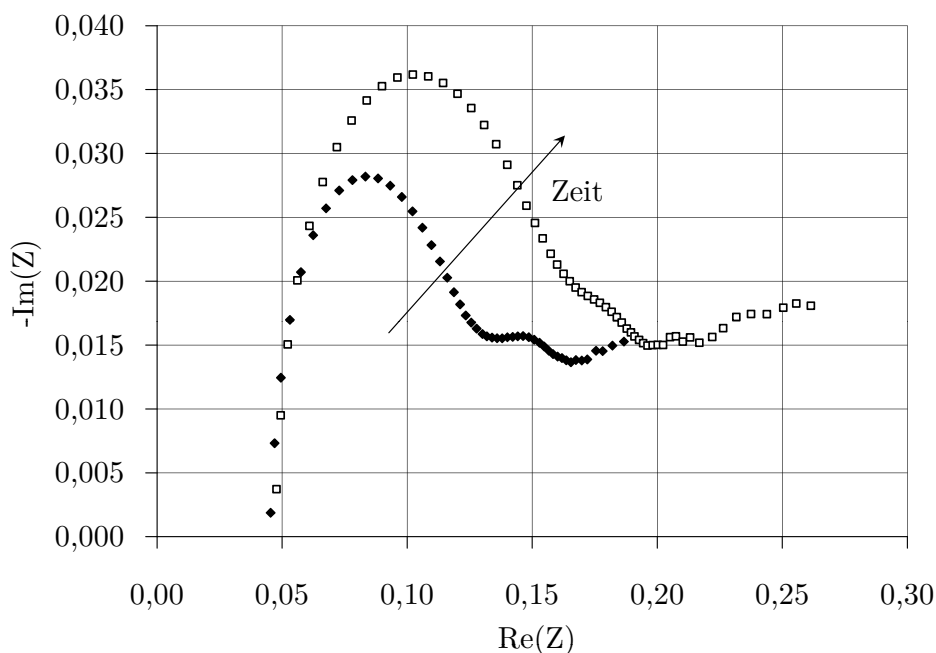


Abbildung 6.26: Bei 2 A aufgenommene Impedanzspektren ohne Zufuhr von gasförmigem Brennstoff (Zelle AY600)

konstant, wie eindeutig in Abbildung 6.26 dargestellt. Schließlich zeigen gleichzeitig aufgenommene GC-Messungen, dass im Anodenabgas gar kein Brennstoff mehr vorhanden ist, weder Wasserstoff noch Methan, dafür aber Kohlenmonoxid und Kohlendioxid, die Produkte der Kohlenstoffoxidation. Nach den GC-Messungen werden circa  $1,85 \cdot 10^{-5}$  mol/s Sauerstoffatome freigesetzt, während  $1,04 \cdot 10^{-5}$  mol/s Sauerstoffatome zur Erzeugung von 2 A nötig sind. Nickeloxidation kann nicht vollkommen ausgeschlossen werden, aber Kohlenstoffoxidation scheint auf jeden Fall stattgefunden zu haben.

Nach ihrem Aufbau weist Zelle AY600 keine Risse und keine Delamination auf. Die Golddichtungen haben das gleiche Aussehen wie bei den anderen Versuchen. In der Nähe der Golddichtung kann stellenweise eine auffällige glänzende Schicht beobachtet werden, die auf die Anwesenheit einer Nickel-Gold-Legierung hinweisen könnte. Eine Untersuchung der Zelle unter dem Mikroskop zeigt keine Anwesenheit von Kohlenstoff. Die Sammelschicht und die tragende Schicht sind durch den Betrieb mit Kohlenstoff nicht geändert worden, siehe Abbildung 6.27.

#### 6.2.5.4 Kohlenstofftoleranz der Zelle ESc850b

Aufgrund ihrer schlechten Leistung wird Zelle ESc850a abgebaut, nachdem sie nur 3 Stunden mit Methan getestet worden ist. Zelle ESc850b wird dafür eingesetzt. Ursprünglich sollte diese Zelle bei  $600^\circ\text{C}$  getestet werden, aber ihre Leistung bei dieser Temperatur ist zu niedrig und nimmt alleine mit Wasserstoff konstant ab. Daher wird die Betriebstempe-

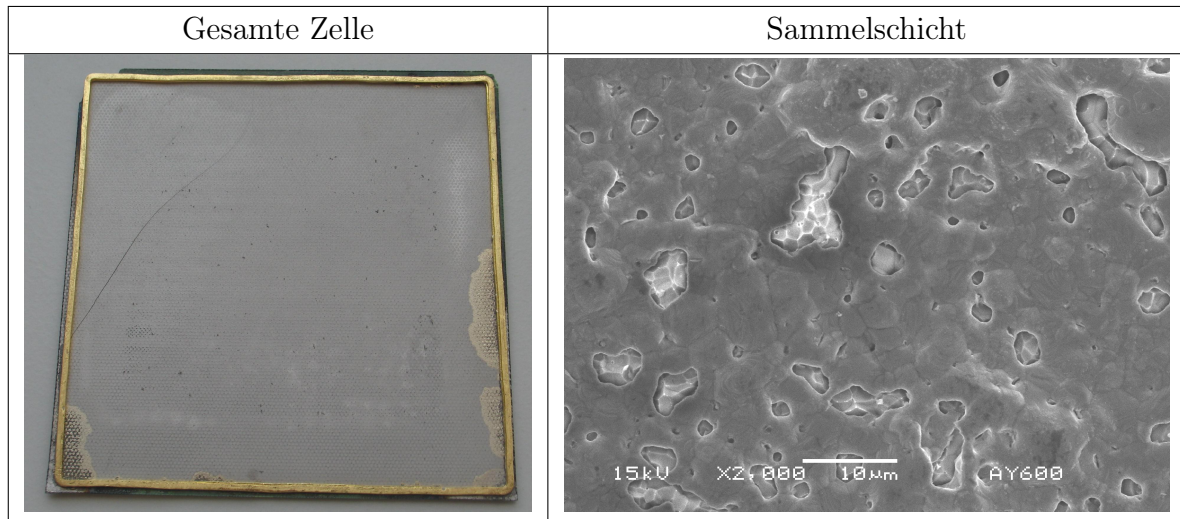


Abbildung 6.27: Aufnahmen der Zelle AY600 nach dem Betrieb mit Methan: gesamte Zelle und REM-Aufnahme der Sammelschicht

ratur auf 850 °C erhöht und die Versuche mit Methan bei dieser Temperatur durchgeführt, da die Zellenleistung bei dieser Temperatur stabil ist, wie in Abbildung 6.28 zu sehen ist.

Jedoch tritt seit dem auf Seite 117 schon erwähnten Thermoelementbruch ein besonderes Phänomen auf: Jeden Morgen nimmt die Spannung der Zelle um 6:30 Uhr ab, jeden Abend nimmt die Spannung um 20 Uhr zu, kommt jedoch nicht auf ihren ursprünglichen Wert zurück. Die Spannungssprünge finden sowohl mit Wasserstoff als auch mit Methan statt, sind jedoch mit Methan ausgeprägter. Eine Spannungsänderung zu diesen festen Uhrzeiten wird mit den anderen Zellen nicht beobachtet. Es hat sich herausgestellt, dass diese Änderungen zeitgleich mit dem Ein- und Ausschalten der Raumbelüftung auftreten. Beim Ausbauen zeigt sich, dass die Keramikhalterung auf der Luftseite in zwei Teile gebrochen ist. Möglicherweise ist wegen des Thermoelementbruchs ein Riss in der Halterung entstanden, der durch jeden Druckstoß erweitert wird. Durch den Bruch der oberen Keramik wird das Verhalten der Zelle ESc850b sehr stark beeinflusst.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse der Zelle ESc850b befindet sich in Tabelle 6.8. Die Bezeichnung „kein Trend“ bedeutet, dass die Kurven zwar nicht identisch sind, aber dass sich keine eindeutige Änderung mit der Zeit feststellen lässt. Die Kurven verbessern und verschlechtern sich ohne erkennbaren Zusammenhang mit der Zeit.

Zum Beispiel sind bei den UI-Kennlinien während des Betriebs mit CH<sub>4</sub> bei 6 A Schwankungen von bis zu 60 mV zu verzeichnen. Bei den Impedanzspektren bei 6 A ändert sich der Ohmsche Widerstand leicht, wird zuerst höher, dann wieder niedriger.

Die Änderung der Spannung mit H<sub>2</sub> bezieht sich auf den Unterschied zwischen der gemessenen Spannung im Leerlauf am frühen Morgen mit der Wasserstoffmischung und der am späten Abend gemessenen Spannung unter den gleichen Bedingungen. Dabei ist zu beachten, dass Änderungen dieser Spannung sicherlich zum Teil auch auf den Effekt

Tabelle 6.8: Ergebnisse der Untersuchungen zur Kohlenstoffablagerung bei den verschiedenen Betriebszuständen für ESc850b

|   | 6 A                                  | 3 A  | 2 A                           | 0 A                                  |
|---|--------------------------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|
| Dauer                                     | 5, 3 h                               | 6, 7 h                                     | 6, 3 h                        | 9, 0 h                               |
| Änderung der Spannung mit CH <sub>4</sub> | innerhalb 9 mV                       | innerhalb 5 mV                             | innerhalb 4 mV                | innerhalb 11 mV                      |
| UI-Kennlinien mit CH <sub>4</sub>         | kein Trend                           | etwa gleich, 1 Ausreißer, leichte Verbess. | etwa gleich, leichte Verbess. | leichte Verbess.                     |
| Impedanzspektren mit CH <sub>4</sub>      | Abnahme R ohmisch                    | kein Trend                                 | leichter Anstieg R ohmisch    | kein Trend                           |
| Änderung der Spannung mit H <sub>2</sub>  | -9 mV                                | -2 mV                                      | -                             | +4 mV                                |
| UI-Kennlinien mit H <sub>2</sub>          | identisch                            | Verbesserung                               | -                             | Verschlechterung                     |
| Impedanzspektren mit H <sub>2</sub>       | R gesamt gleich, R ohmisch niedriger | sehr eigenartige Änderung                  | -                             | R gesamt gleich, R ohmisch niedriger |
| C/N-Verhältnis aus GC                     | 0,0289                               | 0,0289                                     | 0,02856                       |                                      |
| C aus Regeneration (CO <sub>2</sub> )     | 0,030 g/h                            | 0,027 g/h                                  | -                             | 0,039 g/h min.                       |
| C aus Regeneration (CO)                   | 0,026 g/h                            | 0,024 g/h                                  | -                             | 0,025 g/h min.                       |
| C aus Regeneration (gesamt)               | 0,056 g/h                            | 0,052 g/h                                  | -                             | 0,064 g/h min.                       |



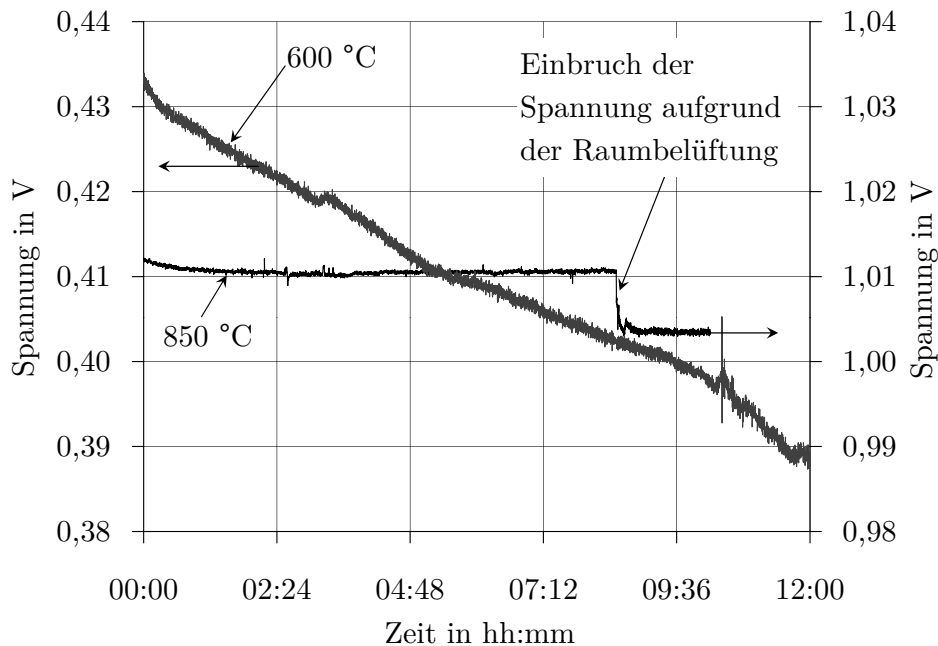


Abbildung 6.28: Vergleich der Stabilität der Spannung der Zelle ESc850b mit Wasserstoff unter konstanten Betriebsbedingungen bei 600 und 850 °C

der Belüftung zurückgeführt werden können.

Bei 3 A gibt es ein paar Anzeichen, dass die Zelle sich verbessert: Die UI-Kennlinien mit  $H_2$  zeigen eine deutliche Verbesserung, die Impedanzspektren mit  $H_2$  haben einen viel geringeren Ohmschen Widerstand und einen niedrigeren Gesamtwiderstand, auch wenn der Polarisationswiderstand bei niedrigen Frequenzen zugenommen hat.

Die UI-Kennlinien, die jeden Tag mit der Methanmischung aufgenommen werden, sind wenig aussagekräftig, da sie zu stark den Schwankungen der Belüftung unterliegen. Die Impedanzspektren zeigen, dass die Verschlechterung der Zelle vor allem durch einen starken Zuwachs des Ohmschen Widerstands verursacht wird.

Nach dem Ausbau zeigt Zelle ESc850b eindeutige Zeichen einer Schädigung, jedoch keine Risse. Zum einen bildet die Anode keine zusammenhängende Struktur mehr, die Sammelschicht und die Funktionsschicht bröckeln großflächig ab, wie in Abbildung 6.29 ersichtlich ist. Zum anderen weist der Elektrolyt im reduzierenden Bereich eine rötliche Farbe auf. Eisen, ein Bestandteil der Kathode, kann im Elektrolyten nachgewiesen werden und ist offensichtlich von der Kathode in Richtung Anode diffundiert. Die Schicht aus YDC oder GDC zwischen Kathode und Elektrolyten sollte eigentlich diese Diffusion vermeiden. Auch wenn sie insgesamt nur 3 Stunden lang mit der Methanmischung getestet worden ist, weist Zelle ESc850a ähnliche Charakteristiken auf. Es darf also davon ausgegangen werden, dass die Ablösung der Sammelschicht und die Diffusion von Eisen auf einen Herstellungsfehler und nicht auf Kohlenstoffablagerung zurückzuführen sind.

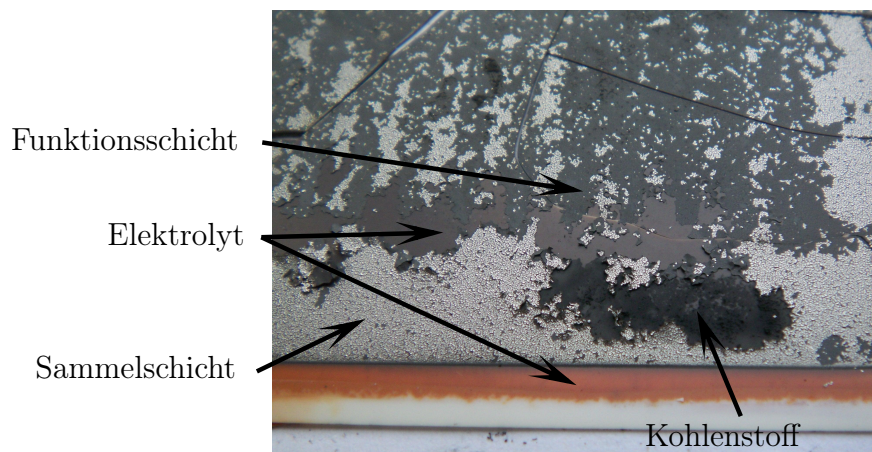


Abbildung 6.29: Zelle ESc850 nach dem Ausbau

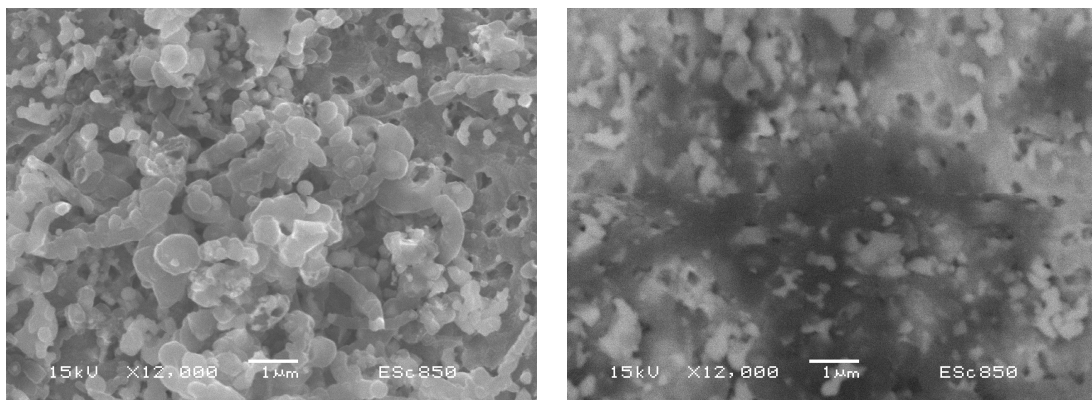


Abbildung 6.30: Aufnahmen der Zelle ESc850b nach dem Betrieb mit Methan: mit Sekundärelektronen (links) und mit Rückstreuelektronen (rechts)

Zusätzlich kann in Zelle ESc850b die Anwesenheit von Kohlenstoff nachgewiesen werden. Kohlenstoff hat sich massiv in der Nähe des Elektrolyten abgelagert. Man findet vereinzelt einige Filamente, insgesamt sind aber eher flockenartige Ablagerungen zu sehen, wie in Abbildung 6.30 gezeigt. Diese Ablagerungen sind wahrscheinlich während der Abkühlung der Brennstoffzelle mit der Methanmischung von 750 °C auf Raumtemperatur entstanden. Warum dieses Experiment durchgeführt wurde, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

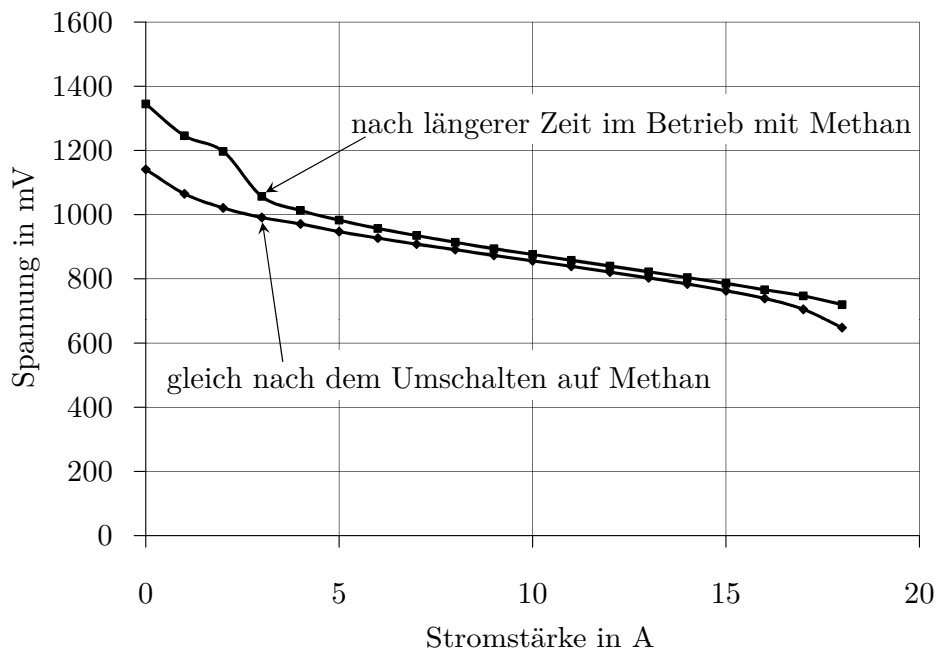


Abbildung 6.31: Unterschied zwischen den UI-Kennlinien, die mit der Methanmischung aufgenommen werden, gleich nach dem Umschalten auf die Methanmischung und einige Zeit danach (Zelle EY850)

## 6.2.6 Diskussion und Schlussfolgerungen

### 6.2.6.1 Trägheit beim Betrieb mit Methan und Hystereseverhalten der UI-Kennlinien

Es muss zuallererst angemerkt werden, dass der Betrieb mit Methan mit einer gewissen Trägheit verbunden ist, wie in anderen Veröffentlichungen erwähnt [LZLB05]. Wenn von der Wasserstoff- auf die Methanmischung umgeschaltet wird, dauert es eine ungewöhnlich lange Zeit, etwa 20 Minuten, bis die Spannung beim eingestellten Strom konstant ist. Diese Dauer ist durch die Verweilzeit des Gases in den Zuleitungsrohren und im Befeuchterbehälter, die konservativ mit etwa 15 Minuten abgeschätzt wird, nicht völlig zu erklären: Wird eine Wasserstoffmischung mit einem vergleichbaren Durchfluss eingestellt, finden die Änderungen nämlich viel schneller statt. UI-Kennlinien, die in den ersten 20 Minuten nach dem Umschalten auf Methan aufgenommen werden, unterscheiden sich grundsätzlich von den UI-Kennlinien, die nach einer längeren Betriebszeit mit Methan aufgenommen werden, wie in Abbildung 6.31 gezeigt wird.

Auf ähnliche Weise sind die UI-Kennlinien, die mit den Wasserstoffmischungen gleich nach dem Betrieb mit Methan aufgenommen werden, nicht identisch mit den UI-Kennlinien vor dem Betrieb mit Methan, wie in Abbildung 6.32 zu erkennen ist. Die UI-Kennlinien mit Wasserstoffmischungen gleich nach dem Betrieb mit Methan befinden

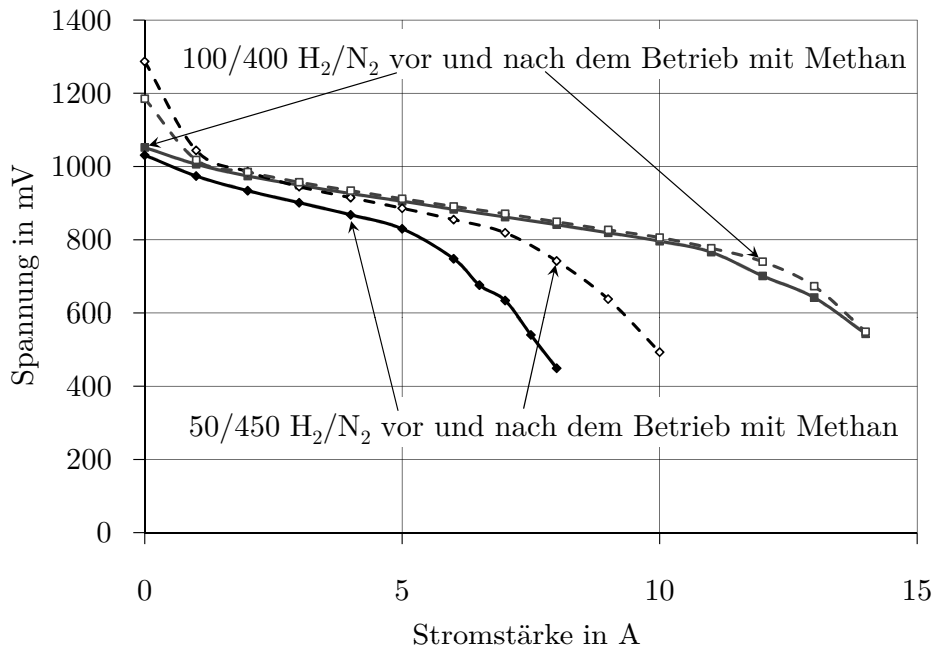


Abbildung 6.32: Unterschied zwischen den UI-Kennlinien, die mit den Wasserstoffmischungen aufgenommen werden, vor dem Betrieb und gleich nach dem Betrieb mit Methan (Zelle EY850)

sich auf einem Mittelweg zwischen UI-Kennlinien mit Wasserstoff am Anfang und UI-Kennlinien mit Methan. In Abbildung 6.32 wurde die UI-Kennlinie mit 100/400  $H_2/N_2$  nach der UI-Kennlinie mit 50/450  $H_2/N_2$  aufgenommen. Bei niedrigen Strömen unterscheiden sich die UI-Kennlinien mit 100/400  $H_2/N_2$  davor und danach noch wesentlich. Diese Trägheit wird bei allen drei Zellen beobachtet.

Weiterhin lässt sich für Zelle EY850 zeigen, dass sich UI-Kennlinien mit der Methanmischung unterscheiden, wenn sie mit aufsteigendem oder mit absteigendem Strom aufgenommen werden, siehe Abbildung 6.33. Die zwei Kurven werden nach einer ausreichend langen Zeit nach dem Umschalten auf Methan aufgenommen, so dass Mischeffekte in den Zuleitungen völlig ausgeschlossen werden können. Für die gleiche Stromstärke werden von 0 bis 3 A jeweils zwei verschiedene Spannungen gemessen. Beim absteigenden Strom steigt die Spannung für die Punkte 2 A, 1 A und 0 A weiter an. Beim aufsteigenden Strom können sich für einen und denselben Betriebspunkt bei 3 A zwei Betriebsspannungen einstellen, wie in Abbildung 6.34 eindeutig zu sehen ist. In Abbildung 6.33 sind zusätzlich vier einzelne Punkte eingetragen: Diese Punkte entsprechen dem Wert der Spannung bei den vier untersuchten Stromstärken, der sich langfristig einstellt und nicht während der Aufnahme einer UI-Kennlinie gemessen wird.

Es ist auffällig, dass die UI-Kennlinie von EY850 mit Methan beim aufsteigenden Strom aus zwei Teilen besteht. Während des Betriebs bei 6 A, 3 A oder 2 A findet der Übergang

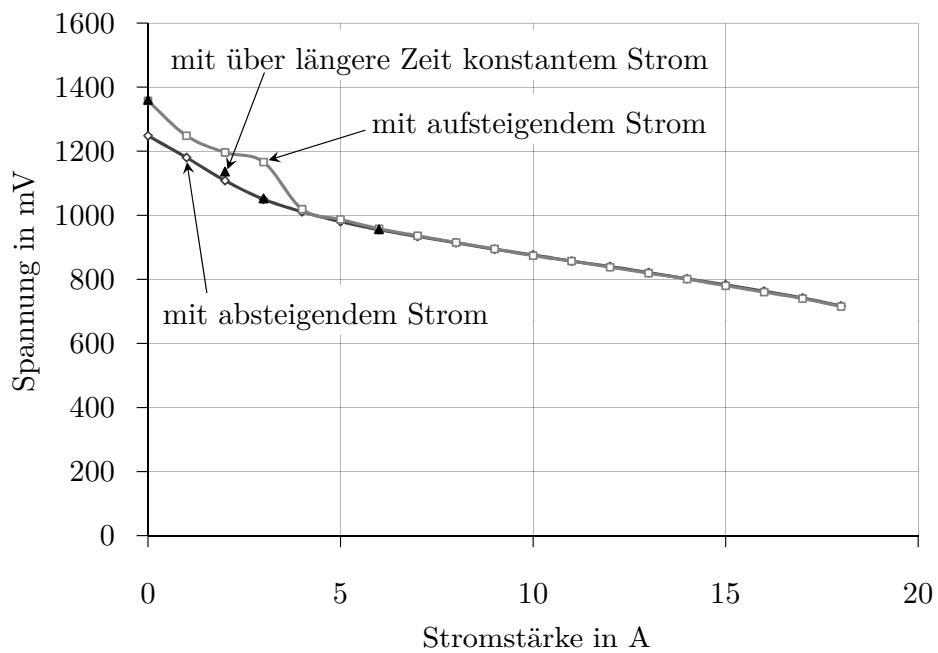


Abbildung 6.33: Hystereseverhalten der UI-Kennlinien, die mit der Methanmischung aufgenommen werden, mit absteigendem und mit aufsteigendem Strom (Zelle EY850). Zusätzlich sind vier Punkte als Dreiecke eingetragen, die dem langfristigen Betrieb bei 0 A, 2 A, 3 A und 6 A entsprechen.

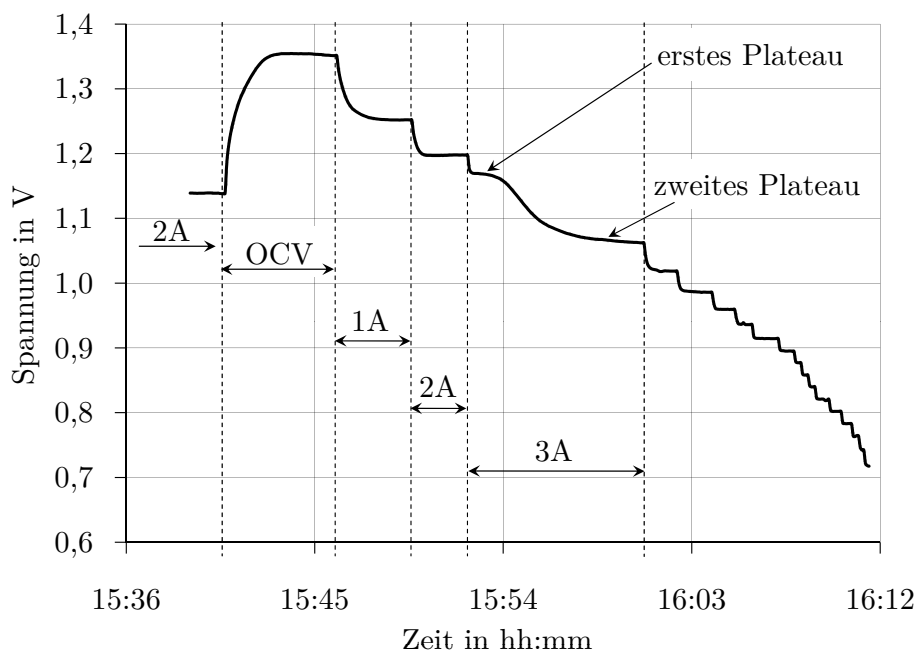


Abbildung 6.34: Verlauf der Spannung über die Zeit, während eine UI-Kennlinie mit der Methanmischung aufgenommen wird (Zelle EY850). Bei 3 A sind zwei Plateaus für die Zellspannung zu sehen.

bei etwa 3 A statt. Wenn die Zelle bei Leerlauf betrieben wird, wird diese Deformation der UI-Kennlinie jedoch erst bei einem Strom von 6 A beobachtet, siehe dazu Abbildung 6.18. Das Phänomen, das für den oberen Teil der Kurve verantwortlich ist, ist träge beim Aufbau und beim Abbau, wie in den Abbildungen 6.31 und 6.32 jeweils gezeigt wurde. Vieles deutet darauf hin, dass es sich bei den zwei Teilen der Kurve um zwei grundsätzlich unterschiedliche elektrochemische Prozesse handelt.

### 6.2.6.2 Ähnliche Beobachtungen in der Literatur

[NYHO06] beobachtet ebenfalls eine besondere Form der UI-Kennlinien mit trockenem Methan, die als sigmoidal bezeichnet wird und in Abbildung 6.35 links dargestellt ist. Eine Erklärung dafür wird aber nicht gegeben. Die mit höheren Kohlenwasserstoffen aufgenommenen Strom-Spannung-Kennlinien von [KLB<sup>+</sup>06] haben ebenfalls eine sigmoidale Form. Hohe Leerlaufspannungen mit trockenem Methan werden auch von [WSM<sup>+</sup>02], [LB03] und [LZLB05] gemessen. Mit trockenem, in Argon verdünntem Methan nimmt [NHS<sup>+</sup>94] zwei UI-Kennlinien mit aufsteigendem und absteigendem Strom auf, die den Kurven der Abbildung 6.33 sehr ähneln. Diese Kennlinien sind in Abbildung 6.35 rechts zu finden. [NHS<sup>+</sup>94] macht dazu folgende Bemerkungen: Die hohe Leerlaufspannung ist charakteristisch für die Methanzersetzung. Mit steigendem Strom sinkt die Zellspannung im Bereich A zuerst linear und entspricht der Oxidation von ge cracktem Kohlenstoff zu

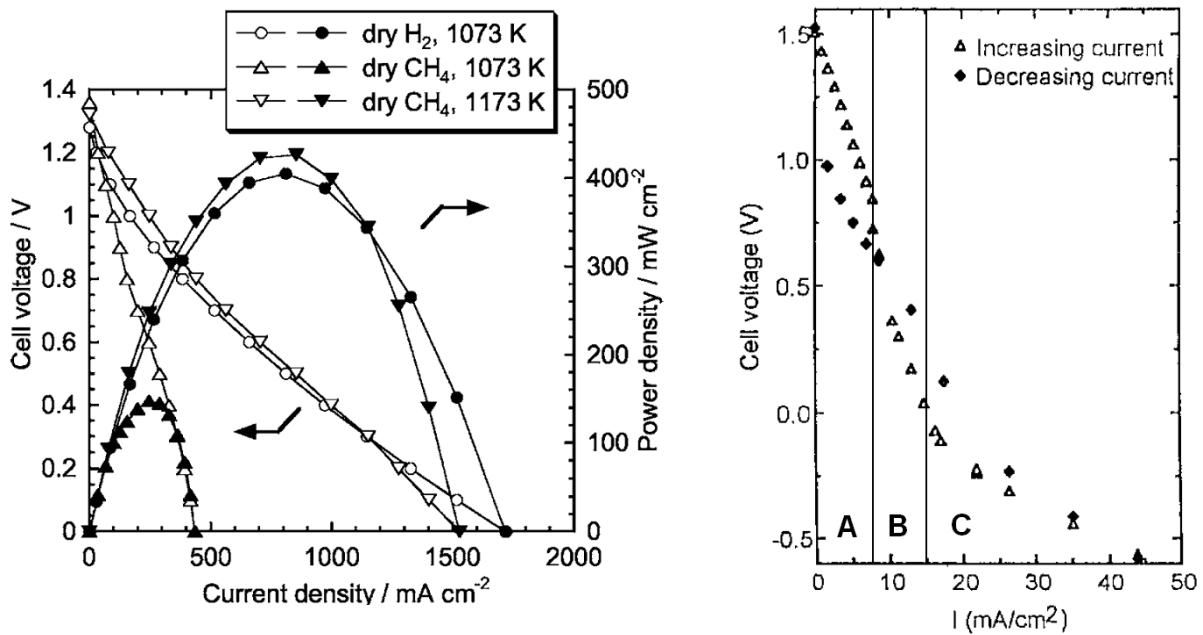


Abbildung 6.35: UI-Kennlinien mit trockenem Methan: links sigmoidale UI-Kennlinien von [NYHO06], rechts UI-Kennlinien mit aufsteigendem und absteigendem Strom bei 900 °C Betriebstemperatur von [NHS+94]

Kohlenmonoxid. Im Bereich B fällt die Spannung auf ein niedrigeres Niveau. Schließlich setzt der Bereich C ein, in welchem Sauerstoffionen gepumpt werden, da die gemessene Spannung negativ ist. Wenn die UI-Kennlinie mit absteigendem Strom aufgenommen wird, steigt bei Leerlauf die Spannung langsam an. Messungen des Anodenabgases werden mit einem Massenspektrometer durchgeführt: Der Bereich A ist durch hohe Mengen an Wasserstoff und Kohlenmonoxid charakterisiert, während Wasserdampf und Kohlendioxid in den Bereichen B und C hauptsächlich vorhanden sind.

### 6.2.6.3 Mögliche theoretische Szenarien

Der gemessene Verlauf der UI-Kennlinie kann durch theoretische Berechnungen vorhergesagt werden. Für die untersuchte Methanmischung sind prinzipiell drei Szenarien möglich:

**Szenario I:** Die Reformierung von Methan, aber auch die Kohlenstoffablagerung, findet statt.

**Szenario II:** Die Reformierung von Methan findet statt, nicht jedoch die Kohlenstoffablagerung. In der Software FactSage wird Kohlenstoff als mögliches Ausgangsprodukt für das chemische Gleichgewicht auf der Anodenseite ausgeschlossen, siehe Kapitel 4.

**Szenario III:** Weder Reformierung noch Ablagerung sind erlaubt, es steht also nur der von Anfang an vorhandene Wasserstoff zur Verfügung. Für die theoretische Berechnung wird der Methananteil im Gas mit inertem Stickstoff ersetzt.

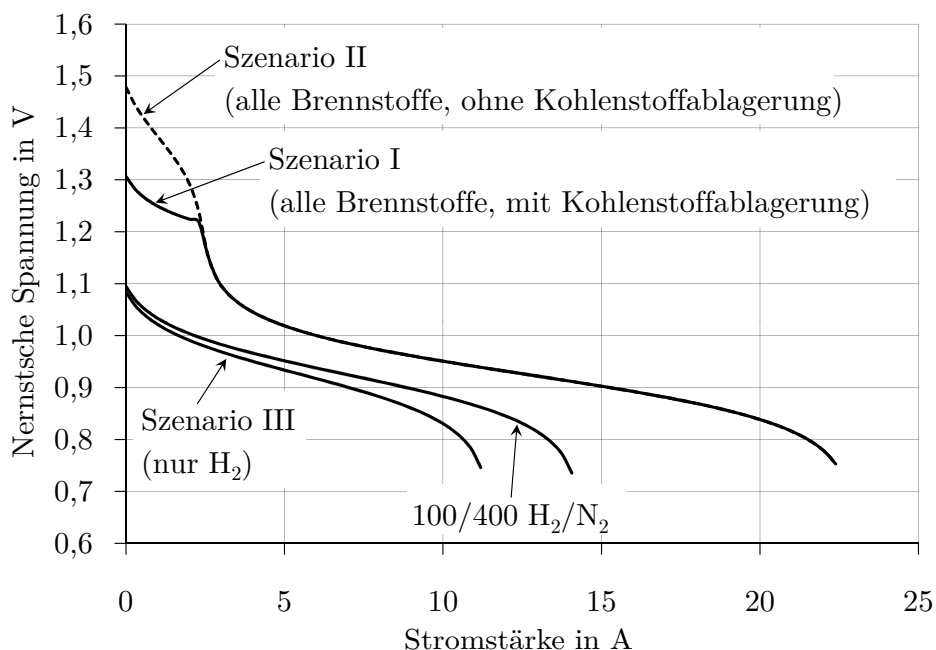


Abbildung 6.36: Änderung der Nernstschen Spannung für die Mischung 20 mL/min Methan, 80 mL/min Wasserstoff, 3 mL/min Wasserdampf und 400 mL/min Stickstoff als Funktion der Stromstärke für drei verschiedene Szenarien und für 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> bei 850 °C

Die Auswirkungen der verschiedenen Szenarien auf den Verlauf der Nernstschen Spannung als Funktion der Stromstärke sind in Abbildung 6.36 dargestellt. Solange Kohlenstoff thermodynamisch nicht erwartet wird, das heißt solange die Stromstärke ausreichend hoch ist, unterscheiden sich die Szenarien I und II nicht. Bei niedrigen Stromstärken, wenn sich Kohlenstoff ablagert, liegt jedoch die Nernstsche Spannung des Szenarios II über die des Szenarios I. Beide Szenarien führen immer zu höheren Spannungen als Szenario III, bei welchem nur Wasserstoff die ankommenden Sauerstoffionen abbauen kann.

Die UI-Kennlinien der Zelle AY600 weisen nie die ausgeprägte Deformation der Zelle EY850 vor. Dies soll aber nicht heißen, dass keine Kohlenstoffbildung im Bereich der niedrigen Ströme auftritt. Ähnlich wie in Abbildung 6.36 kann für die Brennstoffzelle AY600 den theoretischen Verlauf der Nernstschen Spannung als Funktion der Stromstärke für die drei verschiedenen Szenarien aufgetragen werden. Dies ist in Abbildung 6.37 zu finden. Die Abwesenheit der Deformation ist darauf zurückzuführen, dass der theoretische Übergang zwischen dem Bereich mit Ablagerung und dem Bereich ohne Ablagerung bei 600 °C weniger ausgeprägt ist. Es ist daher theoretisch erwartet, dass die mit AY600 gemessenen UI-Kennlinien keine Deformation aufweisen.

Mit der ungedichteten Zelle EY850 ist in den Strom-Spannung-Kennlinien keine Deformation zu beobachten. In diesem Fall ist sie aber bei niedrigen Befeuchtungen in der Tat



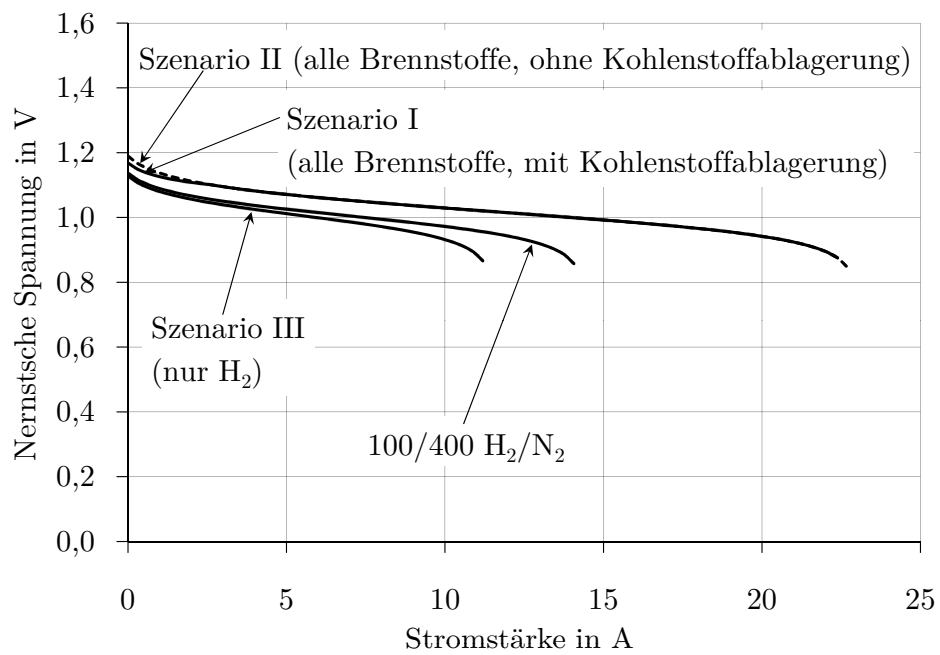


Abbildung 6.37: Änderung der Nernstschen Spannung für die Mischung 20 mL/min Methan, 80 mL/min Wasserstoff, 3 mL/min Wasserdampf und 400 mL/min Stickstoff als Funktion der Stromstärke für drei verschiedene Szenarien bei 600 °C

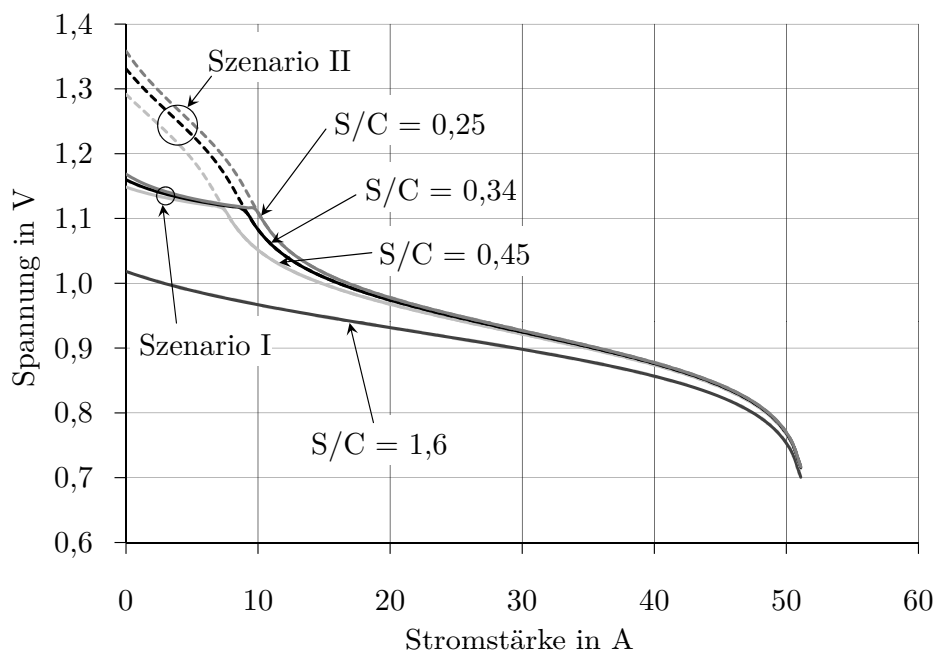


Abbildung 6.38: Änderung der Nernstschen Spannung für eine Wasserdampf-Methanmischung bei verschiedenen S/C-Verhältnissen als Funktion der Stromstärke für die Szenarien I und II bei 850 °C

erwartet, wie in Abbildung 6.38 veranschaulicht. Doch führt die automatische Aufnahme der UI-Kennlinien im 20 s-Takt wahrscheinlich dazu, dass der träge Deformationsprozess nicht zum Vorschein kommt.

Schließlich wird mit ESc850b die Leerlaufspannung beim Betrieb mit Methan als Funktion der Temperatur gemessen. Unter einer Wasserstoffatmosphäre wird die Zelle auf 980 °C gebracht. Die Methanmischung wird dann eingestellt und die Ofentemperatur auf 300 °C mit 40 °C/h geregelt. Das Ergebnis dieser Leerlaufmessung ist in Abbildung 6.39 zu finden. Die Leerlaufspannung als Funktion der Temperatur wird auch für den Fall von 100/400 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gemessen.

Es ist eindeutig, dass die gemessene Steigung der Kurve im Fall von Wasserstoff der Theorie entspricht. Über das Niveau der gemessenen Spannung kann keine Aussage gemacht werden, da die Zelle bereits beschädigt ist.

Der beobachtete Knick mit Methan bei etwa 850 °C ist auf die Raumbelüftung zurückzuführen und sollte bei der Interpretation außer Acht gelassen werden. Es ist sicher, dass Methan in der Brennstoffzelle benutzt wird, da der Verlauf der Leerlaufspannung überhaupt nicht mit Szenario III übereinstimmt, das davon ausgeht, dass Methan inert ist: Die Spannung steigt mit steigender Temperatur, wie auch von [LB03] und [LZLB05] bemerkt, während sie im Falle der alleinigen Wasserstoffumsetzung sinken würde. Bei niedrigen Temperaturen wird dies auch beobachtet: Unter 550 °C steht also nur noch Wasserstoff

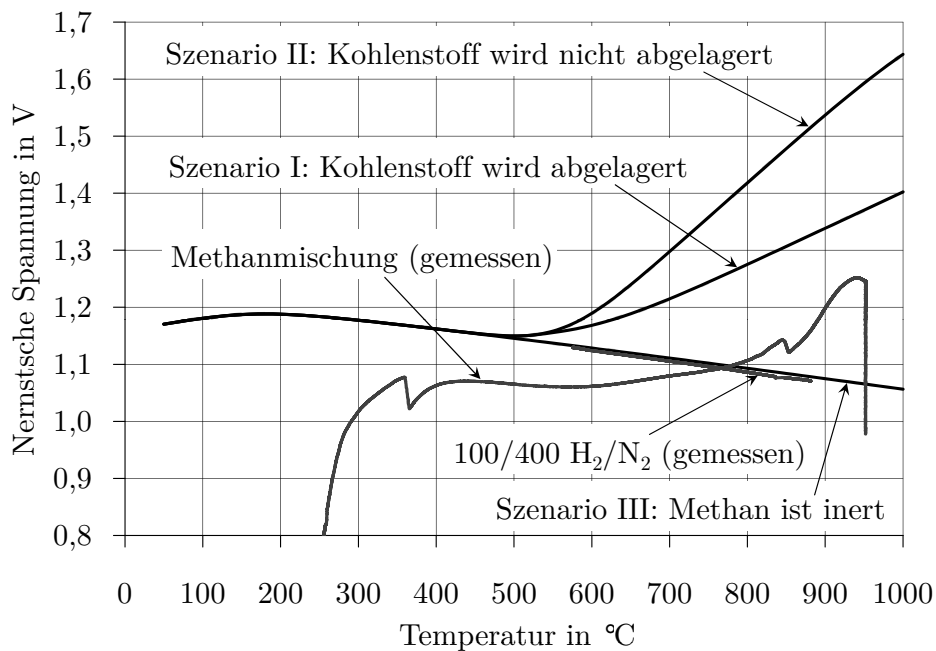


Abbildung 6.39: Mit ESc850b gemessene und theoretisch erwartete Leerlaufspannungen für die Wasserstoff- und Methanmischung als Funktion der Temperatur

zur Verfügung, Methan wird weder reformiert noch Kohlenstoff abgelagert. Die stark fallende Spannung bei sehr niedrigen Temperaturen ist auf die sinkende Leitfähigkeit des Elektrolyten zurückzuführen. Zwischen den Szenarien I und II lässt sich nur schwer unterscheiden: Bei hohen Temperaturen folgt der Verlauf der Spannung eher Szenario II, bei mittleren Temperaturen eher Szenario I.

#### 6.2.6.4 Interpretation

Die Kernaussage der Abbildung 6.36 ist, dass eine Deformation in der UI-Kennlinie erwartet wird, wenn sich Kohlenstoff bilden darf. Umgekehrt beweist die Messung einer Deformation, dass sich Kohlenstoff bildet. Jedoch geht [NHS<sup>+</sup>94] noch weiter und behauptet, dass Bereich A der Oxidation von abgelagertem Kohlenstoff entspricht. Dies muss noch belegt werden: Die Nernstsche Spannung macht nur eine Aussage über den auf der Anodenseite herrschenden Sauerstoffpartialdruck, aber nicht über den in den elektrochemischen Reaktionen involvierten Brennstoff. Dies ist auch nicht möglich, wenn man die Abgasmessung berücksichtigt: Wenn Wasserstoff elektrochemisch zu Wasserdampf umgewandelt wird, kann der erzeugte Wasserdampf weiterhin mit abgelagertem Kohlenstoff oder Methan zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid reagieren. Somit ist das Vorhandensein von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid in der Anwesenheit von Wasserstoff oder Methan kein Zeichen dafür, dass Kohlenstoff direkt elektrochemisch umgesetzt wird. Zwischen 0 und 1 A wird jedoch ein starker Abfall der Spannung beobachtet, der auf eine hohe

Aktivierungsenergie schließen lässt, die im Fall von Wasserstoff nicht vorhanden ist. In Experimenten mit Direktkohlenstoff-Brennstoffzellen beobachtet [NBD<sup>+</sup>10] ebenfalls eine hohe Aktivierungsenergie. Allerdings wird hier keine Anode auf dem Elektrolyten aufgetragen, so dass kein quantitativer Vergleich erfolgen kann.

Das Degradationsverhalten, das bei Zelle EY850 beobachtet wird, unterstützt ebenfalls die Annahme, dass die zwei Teile der UI-Kennlinie zwei unterschiedlichen elektrochemischen Prozessen zugeordnet sind. Auf Abbildung 6.18 ist mit der Methanmischung nur der zweite Teil der Kennlinie von der Degradation betroffen. Dies ist der Teil, von welchem angenommen wird, dass er durch Wasserstoff verursacht wird. Daher geben die Kennlinien mit den Referenzwasserstoffmischungen die Degradation auch wieder. Der erste Teil der UI-Kennlinie bleibt gleich.

Für Zelle EY850 findet die Abnahme der Spannung bei einem konstanten Strom nach unterschiedlichen Zeiten statt. Wenn man davon ausgeht, dass der Teil der UI-Kennlinie bei niedrigen Strömen auf die Oxidation des Kohlenstoffs zurückzuführen ist, während der rechte Teil der Kurve durch die Wasserstoffoxidation verursacht wird, so ist die Position der Deformation ein Hinweis auf die abgelagerte Kohlenstoffmenge. Da Degradation nur bei Leerlauf beobachtet wird, wird angenommen, dass Kohlenstoff nur abgelagert wird, wenn die Zelle bei Leerlauf betrieben wird. Sobald Strom gezogen wird, werden die Sauerstoffionen zur Oxidation des Kohlenstoffs genutzt.

Für die Aufnahme von jeder UI-Kennlinie werden die Versuchszellen kurzzeitig (weniger als 10 Minuten) bei Leerlauf betrieben. Für die Messung der Degradation bei 0 A wird die Brennstoffzelle selbstverständlich länger bei Leerlauf betrieben, über 40 Minuten. Die Länge des Betriebs bei Leerlauf wird in allen Fällen gemessen. Es wird ebenfalls die Zeit gemessen, bis sich die Spannung der Brennstoffzelle bei einer bestimmten Last von einem Niveau auf ein niedrigeres Niveau einstellt. Verwendet wird hier der Wendepunkt der Kurve Spannung über Zeit. Die Zeit wird entsprechend der Stromstärke gewichtet: Die Zeit, während deren 2 A gezogen werden, wird doppelt so viel gewichtet wie die Zeit, bei der nur 1 A gezogen werden. Letztendlich wird Abbildung 6.40 erhalten.

Offensichtlich steigt die Zeit, die zur Entfernung des Kohlenstoffs gebraucht wird, mit der Ablagerungszeit. Allerdings scheint der Zusammenhang nicht linear zu sein. Dies könnte darauf hinweisen, dass mit der Zeit eine Sättigung der Kohlenstoffablagerung eintritt, was auf die Bildung eines verkapselnden Films hindeuten könnte. Es könnte aber auch sein, dass die Annahmen zur Aufstellung der Grafik nicht gerechtfertigt sind: Vielleicht bildet sich Kohlenstoff auch bei höheren Strömen als nur bei 0 A, vielleicht ist er auf der rechten Seite der Deformation noch nicht vollständig entfernt.

In Abbildung 6.40 sind noch zwei zusätzliche Punkte eingetragen, die nicht auf die Aufnahme einer UI-Kennlinie zurückzuführen sind: Während des Betriebs bei 6 A wurden zweimal, aus Versehen, 0 A anstatt von 6 A eingestellt. Als der Fehler bemerkt wurde, wurden schlagartig 6 A längerfristig eingestellt. In diesem Fall kann man also sehr gut



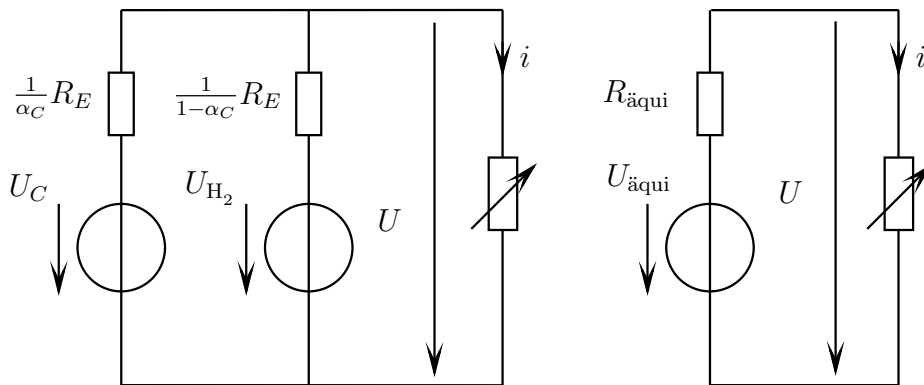


Abbildung 6.41: Elektrische Modelle für die Brennstoffzelle im Falle von Kohlenstoffablagerung

Lagert sich Kohlenstoff auf  $\alpha_C$  % der Zelloberfläche ab, so hat die mit Kohlenstoff bedeckte Fläche den Widerstand  $\frac{d}{\sigma_E \cdot \alpha_C \cdot A} = \frac{1}{\alpha_C} R_E$ , während die kohlenstofffreie Fläche den Widerstand  $\frac{d}{\sigma_E \cdot (1-\alpha_C) \cdot A} = \frac{1}{1-\alpha_C} R_E$  aufweist. Die bedeckte Fläche sieht nur Kohlenstoff als Brennstoff, während die freie Fläche für Wasserstoff zugänglich ist. Werden die Aktivierungs- und Konzentrationsverluste vernachlässigt, so lässt sich die Brennstoffzelle als Parallelschaltung von zwei realen Spannungsquellen mit Innenwiderständen modellieren, wie in Abbildung 6.41 gezeigt. Durch Norton-Thévenin-Umwandlungen erhält man die äquivalente Spannungsquelle  $U_{\text{äqui}}$  und den äquivalenten elektrischen Widerstand  $R_{\text{äqui}}$ :

$$U_{\text{äqui}} = \frac{\frac{U_C}{R_E} \cdot \alpha_C + \frac{U_{H_2}}{R_E} \cdot (1 - \alpha_C)}{\frac{\alpha_C}{R_E} + \frac{1-\alpha_C}{R_E}} = U_C \cdot \alpha_C + U_{H_2} \cdot (1 - \alpha_C) \quad (6.3)$$

$$R_{\text{äqui}} = \frac{1}{\frac{\alpha_C}{R_E} + \frac{1-\alpha_C}{R_E}} = R_E \quad (6.4)$$

Die bei einer gewissen Stromstärke gemessene Spannung entspricht also den mit dem Kohlenstoffbedeckungsanteil gewichteten Spannungen  $U_C$  und  $U_{H_2}$ . Es ist deshalb möglich, für jede gemessene Spannung den Bedeckungsanteil zu bestimmen. Dies ist in Abbildung 6.42 durchgeführt unter der Annahme, dass die Zelle bei Leerlauf zu 100 % mit Kohlenstoff bedeckt ist und bei hohen Stromstärken vollständig frei ist. Die in der Grafik eingetragenen Bedeckungsanteile entsprechen einem Gleichgewicht, da die Spannungen nach langfristigem Betrieb bei der jeweiligen Stromstärke gemessen wurden. Kurzfristig kann der Bedeckungsanteil seinen Gleichgewichtswert über- oder unterschreiten, wie es während der Aufnahme einer Strom-Spannung-Kennlinie geschieht. Das vorgeschlagene Modell impliziert, dass sich Kohlenstoff in der Form eines verkapselnden Films ablagert, der sich über einen variablen Anteil der Zelloberfläche erstreckt.

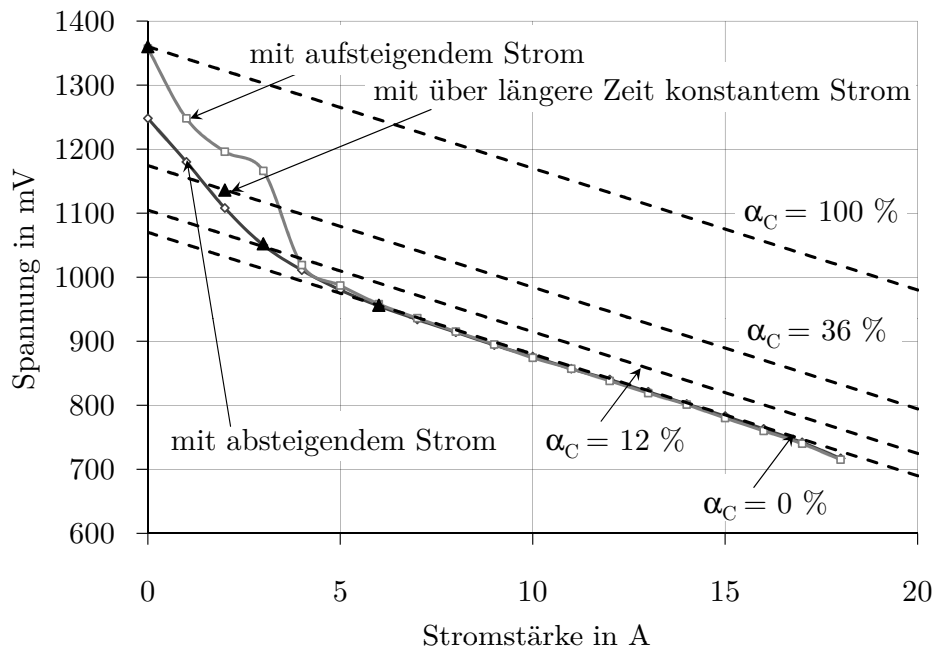


Abbildung 6.42: Mit absteigendem und mit aufsteigendem Strom aufgenommene Strom-Spannung-Kennlinien wie in Abbildung 6.33 (Zelle EY850). Für die vier Dreiecke, die dem langfristigen Betrieb bei 0 A, 2 A, 3 A und 6 A entsprechen, wird der Kohlenstoffbedeckungsanteil nach Modell 6.41 berechnet.

### 6.2.7 Zusammenfassung

Werden die Zellen EY850 und AY600 mit der Methan-Wasserstoff-Mischung betrieben, wird bei Leerlauf eine schnelle und irreversible Degradation beobachtet. Die Zelle ESc850 weist mit Wasserstoff eine sehr geringe elektrochemische Aktivität auf, scheint aber kohlenstofftoleranter zu sein. Bei 2 A findet die Kohlenstoffablagerung entgegen der theoretischen Erwartungen in der untersuchten Messzeit nicht statt.

Messungen bei konstanter Stromstärke, Gaschromatographie und Impedanzspektroskopie einzeln erlauben nicht immer eine zuverlässige Identifikation der Kohlenstoffablagerung. Auch mit der Elektronenmikroskopie kann es vorkommen, dass Kohlenstoff nach dem Ausbau nicht detektiert wird, weil er während der Abkühlprozedur durch die Spülgase abgebaut worden ist. Nur die gleichzeitige Anwendung aller vier Methoden verfestigt den Verdacht auf die Kohlenstoffablagerung. Ein eindeutiges Zeichen für Kohlenstoffablagerung wird aber durch die Strom-Spannung-Kennlinien geliefert, unter der Voraussetzung, dass die Betriebstemperatur ausreichend hoch ist. Die durch Kohlenstoff verursachten höheren Spannungen können sich in diesem Falle von den mit Wasserstoff erhaltenen Spannungen am besten unterscheiden. Die mit Methan aufgenommenen Kennlinien weisen eine Deformation auf und bestehen eigentlich aus zwei Teilen: Bei niedrigen Stromstärken ist Kohlenstoff für die Spannung verantwortlich, bei hohen Stromstärken wird Wasserstoff umgesetzt. Ein einfaches Modell, das von einer Bedeckung der Zelloberfläche mit Kohlenstoff ausgeht, wird vorgeschlagen.



# Kapitel 7

## Schlussfolgerung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit sind vier Typen von Brennstoffzellen hinsichtlich ihres Verhaltens unter kohlenstoffbildenden Bedingungen getestet worden: eine übliche elektrolytgestützte Zelle EY850, eine übliche anodengestützte Zelle AY600 und zwei neuartige elektrolytgestützte Zellen EY850<sup>o</sup> und ESc850. Die Einzelheiten des Zellaufbaus sind in Tabellen 5.1 und 5.2 zu finden. Die Zellen EY850, AY600 und ESc850 wurden in einem Teststand getestet, der eine Abdichtung des Kathoden- und Anodenraums ermöglicht. Im Gegensatz dazu kann EY850<sup>o</sup> nur ungedichtet untersucht werden. Zur Detektion der Kohlenstoffbildung standen fünf verschiedene Methoden zur Auswahl: Messungen bei konstanter Last, Strom-Spannung-Kennlinien, Impedanzspektroskopie, gaschromatographische Messungen und Elektronenmikroskopie.

Bei den untersuchten gedichteten Zellen führt in dem Zeitrahmen der Messungen ausschließlich der Betrieb bei Leerlauf zu einer erheblichen Degradation, wie in Tabellen 6.6 und 6.7 ersichtlich. Dies ist in Einklang mit den in der Literatur zu findenden Aussagen, die die Leerlaufbedingungen als besonders gefährlich einstufen und die in Abschnitt 3.4.3 zusammengefasst wurden. Zelle EY850 verlor 22 % ihrer maximalen Leistung nach einem dreistündigen Betrieb mit einer Methan-Wasserstoff-Mischung bei Leerlauf, Zelle AY600 4 % nach etwa 10 Stunden. Auch die ungedichtete Zelle EY850<sup>o</sup> zeigte bei Leerlauf eine beschleunigte Degradation, wie in Abbildung 6.8 ersichtlich. Die Effekte der Degradation sind innerhalb kürzester Zeit irreversibel.

Der Betrieb mit bei Raumtemperatur befeuchtetem Wasserstoff ermöglicht über Nacht eine vollkommene Entfernung des abgelagerten Kohlenstoffs. Verantwortlich für die Vergasung des Kohlenstoffs ist aber bei den untersuchten Temperaturen wahrscheinlich eher der Wasserdampf, wenn auch nur in geringen Mengen vorhanden, als der Wasserstoff, siehe Abbildung 6.20.

Die anodengestützte Zelle AY600 ist offensichtlich widerstandsfähiger gegenüber Kohlenstoffablagerung als die elektrolytgestützte Zelle EY850. Trotz einer hohen Menge an Nickel in der Anode ist das Ausmaß der Ablagerung weniger gravierend als bei Zelle

EY850, wie es die Abbildungen 6.21 und 6.27 im Vergleich zeigen. Trotzdem kann diese Zelle nicht als ideale Lösung für den Betrieb mit kohlenstoffhaltigen Brennstoffen betrachtet werden: Die Kohlenstoffablagerung hält sich zwar in Grenzen, aber die Reformierungsaktivität ist auch sehr beschränkt, wie in Abbildung 6.15 gezeigt wurde. Die geringe Betriebstemperatur der Zelle unterbindet maßgeblich die Reformierung von Methan und dadurch auch die Ablagerung von Kohlenstoff, da beide Reaktionen bei nickelhaltigen Anoden anfangs über die gleichen Prozessschritte ablaufen, siehe Abbildung 3.4.

Ebenso hat sich die Zelle ESc850 als ziemlich kohlenstoffresistent erwiesen, siehe Tabelle 6.8. Ihre Leistung beim Betrieb mit Wasserstoff ist aber aufgrund einer instabilen Anodenstruktur katastrophal, wie aus Tabelle 6.3 hervorgeht. Dies wäre wahrscheinlich durch Versuche mit Pulvern nicht erkannt worden. Die Überprüfung der elektrochemischen Aktivität und der Reformierungsaktivität sind daher unabdingbare Voraussetzungen für die Untersuchung der Kohlenstofftoleranz neuer Anodenmaterialien.

Das wesentliche Ziel dieser Arbeit war, eine zuverlässige Methode für die frühzeitige Erkennung der Kohlenstoffablagerung zu finden. In Tabelle 7.1 werden die Vor- und Nachteile aller untersuchten Methoden zusammengefasst. In den folgenden Abschnitten werden die Gründe für die Bewertung mit Angabe der relevanten Messungen gegeben.

## Leerlaufmessungen und Messungen bei konstanter Last

Leerlaufmessungen und Messungen bei konstanter Last sind eng miteinander verwandt, da Leerlaufmessungen Messungen bei einer unendlichen Last entsprechen. Beide Messungen sind daher mit demselben apparativen Aufbau durchführbar, der in jedem Brennstoffzellensystem vorhanden ist (Spannungsmessung und Last). Bei beiden Methoden wirkt sich aber die Kohlenstoffablagerung mit einer zeitlichen Verzögerung aus. Wie in Tabelle 6.6 gezeigt, erleidet die Brennstoffzelle EY850 eine Degradation, während sich die Betriebsspannung nicht ändert. Die Ablagerungen finden also schon statt, bevor sich ihre Effekte auf die Betriebsspannung auswirken (Abbildung 6.16). Die alleinige Messung einer Spannung kann selbstverständlich nur wenige Informationen über das untersuchte Phänomen liefern, zum Beispiel über die abgelagerte Kohlenstoffmenge, und ist gegenüber anderen Degradationseffekten anfällig (Abbildung 6.28). Messungen bei konstanter Last haben aber den Vorteil, dass sie keine Änderung des Betriebspunkts bewirken, während aussagekräftige Leerlaufspannungsmessungen in der Regel eine Variation der Temperatur erfordern und somit einen starken Eingriff in das untersuchte System verursachen. Abbildung 6.39, [Fra09] und [HFK09] sind hierfür ein Beispiel. Da Leerlaufspannungen mit der Nernstschen Spannung verglichen werden können, können sie auch für andere Zwecke genutzt werden, wie in Tabelle 6.1 für die Überprüfung der Dichtigkeit. Beim Betrieb unter Last ist eine theoretische Berechnung der Spannung nur schwer möglich, da nach Gleichung (2.44) die Kenntnis einer Vielzahl von Parametern nötig ist.

Tabelle 7.1: Vor- und Nachteile der verwendeten Messmethoden zur Detektion der Kohlenstoffablagerung

|  | Leerlaufmessungen | Messungen bei konstanter Last | Komplette UI-Kennlinien | Impedanzspektroskopie | GC-Messungen | Elektronenmikroskopie |
|--|-------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------|-----------------------|
| Apparativer Aufwand                        | ++                | +                             | o                       | -                     | -            | --                    |
| Änderung der elektrischen Last             | --                | o                             | --                      | -                     | o            | o                     |
| Abschätzung der abgelagerten Menge         | -                 | -                             | +                       | o                     | ++           | +                     |
| Identifikation der Struktur und des Orts   | -                 | -                             | o                       | -                     | -            | +                     |
| Zuverlässigkeit der Erkennung <sup>a</sup> | -                 | -                             | +                       | o                     | o            | o                     |
| Einschränkungen im Einsatz <sup>b</sup>    | -                 | o                             | -                       | o                     | -            | o                     |
| Unterscheidung von anderen Phänomenen      | -                 | -                             | +                       | o                     | +            | +                     |
| Einsetzbarkeit für andere Untersuchungen   | o                 | -                             | ++                      | +                     | +            | ++                    |
| Online-Messung                             | +                 | +                             | +                       | +                     | -            | --                    |
| Zeitaufwand der Messung                    | o                 | o                             | -                       | -                     | o            | --                    |

<sup>a</sup> Wird Kohlenstoff mit Sicherheit identifiziert, sobald er sich abgelagert?

<sup>b</sup> Sind besondere Bedingungen, zum Beispiel eine Variation der Temperatur, für den Einsatz der Methode erforderlich?

++ sehr vorteilhaft  
 + vorteilhaft  
 o kein Einfluss  
 - nachteilig  
 -- sehr nachteilig

## Komplette Strom-Spannung-Kennlinien

Das Auftreten einer Deformation in der Strom-Spannung-Kennlinie erfordert eine hohe Betriebstemperatur und ist daher unter 700 °C schlecht anwendbar, wie in Abbildung 6.39 zu erkennen ist. Außerdem nimmt die Aufnahme einer aussagekräftigen UI-Kennlinie eine relativ lange Zeit in Anspruch (Abbildung 6.34) und beeinflusst maßgeblich die Betriebsbedingungen des Systems, auch wenn dies anscheinend keine starke Auswirkung auf die Degradation hat, wie auf Seite 121 untersucht wurde. Kohlenstoff ist aber durch die Deformation der UI-Kennlinie eindeutig als solcher nachweisbar. Er wird frühzeitig erkannt, bevor er irreversible Änderungen verursacht. Es können ebenfalls andere wichtige Eigenschaften des Brennstoffzellensystems überprüft werden: die elektrochemische Aktivität und die Reformierungsaktivität durch die Messung der Kennlinie bis in den konzentrationslimitierten Bereich (Abbildung 6.1) oder die Reformierungsaktivität durch den Vergleich von UI-Kennlinien mit reformiertem und unreformiertem Methan (Abbildung 6.3). Schließlich können Rückschlüsse über die Form der Ablagerungen gezogen werden, wie in Abschnitt 6.2.6 getan.

## Impedanzspektroskopie

Die Impedanzspektroskopie verursacht im Vergleich zur UI-Kennlinie nur eine kleine Änderung des Betriebspunkts. Jedoch verursacht die Kohlenstoffablagerung keine eindeutigen Änderungen des Impedanzspektrums, und sie kann leicht mit einem Sinterprozess verwechselt werden, wie in Abschnitt 6.1.5 erläutert. Es sind weiterhin eine Reihe von vorläufigen Messungen notwendig, die beispielsweise in Abschnitt 6.1.4 vorgestellt wurden, um die Impedanzspektren interpretieren zu können und die beobachteten Bögen physikalischen Prozessen zuordnen zu können. Bei kompletten Zellen erweist sich diese Zuordnung als sehr schwierig, da sich die Anoden- und Kathodenprozesse überlagern und sehr häufig nur in eine Änderung des Polarisationswiderstands bei niedrigen Frequenzen resultieren. Da der Gesamtwiderstand durch die UI-Kennlinie ebenso zugänglich ist, siehe Abbildung 6.4, liefert die Impedanzspektroskopie häufig nur eine zusätzliche Information über den Ohmschen Widerstand, unter der Annahme, dass die aktive Zellfläche konstant bleibt, was nur für gedichtete Zellen mit Sicherheit zutrifft. Wenn die Messpunkte bei niedrigen Frequenzen von Relevanz sind, müssen weiterhin lange Messzeiten eingeplant werden. Allgemein ist diese Messmethode auch sehr empfindlich gegenüber äußeren Störungen.

## Gaschromatographische Messungen

Trotz einer sorgfältigen Kalibrierung und Auswertung der Gaschromatogramme hat sich der Gaschromatograph als eine eher qualitative als quantitative Methode entpuppt. Dies

liegt wahrscheinlich daran, dass die Menge an abgelagertem Kohlenstoff im Vergleich zu der gesamten Gasmenge eher gering ist. Die Gaschromatogramme können nur etwa jede vierte Minute und mit einem gewissen Zeitverzug aufgenommen werden, da das Gas den Weg von der Brennstoffzelle in die Probeschleife erst zurücklegen muss. Eine Messung des Wasserdampfs wäre sehr vorteilhaft gewesen, ist aber mit der hier verwendeten Apparatur nicht möglich.

## Elektronenmikroskopie

Die Mikroskopie ist die einzige Methode, die eine Identifikation der Kohlenstoffform und des Ortes der Ablagerung ermöglicht, siehe Abbildungen 6.9, 6.10 und 6.30. Jedoch ist eine Analyse nur post mortem möglich. Eine Änderung oder gar Entfernung des abgelagerten Kohlenstoffs während der Abkühlphase kann nicht ausgeschlossen werden, wie es bei Zelle EY850 der Fall gewesen ist. Es muss ebenfalls beachtet werden, dass die Mikroskopie nur eine (extrem) lokale Messung der Zelloberfläche ermöglicht und dass die Ergebnisse maßgeblich durch die Erfahrung des Bedieners beeinflusst werden. Kohlenstoff ist eine der Substanzen, die mit dem REM am schwierigsten nachweisbar sind, wegen ihrer geringen Ordnungszahl und der Gefahr der Verschmutzung der Proben (Abschnitt 5.3.5).

## Kritische Bewertung

Es ist ersichtlich, dass die einzige Chance, um Kohlenstoff als solchen wirklich eindeutig zu identifizieren, darin besteht, eine Messmethode zu finden, die Kohlenstoff als Brennstoff und nicht nur als Beschädigung erkennt. Aus diesem Grund sind die Strom-Spannung-Kennlinien besonders hilfreich. Die mit Zelle EY850 gemessene Deformation in der UI-Kennlinie ist ein eindeutiges Zeichen für die Anwesenheit von Kohlenstoff. Erforderlich für die Anwesenheit dieser auffälligen Deformation sind jedoch eine hohe Temperatur von mindestens 700 °C und eine sorgfältige Aufnahme der UI-Kennlinien. Die automatisierte Aufnahme der UI-Kennlinien der Zelle EY850 hat wahrscheinlich verhindert, dass sich die Deformation ausbilden konnte. Auch nachträglich kann wegen der schnellen Messzeit (20 Sekunden für jeden Betriebspunkt) kein Anstieg der Spannung bei geringen Stromstärken beobachtet werden.

Die Deformationen wurden wiederholt mit Zelle EY850 gemessen, aber sonst mit keiner anderen. Warum keine Deformation mit Zelle AY600 beobachtet werden konnte, wurde schon in Abschnitt 6.2.6 erklärt: Die Betriebstemperatur ist zu niedrig, damit sich die elektrochemische Umsetzung von Kohlenstoff in eine höhere Spannung auswirkt. Zelle ESc850b ist so stark instabil und beschädigt, dass aus ihr nur wenige Erkenntnisse gewonnen werden können. Für Zelle EY850 sind die Strom-Spannung-Kennlinien zum Zweck der Erkennung einer Deformation wahrscheinlich zu schnell aufgenommen worden. Es kann aber auch nicht ausgeschlossen werden, dass die Anwesenheit von Wasserdampf eine Rolle

gespielt hat. Insgesamt wären also Versuche bei hohen Temperaturen für mehrere Gaszusammensetzungen notwendig, um die Deformation in der Strom-Spannung-Kennlinie als reproduzierbares und eindeutiges Zeichen für die Kohlenstoffbildung zu erklären. Zusätzliche ergänzende Versuche, wie auf Seite 150 vorgeschlagen, wären ebenfalls sehr hilfreich, um genaue Rückschlüsse auf die abgelagerte Menge an Kohlenstoff zu ziehen.

## 7.2 Ausblick

Sollte sich die Deformation in der Strom-Spannung-Kennlinie als Beleg der Kohlenstoffablagerung für mehrere Gaszusammensetzungen erweisen, könnte eine Brennstoffzelle als Sensor für Katalysatoren benutzt werden, die kohlenstoffhaltigen Gasen ausgesetzt sind. Die Anode müsste die gleiche Struktur wie der restliche Katalysator haben. Insbesondere in einem Brennstoffzellenstack könnte eine kleine, mit den anderen im Aufbau identische Zelle als Sensor dienen. In einem realen Brennstoffzellensystem kann der Strom oder die Spannung nicht beliebig angepasst werden, wie für die Aufnahme einer UI-Kennlinie erforderlich, sondern muss sich den externen Anforderungen anpassen. In diesem Fall ist diese Methode also durchführbar, wenn die kohlenstoffmessende Zelle über ein getrenntes Stromabnahmesystem verfügt und ihre Last unabhängig vom Rest des Stacks geändert werden kann. In regelmäßigen Zeitabständen könnten UI-Kennlinien mit aufsteigendem und mit absteigendem Strom aufgenommen werden. Wenn der vom Rest des Stacks konstante Betriebspunkt nicht genau auf der unteren Kurve liegt, findet Kohlenstoffablagerung statt.

# Anhang A

## Kristallstrukturen

### A.1 Perowskite

Perowskite haben allgemein die Summenformel  $ABO_3$ , wobei A und B Kationen mit der Gesamtladung  $+6$  sind. Die Kationen A sind größer, haben eine niedrigere Valenz und befinden sich an den Ecken des kubischen Gitters, wie in Abbildung A.1 zu sehen ist. Das Kation B befindet sich im Zentrum des Gitters.

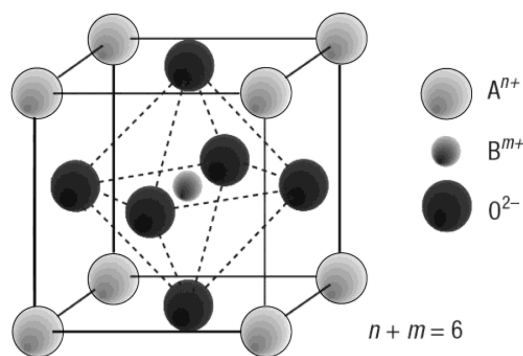


Abbildung A.1: Kristallstruktur des Perowskits [MG04]

### A.2 Nickel

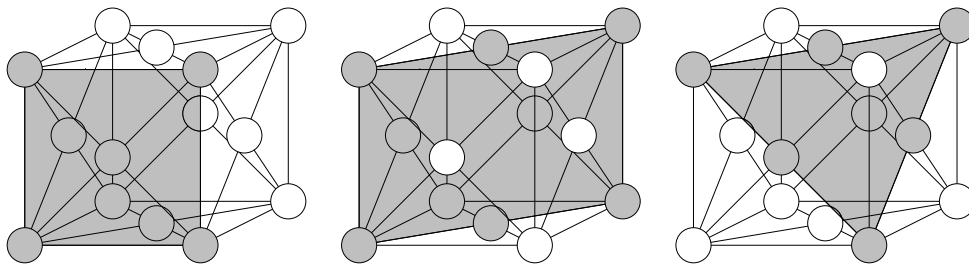


Abbildung A.2: Kubisch flächenzentrierte Kristallstruktur von Nickel mit (100)-Ebene (links), (110)-Ebene und (111)-Ebene (rechts)

### A.3 Graphit

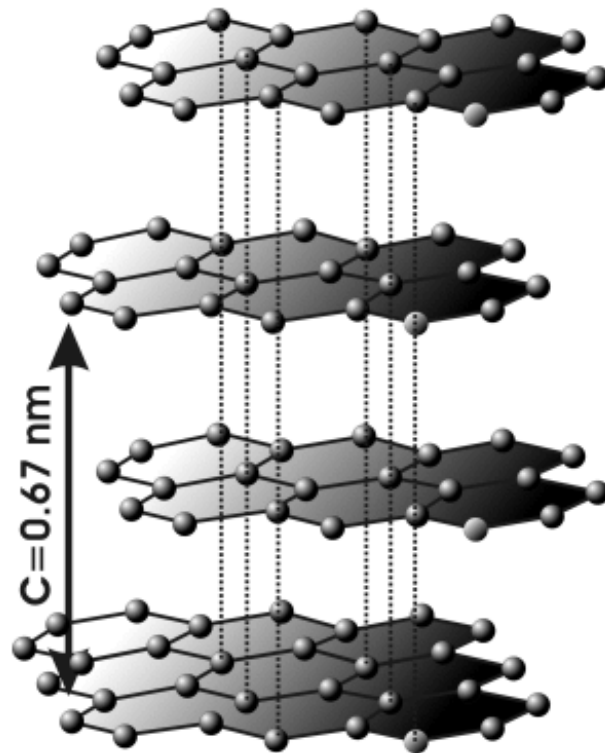


Abbildung A.3: Kristallstruktur von reinem Graphit [Wik10a]



# Anhang B

## Kohlenstofffilamente

### B.1 Beschreibung

Von allen in den verschiedenen Klassifizierungen aufgeführten Strukturen verdienen vor allem die Whisker besondere Aufmerksamkeit ( $C_V$  oder  $C_C$  bei [Bar82], faserförmiger Kohlenstoff bei [Tri83]). Es gibt zahlreiche Literaturstellen, zum Beispiel [Als88, ATB<sup>+</sup>98, Tib84], die sich ausschließlich mit der Beschreibung und der Erklärung dieser Strukturen beschäftigen, seitdem diese um 1950 dank der Elektronenmikroskopen beobachtet wurden. Die Begeisterung für diese Struktur lässt sich dadurch erklären, dass die gebildeten Filamente mechanisch sehr stabil sind und für vielfältige Anwendungen nützlich sind. Daher wird hier näher auf sie eingegangen.

Whisker sind hohle Strukturen, die an ihrer Spitze ein Metallpartikel tragen. Metallpartikel können auch im Filament selber integriert sein. Der Durchmesser des Whiskers ist in der Regel vergleichbar mit dem des angehobenen Partikels. Die Whisker weisen mit steigender Temperatur eine immer stärker ausgeprägte graphitische Struktur auf [RN72]. Dadurch, dass das Nickelpartikel nicht verkapselt wird, kann mit diesen filamentartigen Strukturen die Anzahl der abgelagerten Kohlenstoffatome durchaus größer sein als die der Nickelpartikel an der Oberfläche [ARH08].

Die filamentartige Struktur kann aber auch Flocken bilden, wenn die Filamente sintern. Diese Alterung der Filamente hat einen Einfluss auf deren Reaktivität. Mit Wasserdampf können Filamente vollkommen entfernt werden, während die Flocken nur zum Teil reagieren. Die Zufuhr einer geringen Luftmenge entfernt laut [RN75] Kohlenstoff bei Temperaturen höher als 450 °C, egal ob Filamente oder Flocken.

### B.2 Bildung

Die Bildung von filamentartigem Kohlenstoff, schon angedeutet in Tabelle 3.2, erfolgt durch folgende Schritte [Bar82, Als88]:

- Adsorption des kohlenstoffhaltigen Moleküls an der Oberfläche,

- Zersetzung des Moleküls zu adsorbiertem Kohlenstoff,
- Auflösung des adsorbierten Kohlenstoffs in das Metallkristall,
- eventuell Bildung eines oberflächigen Carbids, das als Kohlenstoffquelle im Partikel gilt [Als88],
- Diffusion durch das Metallpartikel,
- Rekonstruktion der Partikeloberfläche, indem die (111)-Ebenen ausgebaut werden: Nickelpartikel sind normalerweise ungefähr rund, angehobene Partikel haben aber eher eine Birnenform [Als88, RN83], die mit steigender Temperatur immer ausgeprägter wird [ATB<sup>+</sup>98],
- Keimbildung und Abscheidung der Kohlenstoffatome auf der Rückseite des Metallpartikels, um ein Filament zu bilden, wenn eine Übersättigung an Kohlenstoff erreicht ist,
- Heben des Metallpartikels weg vom Katalysatorträger, das Metallpartikel bleibt an der Spitze des Kohlenstofffilaments.

Die treibende Kraft für die Bildung der Kohlenstofffilamente ist nicht mit Sicherheit bekannt. Verschiedene Meinungen existieren [Bar82, RN83, RN77, CLT92, Tri83]:

- Gradient in Aktivität entlang des Metallpartikels: Die Aktivität des Kohlenstoffs ist niedriger an der Kontaktfläche Filament/Metall als an der Grenze zwischen Gas und Metall.
- Temperaturgradient durch die exotherme Oberflächenreaktionen. Dadurch wäre die Löslichkeit von Kohlenstoff kleiner am kalten Ende und könnte zu einer Abscheidung führen. Die Tatsache, dass endotherme Zersetzungsreaktionen auch zur Bildung von Whiskern führen können, widerspricht aber diese Theorie, sowie die Temperaturgradienten in einem Partikel, die schätzungsweise kleiner als 0,1 K sind. Ein vorhandener Temperaturgradient könnte aber einen anderen Mechanismus verstärken.

Umstritten ist auch der Transport der Kohlenstoffatome, um die Filamente zu bilden [Bar82, RN77]:

- Diffusion des Kohlenstoffs durch das Metall,
- Oberflächendiffusion von adsorbierten Kohlenstoffatomen oder CO-Molekülen zu der Kontaktfläche Filament/Metall.

Die Aktivierungsenergie für die Bildung von Kohlenstofffilamenten aus mehreren Kohlenwasserstoffen ist gleich der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Kohlenstoff durch Nickel plus die Enthalpie, um Kohlenstoff in Nickel zu lösen. Diese Beobachtung spricht also dafür, dass der erste erwähnte Transportmechanismus der relevante ist und dass die Diffusion geschwindigkeitsbestimmend ist [Bar82, RN83].

Es existieren mehrere Publikationen, in denen Modelle für den Wachstum von Kohlenstofffilamenten präsentiert werden. Zum Beispiel beschreibt [CLT92] ein zweidimensionales Modell, dass die hohle Struktur der Filamente sowie eine starke Abhängigkeit des Filamentwachstums als Funktion des Partikeldurchmessers vorhersagt.

## B.3 Erscheinungsformen

Es sind anscheinend mindestens drei Arten von Filamenten vorhanden [Als88], die in Abbildung B.1 dargestellt sind:

- Die graphitischen Basisflächen krümmen sich und nehmen eine Kegelform an. Die Kegel werden aufeinander gestapelt.
- Die Basisfläche ist gerollt in einer Zylinderform, das Zylinder besteht aus ineinander verschachtelten Basisflächen. Die Bildung von solchen Filamenten wird von [Tib84] beschrieben und modelliert.
- Anstatt dass **ein** Filament aus einem Partikel herauswächst, bilden sich **mehre-re** feine Filamente in verschiedene Richtungen, die zusammen eine Art Oktopus-Struktur bilden. Das Partikel behält seine runde Form, es findet hier also keine Rekonstruktion der (111)-Ebenen statt. Die Graphitebenen sind dann perpendicular zu der Achse des Filaments [ATB<sup>+</sup>98].

Der Fall der krakenartigen Filamente tritt zum Beispiel ein, wenn eine Legierung aus Kupfer und Nickel mit einem Kupferanteil höher als 1 % als Katalysator benutzt wird oder wenn Schwefel chemisorbiert ist [RNSN02]. Diese Oktopusse werden auch auf Edelmetallen wie Ru oder Rh beobachtet. Die Löslichkeit des Kohlenstoffs in Edelmetallen oder in Nickel-Kupfer-Legierungen ist nämlich gering. Dadurch wird eine Erweiterung oder Rekonstruktion der (111)-Ebenen vermieden, und so muss die Segregation bzw. die Abscheidung des Filaments auf mehreren kleinen (111)-Flächen stattfinden.

Das Verständnis des Bildungsmechanismus der Filamente ist wichtig, da es ermöglicht, Abweichungen zwischen thermodynamischen Daten für Graphit und für Filamente zu erklären und zu quantifizieren, wie in Abschnitt 4.1.3 näher erklärt. Anhand der Modelle ist es auch möglich, den Innendurchmesser der Filamente zu bestimmen.

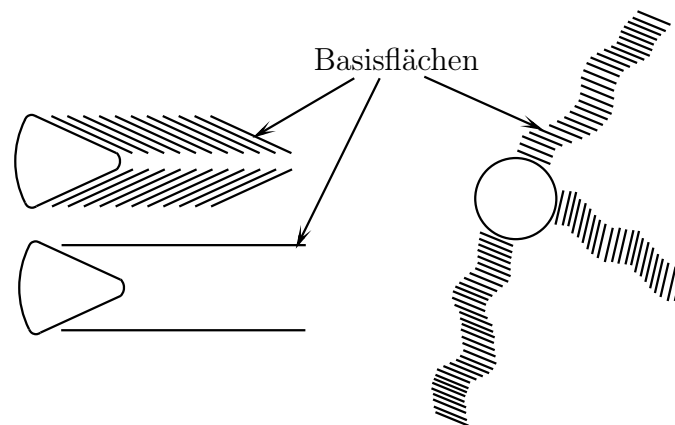


Abbildung B.1: Auf Nickelpartikeln gebildete Kohlenstoffilamente: gestapelte Kegel (oben links), gestapelte Zylinder (unten links), Oktopus (rechts)

# Anhang C

## Bestimmung der Gleichgewichtszusammensetzung eines Gasgemisches

Die folgenden Gleichungen, Ableitungen und Erklärungen sind [Kor04] und [Atk96] entnommen.

Die Gleichgewichtszusammensetzung eines Gasgemisches wird erreicht, wenn die Gibbsche Energie des Gasgemisches minimiert wird. Im Folgenden wird erklärt, wie man ausgehend von dieser Tatsache zu konkreten Berechnungsvorschriften und Ergebnissen kommt.

Die Gibbsche Energie  $G$ , auch freie Enthalpie genannt, ist allgemein für ein System wie folgt definiert:

$$G = H - TS \quad (\text{C.1})$$

$H$  bezeichnet die Enthalpie des Systems,  $S$  dessen Entropie,  $T$  dessen Temperatur.

Da  $G$  eine extensive Zustandsgröße ist, gilt für deren Differential:

$$dG = \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{C.2})$$

Hierbei wird angenommen, dass das Gasgemisch aus  $N$  Komponenten  $A_i$  besteht, die in den Molmengen  $n_i$  vorhanden sind.  $p$  ist der Gesamtdruck des Systems.

Bleiben der Druck und die Temperatur konstant, so gilt:

$$dG = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} dn_i \quad (\text{C.3})$$

Aufgrund dieser Gleichung lässt sich eine neue Größe einführen, das chemische Potential  $\mu_i$ , das als partielle molare freie Enthalpie definiert ist:

$$\mu_i := \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (\text{C.4})$$

Für die Verbindung  $A_i$  lässt sich das chemische Potential als Funktion der molaren Gibbs-Funktion der reinen Komponente  $G_i^0(T)$  und der Aktivität  $a_i$  ausdrücken:

$$\mu_i = G_i^0(T) + RT \ln a_i \quad (\text{C.5})$$

Für ideale Gase ist die Aktivität  $a_i$  gleich  $p_i/p_0 = x_i p/p_0$ , wobei  $p_i$  der Partialdruck der Komponente  $A_i$  ist,  $x_i$  deren Molanteil und  $p_0$  der Referenzdruck. Für einen Feststoff gilt  $a_i = 1$ .

Nun betrachten wir den Fall einer chemischen Reaktion, die kompakt unter folgender Form geschrieben werden kann:

$$\sum_{i=1}^N \nu_i A_i = 0 \quad (\text{C.6})$$

$\nu_i$  ist der stöchiometrische Koeffizient der Verbindung  $A_i$  und ist per Konvention positiv für ein Produkt, negativ für ein Edukt, null wenn die Komponente  $A_i$  nicht an der Reaktion teilnimmt.

Wenn die Reaktion einen infinitesimalen Schritt macht, gilt für die Reaktionsteilnehmer:

$$\frac{dn_1}{\nu_1} = \frac{dn_2}{\nu_2} = \dots = \frac{dn_i}{\nu_i} = d\xi \quad (\text{C.7})$$

$\xi$  macht eine Aussage über den Ablauf der Reaktion und ist bekannt unter dem Namen Reaktionslaufzahl.

Immer noch unter der Annahme des konstanten Drucks und der konstanten Temperatur kann Gleichung (C.3) umgeschrieben werden:

$$dG = \sum_{i=1}^N \mu_i dn_i = \sum_{i=1}^N \mu_i \nu_i d\xi \quad (\text{C.8})$$

Die Ableitung der freien Enthalpie als Funktion der Reaktionslaufzahl ist eine besondere Größe, die freie Reaktionsenthalpie benannt wird und die sich als Funktion der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta^R G^0$  und des Reaktionsquotienten  $Q$  ausdrücken lässt:

$$\Delta^R G := \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = \sum_{i=1}^N \nu_i \mu_i \quad (\text{C.9})$$

$$= \sum_{i=1}^N \nu_i (G_i^0(T) + RT \ln a_i) \quad (\text{C.10})$$

$$= \sum_{i=1}^N \nu_i G_i^0(T) + RT \ln \left( \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \right) \quad (\text{C.11})$$

$$\Delta^R G^0 := \sum_{i=1}^N \nu_i G_i^0(T) \quad (\text{C.12})$$

$$Q := \prod_{i=1}^N a_i^{\nu_i} \quad (\text{C.13})$$

$$\Delta^R G = \Delta^R G^0 + RT \ln Q \quad (\text{C.14})$$

Allgemein gilt, dass alle Prozesse bei konstanter Temperatur und Druck in Richtung abnehmender freier Enthalpie freiwillig verlaufen. Es wird also stets ein Zustand minimaler freier Enthalpie angestrebt, so dass die Bedingung für das Gleichgewicht der chemischen Reaktion auf folgende Weise ausgedrückt werden kann:

$$\Delta^R G = \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T,p} = 0 \quad (\text{C.15})$$

Daraus kann man ableiten:

$$\Delta^R G^0 + RT \ln Q = 0 \quad (\text{C.16})$$

$$Q = \exp\left(\frac{-\Delta^R G^0}{RT}\right) \quad (\text{C.17})$$

Im Gleichgewicht heißt  $Q$  allerdings nicht mehr Reaktionsquotient sondern Gleichgewichtskonstante und wird mit  $K$  bezeichnet, so dass eigentlich gilt:

$$K := \exp\left(\frac{-\Delta^R G^0}{RT}\right) \quad (\text{C.18})$$

Diese Ausführungen lassen sich einfach im Falle einer Reaktion interpretieren, die nur zwei Verbindungen A und B involviert:  $A \longleftrightarrow B$ . In diesem speziellen Fall gelten folgende Zusammenhänge:

$$\Delta^R G = \mu_B - \mu_A \quad (\text{C.19})$$

$$\text{wenn } \mu_A > \mu_B \text{ , dann } \Delta^R G < 0 \text{ und } A \longrightarrow B \quad (\text{C.20})$$

$$\text{wenn } \mu_B > \mu_A \text{ , dann } \Delta^R G > 0 \text{ und } B \longrightarrow A \quad (\text{C.21})$$

$$\text{wenn } \mu_A = \mu_B \text{ , dann } \Delta^R G = 0 \text{ und Gleichgewicht} \quad (\text{C.22})$$

Ausschlaggebend für das Gleichgewicht ist, dass sich  $\Delta^R G$  aus zwei Termen zusammensetzt, wie aus Gleichung (C.14) ersichtlich ist: der freien Standardreaktionsenthalpie  $\Delta^R G^0$  und einem Anteil, der die Mischung der Komponenten A und B berücksichtigt und der Ableitung der freien Mischungsenthalpie  $\Delta^M G$  nach der Reaktionszahl entspricht. Für ideale Gase gilt:

$$\Delta^M G = nRT (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \quad (\text{C.23})$$

Wie sich die freie Mischungsenthalpie auf den Verlauf der freien Enthalpie  $G$  und der freien Reaktionsenthalpie  $\Delta^R G$  auswirkt, kann in Abbildung C.1 gesehen werden. Es ist diese Mischungsenthalpie, die dafür sorgt, dass das Gleichgewicht nicht nur bei A oder bei B liegen kann, sondern auch dazwischen.

Bis jetzt wurde die Theorie erklärt, die zu den üblichen Gleichungen zur Berechnung des chemischen Gleichgewichts führen. Allerdings bedarf es noch einer Methode, die klar darstellt, wie eine Gleichgewichtszusammensetzung tatsächlich berechnet wird.

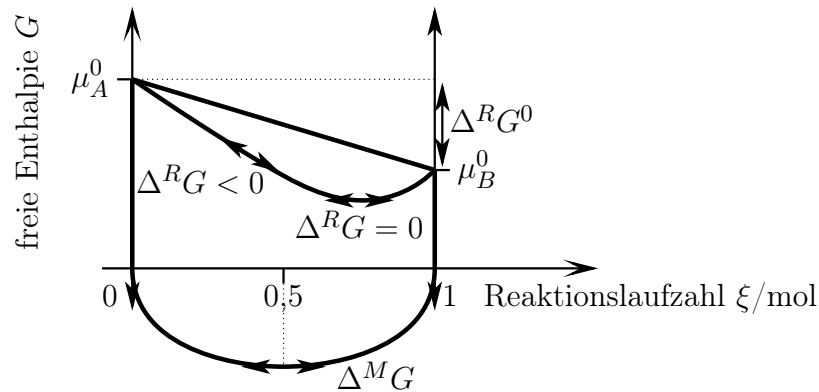


Abbildung C.1: Änderung der freien Enthalpie als Funktion der Reaktionslaufzahl für eine einfache Reaktion mit nur zwei involvierten Spezies

Um die Gleichgewichtszusammensetzung eines Gasgemisches zu bestimmen, werden die Molmengen  $n_1$  bis  $n_N$  der Komponenten  $A_i$  gesucht, die bei gegebenem Druck und Temperatur die freie Enthalpie minimieren. Die hierfür verwendete allgemeine Methode wird in [SVN87] ausführlich beschrieben und ist bekannt als die Methode der unbestimmten Lagrange-Koeffizienten. Vier Schritte sind hierfür erforderlich:

1. Die Randbedingungen müssen aufgestellt werden. Im Falle von chemischen Reaktionen entsprechen die Randbedingungen den elementaren Bilanzen. Die Gesamtanzahl der Atome jedes anwesenden Elements bleibt nämlich konstant, auch wenn das Gasgemisch reagiert.

Als  $B_k$  wird die Gesamtanzahl der Atome des  $k$ ten Elements im System definiert.  $b_{ik}$  ist die Anzahl der Atome des  $k$ ten Elements in jedem Molekül der Verbindung  $A_i$ . Somit muss für jedes vertretene Element  $k$  gelten,  $k = 1 \dots w$ :

$$\sum_{i=1}^N n_i b_{ik} - B_k = 0 \quad (\text{C.24})$$

$B_k$  ist als Anfangsbedingung bekannt.

2. Die Lagrange-Koeffizienten werden eingeführt:

$$\lambda_k \left( \sum_{i=1}^N n_i b_{ik} - B_k \right) = 0 \quad (\text{C.25})$$

3. Eine neue Funktion  $F$  wird definiert:

$$F = G + \sum_{k=1}^w \lambda_k \left( \sum_{i=1}^N n_i b_{ik} - B_k \right) \quad (\text{C.26})$$



Dadurch, dass der zweite Term der Gleichung null ist, sind die Funktionen  $G$  und  $F$  absolut identisch, aber ihre partielle Ableitungen gegenüber den gesuchten  $n_i$  sind es nicht, da in  $F$  schon Randbedingungen enthalten sind.

4. Gesucht ist das Minimum von  $G$ , das im Gleichgewicht erreicht wird. Es ist ebenfalls das Minimum von  $F$ .

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_{j \neq i}} + \sum_{k=1}^w \lambda_k b_{ik} = 0 \quad (\text{C.27})$$

$$\mu_i + \sum_{k=1}^w \lambda_k b_{ik} = 0 \quad (\text{C.28})$$

$$G_i^0(T) + RT \ln a_i + \sum_{k=1}^w \lambda_k b_{ik} = 0 \quad (\text{C.29})$$

Diese letzte Gleichung wird für jede Komponente  $A_i$  geschrieben. Es sind insgesamt  $N$  unabhängige Gleichungen für  $N$  unbekannte Molmengen  $n_i$  vorhanden. Dazu kommen  $w$  unabhängige Randbedingungen (C.24) für  $w$  unbekannte Lagrange-Koeffizienten  $\lambda_k$ . Das nichtlineare Gleichungssystem kann gelöst werden.

Der Vorteil der Methode der unbestimmten Lagrange-Koeffizienten zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung ist, dass kein Satz chemischer Reaktionen ausgewählt werden muss, sondern die im Gleichgewicht auftretenden Moleküle. Die Berechnung kann also ganz frei von Reaktionen durchgeführt werden, und die Bestimmung von sogenannten Schlüsselreaktionen entfällt.

Im Umkehrschluss heißt dies aber, dass bei gleichen Randbedingungen und durch Berücksichtigung der gleichen Komponenten die gleichen Stoffmengen nach dem Gleichgewicht durch dieses Verfahren ermittelt werden. Nach Gleichung (C.24) sind die Randbedingungen identisch, wenn die jeweilige Menge  $B_k$  der auftretenden Elementen  $k$  gleich ist. Der Grund hierfür ist, dass Gleichung (C.24) nur die Elemente berücksichtigt und nicht die Moleküle, in denen die Elemente enthalten sind. Um eine identische Gleichgewichtszusammensetzung zu erhalten, reicht es sogar aus, wenn das Verhältnis der in den betrachteten Verbindungen auftretenden Elemente gleich ist, d. h. wenn sich die Randbedingungen (C.24) nur durch einen konstanten Faktor unterscheiden. Wenn die Randbedingungen gleich sind, wird also die gleiche Gleichgewichtszusammensetzung bei unterschiedlichen Stoffgemischen erzielt. Die Molmengen der einzelnen Stoffe sind im Gleichgewicht nur dann identisch, wenn auch die Gesamtmolmenge die gleiche ist. Ausschlaggebend für das Gleichgewicht sind daher die Randbedingungen (C.24), das heißt die zugeführte Anzahl der Elemente C, H, O, N, usw.



## Anhang D

# Methoden für die Benutzung des Gaschromatographen

Die Säule HP Plot Q trennt die Gase nach ihrer Polarität auf: Unpolare Gasmoleküle wie  $H_2$  oder CO gehen ungehindert durch, polare Moleküle wie  $CO_2$  werden stark zurückgehalten. Auch Moleküle mit starken Van der Waals Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe werden zurückgehalten. Am Ausgang der ersten Säule beobachtet man folgende Auftrennung: Unpolare Gasmoleküle durchströmen die Säule am schnellsten, dann folgen  $CH_4$ ,  $CO_2$  und zuletzt Kohlenwasserstoffe.

Die anschließende Molsiebsäule sorgt im Wesentlichen für die Unterscheidung der unpolaren Gaskomponenten. Für übliche Gaszusammensetzungen aus der Biomasse- oder Kohlevergasung ist die Verwendung beider Säulen unerlässlich. Allerdings wird die Molsiebsäule durch Kohlendioxid dauerhaft beschädigt. Es muss also dafür gesorgt werden, dass das Trägergas sofort auf den Detektor geleitet wird, bevor Kohlendioxid die erste Säule verlässt. Dafür sorgt ein sogenanntes Mehrwegventil. Die Säulen werden also nur kurzfristig in Serie geschaltet, damit die unpolaren Komponenten und Methan auf die Molsiebsäule geschickt werden können, sonst werden sie parallel geschaltet. Wasserdampf kann mit den vorhandenen Säulen nicht aufgetrennt werden und muss in einer Kondensationsfalle vor dem Eintritt in den GC abgefangen werden. Eine Pumpe am Auslass saugt einen Teil des Anodengases durch den GC an. Der Druckverlust in den dünnen Säulen ist zu hoch, um einen Betrieb des GCs ohne nachgeschaltete Pumpe zu ermöglichen.

Ein weiteres Mehrwegventil wird für die Injektion der gasförmigen Proben benutzt. Durch eine Probeschleife mit einem Volumen von 0,25 mL wird die Gasprobe direkt auf die Säule gegeben. Das zu messende Gas durchströmt kontinuierlich die Probeschleife. Zu Beginn einer Messung wird das Ventil umgeschaltet, und die in der Schleife enthaltene Gasprobe wird vom Heliumstrom weggedrückt.

Der Gaschromatograph ist mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor ausgestattet. Dieser Detektor besteht aus einer Wheatstoneschen Brücke, in welcher zwei der vier Widerstände von einem Gas umströmt und somit abgekühlt werden. Um einen Widerstand fließt ein Referenzgas, hier Helium. Um den anderen fließt das aus den Säulen kommende Gas. Die

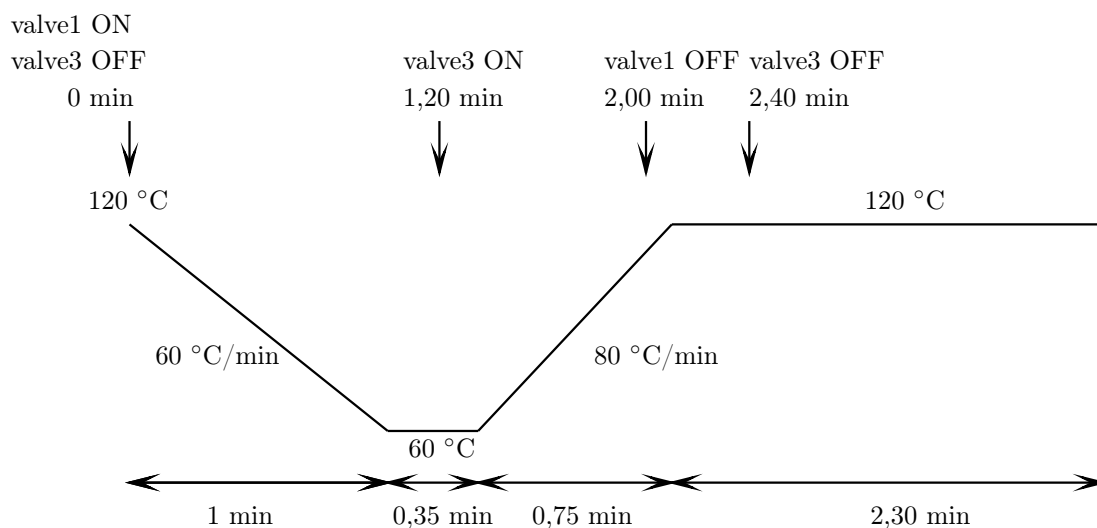


Abbildung D.1: Programmierung des Ofens und Schaltzeiten der Ventile für die Aufnahme eines Gaschromatogramms

Abkühlung des Widerstands wird maßgeblich von der Wärmeleitfähigkeit des ihn umströmenden Gases beeinflusst. Eine Änderung des Widerstands verursacht wiederum eine Spannungsänderung in der Brücke. Da die Gaskomponenten von den Säulen aufgetrennt werden und zu unterschiedlichen Zeiten den Widerstand umströmen, ist die Spannung der Konzentration der Komponente im Trägergas direkt proportional, solange die Gaskomponente eine andere Wärmeleitfähigkeit als das Referenzgas aufweist. Von den üblichen zu messenden Komponenten hat Wasserstoff eine Wärmeleitfähigkeit, die der von Helium am ähnlichsten ist. Daher ist der Ausschlag des Messsignals für Wasserstoff am geringsten. Außerdem ist Wasserstoff das einzige Gas, das einen negativen Peak verursacht.

Abbildung D.1 zeigt die Einstellungen für den Ofen und die Ventile, die für die Aufnahme der Chromatogramme benutzt worden sind. *Valve1* bezeichnet das Ventil mit der Probeschleife, *valve3* das Ventil zwischen den zwei Säulen, das eine Reihenschaltung oder eine Parallelschaltung ermöglicht.

Zur Kalibrierung stehen vier verschiedene Gase zur Verfügung, deren Zusammensetzungen in Tabelle D.1 gezeigt werden.

Mit diesen Gasen werden mehrere Messungen aufgenommen. Ein Beispiel für ein Chromatogramm ist in Abbildung D.2 zu finden. Vier repräsentative Messungen werden ausgewählt und zur Kalibrierung herangezogen. Daraus ergeben sich für jedes Gas Kalibrierkurven, die durch die Methode der kleinsten Quadrate erhalten werden. Zusätzlich wird für jedes Gas der Punkt (Fläche=0, Menge=0) hinzugefügt. Allgemein lautet die Gleichung:

$$\text{Fläche} = a \cdot \text{Menge} + b \tag{D.1}$$

In Tabelle D.2 werden die Koeffizienten *a* und *b* für alle kalibrierten Gase angegeben,

Tabelle D.1: Zusammensetzungen der Gase in vol%, die für die Kalibrierung des Gaschromatographen benutzt werden

|                               | Kalibriergas 1<br>(Air Liquide) | Kalibriergas 2<br>(Westfalen) | Formiergas | Synthetische Luft |
|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|------------|-------------------|
| CO <sub>2</sub>               | 23,04                           | 15                            | -          | -                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | -                               | 3,02                          | -          | -                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | -                               | 4,06                          | -          | -                 |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | -                               | 2,97                          | -          | -                 |
| H <sub>2</sub>                | 42,15                           | 20,10                         | 10         | -                 |
| O <sub>2</sub>                | -                               | -                             | -          | 20                |
| N <sub>2</sub>                | 10,31                           | 24,85                         | 90         | 80                |
| CH <sub>4</sub>               | 7,17                            | 20                            | -          | -                 |
| CO                            | 17,33                           | 10                            | -          | -                 |

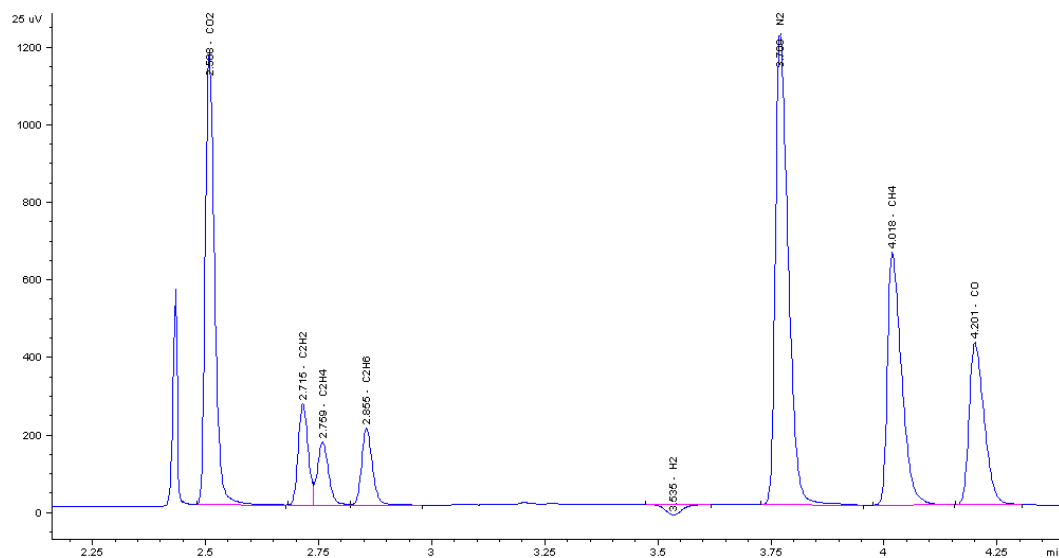


Abbildung D.2: Erhaltenes Chromatogramm für das Kalibriergas 2 mit Ethin, Ethen und Ethan

Tabelle D.2: Koeffizienten der Kalibrierkurven

| Gasart                        | Koeffizient $a$ | Koeffizient $b$ | Summe der Residuen |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| CO <sub>2</sub>               | 118,92          | 63,147          | -2,975             |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> | 129,94          | 0               | -0,64989           |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 67,938          | 0               | 0,0056316          |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | 109,07          | 0               | -0,36925           |
| H <sub>2</sub>                | 3,8623          | -5,2433         | 3,463              |
| O <sub>2</sub>                | 97,595          | 0               | -0,95177           |
| N <sub>2</sub>                | 103,50          | -89,299         | 1,532              |
| CH <sub>4</sub>               | 69,694          | 13,710          | 0,78473            |
| CO                            | 99,995          | -26,1268        | -1,685             |

sowie die Summe der Residuen, die ein Maß für die Güte der Approximation ist.

Zur Integration werden die Parameter eingestellt, die in Tabelle D.3 angegeben werden. Die Bedeutung der aufgeführten Begriffe ist im Bedienungshandbuch der Software HPCHEM zu finden.

Tabelle D.3: Koeffizienten der Kalibrierkurven

|         |                   |       |
|---------|-------------------|-------|
| initial | Slope Sensitivity | 10    |
| initial | Peak Width        | 0,001 |
| initial | Area Reject       | 0,1   |
| initial | Height Reject     | 0,5   |
| initial | Shoulders         | OFF   |
| 0,00    | Integration       | OFF   |
| 2,47    | Integration       | ON    |
| 3,00    | Integration       | OFF   |
| 3,40    | Integration       | ON    |
| 3,47    | Slope Sensitivity | 0     |
| 3,47    | Area Reject       | 0     |
| 3,47    | Negative Peak     | ON    |
| 3,47    | Baseline Now      | -     |
| 3,50    | Slope Sensitivity | 15    |
| 3,50    | Area Reject       | 1     |
| 3,56    | Slope Sensitivity | 50    |
| 3,57    | Slope Sensitivity | 20    |
| 3,57    | Area Reject       | 0,1   |
| 3,57    | Negative Peak     | OFF   |
| 4,15    | Slope Sensitivity | 70    |





# Literaturverzeichnis

- [AF00] AHMED, K. ; FOGER, K.: Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ-based anodes for solid oxide fuel cells. In: *Catalysis Today* 63 (2000), Nr. 2-4, S. 479–487
- [Agi09] AGILENTTECHNOLOGIES: <http://www.chem.agilent.com>. Zugriff am 6. Juni 2009
- [ALP<sup>+</sup>05] ASSABUMRUNGRAT, S. ; LAOSIRIPOJANA, N. ; PAVARAJARN, V. ; SANGTONGKITCHAROEN, W. ; TANGJITMATEE, A. ; PRASERTHDAM, P.: Thermodynamic analysis of carbon formation in a solid oxide fuel cell with a direct internal reformer fuelled by methanol. In: *Journal of Power Sources* 139 (2005), Nr. 1-2, S. 55–60
- [ALP06] ASSABUMRUNGRAT, S. ; LAOSIRIPOJANA, N. ; PIROONLERKGUL, P.: Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell. In: *Journal of Power Sources* 159 (2006), Nr. 2, S. 1274–1282
- [Als88] ALSTRUP, I.: A New Model Explaining Carbon Filament Growth on Nickel, Iron, and Ni-Cu Alloy Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 109 (1988), S. 241–251
- [AMI<sup>+</sup>08] ASAMOTO, M. ; MIYAKE, S. ; ITAGAKI, Y. ; SADAOKA, Y. ; YAHIRO, H.: Electrocatalytic performances of Ni/SDC anodes fabricated with EPD techniques for direct oxidation of CH<sub>4</sub> in solid oxide fuel cells. In: *Catalysis Today* 139 (2008), Nr. 1-2, S. 77–81
- [AR94] ACHENBACH, E. ; RIENSCH, E.: Methane steam reforming kinetics for solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 52 (1994), Nr. 2, S. 283–288
- [ARH08] ALZATE-RESTREPO, V. ; HILL, J. M.: Effect of anodic polarization on carbon deposition on Ni/YSZ anodes exposed to methane. In: *Applied Catalysis A: General* 342 (2008), Nr. 1-2, S. 49–55
- [ATB<sup>+</sup>98] ALSTRUP, I. ; TAVARES, M. T. ; BERNARDO, C. A. ; SORENSEN, O. ; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: Carbon formation on nickel and nickel-copper

- alloy catalysts. In: *Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion* 49 (1998), Nr. 5, S. 367–372
- [Atk96] ATKINS, Peter W.: *Physikalische Chemie*. 2. Aufl. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo : VCH, 1996
- [Bae04] BAEHR, H. D.: *Thermodynamik - Grundlagen und technische Anwendungen*. 11. Aufl. Berlin, Heidelberg, New York : Springer, 2004
- [Bar82] BARTHOLOMEW, C. H.: Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. In: *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 24 (1982), Nr. 1, S. 67–112
- [BGS97] BOROWIECKI, T. ; GOLEBIOWSKI, A. ; STASINSKA, B.: Effects of small MoO<sub>3</sub> additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons. In: *Applied Catalysis A: General* 153 (1997), S. 141–156
- [BKK73] BARIN, I. ; KNACKE, O. ; KUBASCHEWSKI, O.: *Thermochemical properties of inorganic substances*. Berlin : Springer, 1973
- [BM95] BAKER, R. T. ; METCALFE, I. S.: Study of the Activity and Deactivation of Ni-YSZ Cermet in Dry CH<sub>4</sub> Using Temperature-Programmed Techniques. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 34 (1995), Nr. 5, S. 1558–1565
- [BM05] BARSOUKOV, Evgenij (Hrsg.) ; MACDONALD, J. R. (Hrsg.): *Impedance Spectroscopy - Theory, Experiment, and Applications*. 2. Aufl. Hoboken, New Jersey : John Wiley and Sons, 2005
- [BM08] BÜTTNER, S. ; MOSER, T.: *Aufbau eines Prüfstandes für planare SOFCs*, Technische Universität München, Semesterarbeit, 2008
- [BNK<sup>+</sup>06] BEBELIS, S. ; NEOPHYTIDES, S. ; KOTSIONOPOULOS, N. ; TRIANTAFYLLOPOULOS, N. ; COLOMER, M. T. ; JURADO, J.: Methane oxidation on composite ruthenium electrodes in YSZ cells. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 19-25, S. 2087–2091
- [BNS<sup>+</sup>02] BENGGAARD, H. S. ; NORSKOV, J. K. ; SEHESTED, J. ; CLAUSEN, B. S. ; NIELSEN, L. P. ; MOLENBROEK, A. M. ; ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: Steam reforming and graphite formation on Ni catalysts. In: *Journal of Catalysis* 209 (2002), Nr. 2, S. 365–384
- [BNV94] BEBELIS, S. ; NEOPHYTIDES, S. ; VAYENAS, C. G.: Kinetic and electrokinetic behaviour of the Ni-YSZ cermet electrode in the methane steam reforming

- 
- reaction: effect of the presence of H<sub>2</sub>S in the gas phase. In: BOSSEL, U. (Hrsg.): *1st European SOFC Forum* Bd. 1. Lucerne, 1994, S. 197–206
- [BZTN00] BEBELIS, S. ; ZERITIS, A. ; TIROPANI, C. ; NEOPHYTIDES, S. G.: Intrinsic kinetics of the internal steam reforming of CH<sub>4</sub> over a Ni-YSZ-cermet catalyst-electrode. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 (2000), Nr. 12, S. 4920–4927
- [CCO97] COE, N. J. ; CUNNINGHAM, R. H. ; ORMEROD, R. M.: Calculation of the metal-carbon bond strength of surface carbon deposited on solid oxide fuel cell nickel/zirconia fuel reforming anodes. In: *Catalysis Letters* 49 (1997), Nr. 3-4, S. 189–192
- [CDP<sup>+</sup>97] CLARKE, S. H. ; DICKS, A. L. ; POINTON, K. ; SMITH, T. A. ; SWANN, A.: Catalytic aspects of the steam reforming of hydrocarbons in internal reforming fuel cells. In: *Catalysis Today* 38 (1997), Nr. 4, S. 411–423
- [CLT92] CHITRAPU, P. ; LUND, C. R. F. ; TSAMOPOULOS, J. A.: A Model for the Catalytic Growth of Carbon Filaments. In: *Carbon* 30 (1992), Nr. 2, S. 285–293
- [CMR00] CHUN, C. M. ; MUMFORD, J. D. ; RAMANARAYANAN, T. A.: Carbon-induced corrosion of nickel anode. In: *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 10, S. 3680–3686
- [CRM99] CHUN, C. M. ; RAMANARAYANAN, T. A. ; MUMFORD, J. D.: Relationship between coking and metal dusting. In: *Materials and Corrosion* 50 (1999), Nr. 11, S. 634–639
- [CSFM01] COLL, R. ; SALVADO, J. ; FARRIOL, X. ; MONTANE, D.: Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. In: *Fuel Processing Technology* 74 (2001), Nr. 1, S. 19–31
- [CVTI03] CANALES-VAZQUEZ, J. ; TAO, S. W. ; IRVINE, J. T. S.: Electrical properties in La<sub>2</sub>Sr<sub>4</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>19-δ</sub>: a potential anode for high temperature fuel cells. In: *Solid State Ionics* 159 (2003), Nr. 1-2, S. 159–165
- [DCDT03] DOUVARTZIDES, S. L. ; COUTELIERIS, F. A. ; DEMIN, A. K. ; TSIAKARAS, P. E.: Fuel options for solid oxide fuel cells: a thermodynamic analysis. In: *AIChE Journal* 49 (2003), Nr. 1, S. 248–257
-

- [Des07] DESCHERMEIER, Regina: *Abschätzung der Kohlenstoffablagerung an der Anode von SOFC unter Verwendung von biogenen Gasen*, Technische Universität München, Semesterarbeit, 2007
- [DPS00] DICKS, A. L. ; POINTON, K. D. ; SIDDLE, A.: Intrinsic reaction kinetics of methane steam reforming on a nickel/zirconia anode. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), Nr. 1-2, S. 523–530
- [DT75] DERBYSHIRE, F. J. ; TRIMM, D. L.: Kinetics of the deposition of pyrolytic carbon on nickel. In: *Carbon* 13 (1975), S. 189–192
- [EKT<sup>+</sup>02] EGUCHI, K. ; KOJO, H. ; TAKEGUCHI, T. ; KIKUCHI, R. ; SASAKI, K.: Fuel flexibility in power generation by solid oxide fuel cells. In: *Solid State Ionics* 152 (2002), S. 411–416
- [EON09] EON: <http://www.erdgasinfo.de>. Zugriff am 23. September 2009
- [FCCO98] FINNERTY, C. M. ; COE, N. J. ; CUNNINGHAM, R. H. ; ORMEROD, R. M.: Carbon formation on and deactivation of nickel-based/zirconia anodes in solid oxide fuel cells running on methane. In: *Catalysis Today* 46 (1998), Nr. 2-3, S. 137–145
- [FCH04] *Fuel Cell Handbook*. 7. Aufl. U.S. Department of Energy, EG&G Technical Services, 2004
- [FCO00] FINNERTY, C. M. ; CUNNINGHAM, R. H. ; ORMEROD, R. M.: Development of a novel test system for in situ catalytic, electrocatalytic and electrochemical studies of internal fuel reforming in solid oxide fuel cells. In: *Catalysis Letters* 66 (2000), Nr. 4, S. 221–226
- [FO00] FINNERTY, C. M. ; ORMEROD, R. M.: Internal reforming over nickel/zirconia anodes in SOFCs operating on methane: influence of anode formulation, pre-treatment and operating conditions. In: *Journal of Power Sources* 86 (2000), Nr. 1-2, S. 390–394
- [Fra09] FRANK, N.: *Teerumsetzung in SOFC-Brennstoffzellen*, Technische Universität München, Dissertation, 2009
- [GK07] GAZZARRI, J. I. ; KESLER, O.: Electrochemical AC impedance model of a solid oxide fuel cell and its application to diagnosis of multiple degradation modes. In: *Journal of Power Sources* 167 (2007), Nr. 1, S. 100–110
- [GKLS97] GEYER, J. ; KOHLMÜLLER, H. ; LANDES, H. ; STÜBNER, R.: Investigations into the kinetics of the Ni-YSZ cermet anode of a solid oxide fuel cell. In: *Electrochemical Proceedings* 97-18 (1997), S. 585–594

- 
- [GKV02] GORTE, R. J. ; KIM, H. ; VOHS, J. M.: Novel SOFC anodes for the direct electrochemical oxidation of hydrocarbon. In: *Journal of Power Sources* 106 (2002), Nr. 1-2, S. 10–15
- [Gün74] GÜNTHER, R.: *Verbrennung und Feuerungen*. Berlin, Heidelberg, New York : Springer Verlag, 1974
- [Gup09] GUPTA, R. (Hrsg.): *Hydrogen Fuel - Production, transport, and storage*. Boca Raton : CRC Press, 2009
- [GVM04] GORTE, R. J. ; VOHS, J. M. ; MCINTOSH, S.: Recent developments on anodes for direct fuel utilization in SOFC. In: *Solid State Ionics* 175 (2004), Nr. 1-4, S. 1–6
- [GW70] GAYDON, A. G. ; WOLFHARD, H. G.: *Flames: their structure, radiation and temperature*. London : Chapman and Hall, 1970
- [GWO<sup>+</sup>04] GUNJI, A. ; WEN, C. ; OTOMO, J. ; KOBAYASHI, T. ; UKAI, K. ; MIZUTANI, Y. ; TAKAHASHI, H.: Carbon deposition behaviour on Ni-ScSZ anodes for internal reforming solid oxide fuel cells. In: *Journal of Power Sources* 131 (2004), Nr. 1-2, S. 285–288
- [HFK09] HAUTH, M. ; FRANK, N. ; KARL, J.: Influence of Tars on the Maximum Hydrogen Utilization in SOFCs with Biogeneous Gases. In: *International Fuel Cell Conference*. Lucerne : European Fuel Cell Forum, 2009
- [HGZ<sup>+</sup>05] HECHT, E. S. ; GUPTA, G. K. ; ZHU, H. Y. ; DEAN, A. M. ; KEE, R. J. ; MAIER, L. ; DEUTSCHMANN, O.: Methane reforming kinetics within a Ni-YSZ SOFC anode support. In: *Applied Catalysis A: General* 295 (2005), Nr. 1, S. 40–51
- [HH07a] HE, H. P. ; HILL, J. M.: Carbon deposition on Ni/YSZ composites exposed to humidified methane. In: *Applied Catalysis A: General* 317 (2007), Nr. 2, S. 284–292
- [HH07b] HUANG, T. J. ; HUANG, M. C.: A new phenomenon of a fuel-free current during intermittent fuel flow over Ni-YSZ anode in direct methane SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 168 (2007), Nr. 1, S. 229–235
- [Hol06] HOLTAPPELS, P.: SOFC anode materials. In: *3rd Summer School on SOFC technology*. Limnos, September 2006
- [Hoo03] HOOGERS, G. (Hrsg.): *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, 2003

- [HVG05] HE, H. P. ; VOHS, J. M. ; GORTE, R. J.: Carbonaceous deposits in direct utilization hydrocarbon SOFC anode. In: *Journal of Power Sources* 144 (2005), Nr. 1, S. 135–140
- [HW06] HUANG, T. J. ; WANG, C. H.: Factors in forming CO and CO<sub>2</sub> over a cermet of Ni-gadolinia-doped ceria with relation to direct methane SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 163 (2006), Nr. 1, S. 309–315
- [HYK<sup>+</sup>04] HORITA, T. ; YAMAJI, K. ; KATO, T. ; SAKAI, N. ; YOKOKAWA, H.: Design of metal/oxide interfaces for the direct introduction of hydrocarbons into SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 131 (2004), Nr. 1-2, S. 299–303
- [HYW<sup>+</sup>06] HUANG, B. ; YE, X. F. ; WANG, S. R. ; NIE, H. W. ; SHI, J. ; HU, Q. ; QIAN, J. Q. ; SUN, X. F. ; WEN, T. L.: Performance of Ni/ScSZ cermet anode modified by coating with Gd<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> for an SOFC running on methane fuel. In: *Journal of Power Sources* 162 (2006), Nr. 2, S. 1172–1181
- [IMSY04] IHARA, M. ; MATSUDA, K. ; SATO, H. ; YOKOYAMA, C.: Solid state fuel storage and utilization through reversible carbon deposition on an SOFC anode. In: *Solid State Ionics* 175 (2004), Nr. 1-4, S. 51–54
- [JD06] JANARDHANAN, V. M. ; DEUTSCHMANN, O.: CFD analysis of a solid oxide fuel cell with internal reforming: Coupled interactions of transport, heterogeneous catalysis and electrochemical processes. In: *Journal of Power Sources* 162 (2006), Nr. 2, S. 1192–1202
- [JLPI07] JAIN, S. L. ; LAKEMAN, J. B. ; POINTON, K. D. ; IRVINE, J. T. S.: A novel direct carbon fuel cell concept. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 4 (2007), Nr. 3, S. 280–282
- [Kar06] KARL, Jürgen: *Dezentrale Energiesysteme: Neue Technologien im liberalisierten Energiemarkt*. 2. Aufl. München : Oldenbourg, 2006
- [KBPO07] KLEIN, J. M. ; BULTEL, Y. ; PONS, M. ; OZIL, P.: Modeling of a solid oxide fuel cell fueled by methane: Analysis of carbon deposition. In: *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 4 (2007), Nr. 4, S. 425–434
- [KFSC02] KENDALL, K. ; FINNERTY, C. M. ; SAUNDERS, G. ; CHUNG, J. T.: Effects of dilution on methane entering an SOFC anode. In: *Journal of Power Sources* 106 (2002), Nr. 1-2, S. 323–327
- [KGM<sup>+</sup>06] KE, K. ; GUNJI, A. ; MORI, H. ; TSUCHIDA, S. ; TAKAHASHI, H. ; UKAI, K. ; MIZUTANI, Y. ; SUMI, H. ; YOKOYAMA, M. ; WAKI, K.: Effect of oxide

- on carbon deposition behavior of CH<sub>4</sub> fuel on Ni/ScSZ cermet anode in high temperature SOFCs. In: *Solid State Ionics* 177 (2006), Nr. 5-6, S. 541–547
- [KLB<sup>+</sup>06] KIM, T. ; LIU, G. ; BOARO, M. ; LEE, S. I. ; VOHS, J. M. ; GORTE, R. J. ; AL-MADHI, O. H. ; DABBOUSI, B. O.: A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC. In: *Journal of Power Sources* 155 (2006), Nr. 2, S. 231–238
- [KNN<sup>+</sup>04] KATO, T. ; NOZAKI, K. ; NEGISHI, A. ; KATO, K. ; MONMA, A. ; KAGA, Y. ; NAGATA, S. ; TAKANO, K. ; INAGAKI, T. ; YOSHIDA, H. ; HOSOI, K. ; HOSHINO, K. ; AKBAY, T. ; AKIKUSA, J.: Impedance analysis of a disk-type SOFC using doped lanthanum gallate under power generation. In: *Journal of Power Sources* 133 (2004), Nr. 2, S. 169–174
- [Kor04] KORETSKY, M. D.: *Engineering and Chemical Thermodynamics*. John Wiley & Sons, 2004
- [LB03] LIU, J. A. ; BARNETT, S. A.: Operation of anode-supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas. In: *Solid State Ionics* 158 (2003), Nr. 1-2, S. 11–16
- [LD03] LARMINIE, J. ; DICKS, A.: *Fuel Cell Systems Explained*. 2. Aufl. John Wiley & Sons, 2003
- [LSA06] LAOSIRIPOJANA, N. ; SANGTONGKITCHAROEN, W. ; ASSABUMRUNGRAT, S.: Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO<sub>2</sub>-doped Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at SOFC temperature: Improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO<sub>2</sub>. In: *Fuel* 85 (2006), Nr. 3, S. 323–332
- [LZB06] LIN, Y. B. ; ZHAN, Z. L. ; BARNETT, S. A.: Improving the stability of direct-methane solid oxide fuel cells using anode barrier layers. In: *Journal of Power Sources* 158 (2006), Nr. 2, S. 1313–1316
- [LZH90] LEE, A. L. ; ZABRANSKY, R. F. ; HUBER, W. J.: Internal Reforming Development for Solid Oxide Fuel Cells. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 29 (1990), S. 766–773
- [LZLB05] LIN, Y. B. ; ZHAN, Z. L. ; LIU, J. ; BARNETT, S. A.: Direct operation of solid oxide fuel cells with methane fuel. In: *Solid State Ionics* 176 (2005), Nr. 23-24, S. 1827–1835
- [MG04] MCINTOSH, S. ; GORTE, R. J.: Direct hydrocarbon solid oxide fuel cells. In: *Chemical Reviews* 104 (2004), Nr. 10, S. 4845–4865

- [MHL<sup>+</sup>04] MCINTOSH, S. ; HE, H. ; LEE, S. ; COSTA-NUNES, O. ; KRISHNAN, V. V. ; VOHS, J. M. ; GORTE, R. J.: An Examination of Carbonaceous Deposits in Direct-Utilization SOFC Anodes. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 4, S. A604–A608
- [MK03] MOGENSEN, M. ; KAMMER, K.: Conversion of hydrocarbons in solid oxide fuel cells. In: *Annual Review of Materials Research* 33 (2003), S. 321–331
- [MKN<sup>+</sup>06] MIYAZAWA, T. ; KIMURA, T. ; NISHIKAWA, J. ; KADO, S. ; KUNIMORI, K. ; TOMISHIGE, K.: Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass. In: *Catalysis Today* 115 (2006), Nr. 1-4, S. 254–262
- [MNM07] MACEK, J. ; NOVOSEL, B. ; MARINNSEK, M.: Ni-YSZ SOFC anodes - Minimization of carbon deposition. In: *Journal of the European Ceramic Society* 27 (2007), Nr. 2-3, S. 487–491
- [MTB99] MURRAY, E. P. ; TSAI, T. ; BARNETT, S. A.: A direct-methane fuel cell with a ceria-based anode. In: *Nature* 400 (1999), Nr. 6745, S. 649–651
- [NBD<sup>+</sup>10] NÜRNBERGER, S. ; BUSSAR, R. ; DESCLAUX, P. ; FRANKE, B. ; RZEPKA, M. ; STIMMING, U.: Direct carbon conversion in a SOFC-system with a non-porous anode. In: *Energy and environmental science* (2010)
- [NCARH08] NIKOOYEH, K. ; CLEMMER, R. ; ALZATE-RESTREPO, V. ; HILL, J. M.: Effect of hydrogen on carbon formation on Ni/YSZ composites exposed to methane. In: *Applied Catalysis a-General* 347 (2008), Nr. 1, S. 106–111
- [Neh07] NEHTER, P.: A high fuel utilizing solid oxide fuel cell cycle with regard to the formation of nickel oxide and power density. In: *Journal of Power Sources* 164 (2007), Nr. 1, S. 252–259
- [NHS<sup>+</sup>94] NORBY, T. ; HILDRUM, R. ; SEIERSTEN, M. ; GLENNE, R. ; OSBORG, P. A. ; DYRLIE, O.: Oxidation of CH<sub>4</sub> on La<sub>0,7</sub>Ca<sub>0,3</sub>CrO<sub>3</sub>//YSZ anodes. In: *Second Nordic Symposium on High Temperature Fuel Cells*. Norway, 1994
- [NSL08] NIKOLLA, E. ; SCHWANK, J. W. ; LINIC, S.: Hydrocarbon steam reforming on Ni alloys at solid oxide fuel cell operating conditions. In: *Catalysis Today* 136 (2008), Nr. 3-4, S. 243–248
- [NSS<sup>+</sup>09] NAGEL, F. P. ; SCHILDHAUER, T. J. ; SFEIR, J. ; SCHULER, A. ; BIOLLAZ, S. M. A.: The impact of sulfur on the performance of a solid oxide fuel cell (SOFC) system operated with hydrocarbonaceous fuel gas. In: *Journal of Power Sources* 189 (2009), Nr. 2, S. 1127–1131



- 
- [NYHO06] NABAE, Y. ; YAMANAKA, I. ; HATANO, M. ; OTSUKA, K.: Catalytic behavior of Pd-Ni/composite anode for direct oxidation of methane in SOFCs. In: *Journal of the Electrochemical Society* 153 (2006), Nr. 1, S. A140–A145
- [OBB<sup>+</sup>04] OMOSUN, A. O. ; BAUEN, A. ; BRANDON, N. P. ; ADJIMAN, C. S. ; HART, D.: Modelling system efficiencies and costs of two biomass-fuelled SOFC systems. In: *Journal of Power Sources* 131 (2004), Nr. 1-2, S. 96–106
- [PRAH04] PROELL, T. ; RAUCH, R. ; AICHERNIG, C. ; HOFBAUER, H.: Coupling of biomass steam gasification and an SOFC-gas turbine hybrid system for highly efficient electricity generation. In: *ASME Turbo Expo 2004*. Vienna, 2004
- [PVG00] PARK, S. D. ; VOHS, J. M. ; GORTE, R. J.: Direct oxidation of hydrocarbons in a solid-oxide fuel cell. In: *Nature* 404 (2000), Nr. 6775, S. 265–267
- [Rec07] RECKELS, U.: Stationary Fuel Cells - an Overview. In: *BioCellus Summer School*. Seggau, Austria, September 2007
- [RN72] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: Equilibria of Decomposition Reactions of Carbon Monoxide and Methane over Nickel Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 27 (1972), S. 343–356
- [RN75] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: *Steam reforming catalysts*. Copenhagen : Danish Technical Press Inc., 1975
- [RN77] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: Mechanisms of Carbon Formation on Nickel-Containing Catalysts. In: *Journal of Catalysis* 48 (1977), S. 155–165
- [RN83] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: Catalytic steam reforming. In: ANDERSEN, J.R. (Hrsg.) ; BOUDART, M. (Hrsg.): *Catalysis, Science and Technology*. Berlin : Springer, 1983, S. 1–117
- [RN01] ROSTRUP-NIELSEN, J. R.: Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 3 (2001), Nr. 3, S. 283–288
- [RNSN02] ROSTRUP-NIELSEN, J. R. ; SEHESTED, J. ; NORSKOV, J. K.: Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO<sub>2</sub> reforming. In: *Advances in Catalysis* 47 (2002), S. 65–139
- [SAP<sup>+</sup>05] SANGTONGKITCHAROEN, W. ; ASSABUMRUNGRAT, S. ; PAVARAJARN, V. ; LAOSIRIPOJANA, N. ; PRASERTHDAM, P.: Comparison of carbon formation boundary in different modes of solid oxide fuel cells fueled by methane. In: *Journal of Power Sources* 142 (2005), Nr. 1-2, S. 75–80

- [Sau08] SAULE, M.: *Online measurement of carbon deposition with impedance spectroscopy*. RealSOFC Student Exchange Activities Scientific Report, 2008
- [SBZ09] SCHEFOLD, J. ; BRISSE, A. ; ZAHID, M.: Electronic Conduction of Yttria-Stabilized Zirconia Electrolyte in Solid Oxide Cells Operated in High Temperature Water Electrolysis. In: *Journal of the Electrochemical Society* 156 (2009), Nr. 8, S. B897–B904
- [SHPH<sup>+</sup>05] SINGH, D. ; HERNANDEZ-PACHECO, E. ; HUTTON, P. N. ; PATEL, N. ; MANN, M. D.: Carbon deposition in an SOFC fueled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis. In: *Journal of Power Sources* 142 (2005), Nr. 1-2, S. 194–199
- [Sin06] SINGHAL, S. C.: Solid Oxide Fuel Cells: State of the Art. In: *H2Expo, Internationale Konferenz und Fachmesse für Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologien*. Hamburg, 22-23. Oktober 2006
- [SK02] SAUNDERS, G. J. ; KENDALL, K.: Reactions of hydrocarbons in small tubular SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 106 (2002), Nr. 1-2, S. 258–263
- [SK04] SINGHAL, S. C. ; KENDALL, K.: *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals, Design and Applications*. Oxford : Elsevier, 2004
- [SKMR88] STEELE, B. C. H. ; KELLY, I. ; MIDDLETON, H. ; RUDKIN, R.: Oxidation of methane in solid state electrochemical reactors. In: *Solid State Ionics* 28-30 (1988), S. 1547–1552
- [Spa70] SPACIL, H. S.: *US3503809: Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode*. 1970
- [SPK04] SAUNDERS, G. J. ; PREECE, J. ; KENDALL, K.: Formulating liquid hydrocarbon fuels for SOFCs. In: *Journal of Power Sources* 131 (2004), Nr. 1-2, S. 23–26
- [ST03a] SASAKI, K. ; TERAOKA, Y.: Equilibria in fuel cell gases - I. Equilibrium compositions and reforming conditions. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 7, S. A878–A884
- [ST03b] SASAKI, K. ; TERAOKA, Y.: Equilibria in fuel cell gases - II. The C-H-O ternary diagrams. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 7, S. A885–A888
- [Ste99] STEELE, B. C. H.: Fuel-cell technology - Running on natural gas. In: *Nature* 400 (1999), Nr. 6745, S. 619–621

- 
- [Sto06] STOLTEN, D.: Fuel Processing. In: *H<sub>2</sub>Expo, Internationale Konferenz und Fachmesse für Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Technologien*. Hamburg, 22-23. Oktober 2006
- [Sub80] SUBBARAO, E. C. (Hrsg.): *Solid Electrolytes and Their Applications*. New York : Plenum Press, 1980
- [SVN87] SMITH, J. M. ; VAN NESS, H.C. ; RAO, S. (Hrsg.) ; MORRIS, J. (Hrsg.): *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 4. Aufl. McGraw-Hill, 1987 (Chemical engineering series)
- [Tib84] TIBBETTS, G. G.: Why Are Carbon Filaments Tubular. In: *Journal of Crystal Growth* 66 (1984), Nr. 3, S. 632–638
- [TKY<sup>+</sup>02] TAKEGUCHI, T. ; KANI, Y. ; YANO, T. ; KIKUCHI, R. ; EGUCHI, K. ; TSUJIMOTO, K. ; UCHIDA, Y. ; UENO, A. ; OMOSHIKI, K. ; AIZAWA, M.: Study on steam reforming of CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub> hydrocarbons and carbon deposition on Ni-YSZ cermets. In: *Journal of Power Sources* 112 (2002), Nr. 2, S. 588–595
- [Tri83] TRIMM, D. L.: Fundamental Aspects of the Formation and Gasification of Coke. In: ALBRIGHT, L. F. (Hrsg.) ; CRYNES, B. L. (Hrsg.) ; CORCORAN, W. H. (Hrsg.): *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. Academic Press INC., 1983
- [Tri97] TRIMM, D. L.: Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. In: *Catalysis Today* 37 (1997), Nr. 3, S. 233–238
- [Vay06] VAYENAS, C. G.: Catalysis and electrocatalysis in SOFCs, internal reforming, chemical cogeneration. In: *3rd Summer School on SOFC technology*. Limnos, September 2006
- [VhML<sup>+</sup>04] VAN HERLE, J. ; MARECHAL, F. ; LEUENBERGER, S. ; MEMBREZ, Y. ; BUCHELI, O. ; FAVRAT, D.: Process flow model of solid oxide fuel cell system supplied with sewage biogas. In: *Journal of Power Sources* 131 (2004), Nr. 1-2, S. 127–141
- [Wik10a] WIKIPEDIA: <http://de.wikipedia.org/wiki/Graphit>. Zugriff am 24. Januar 2010
- [Wik10b] WIKIPEDIA: <http://en.wikipedia.org/wiki/BloomEnergyServer>. Zugriff am 4. September 2010
- [WSM<sup>+</sup>02] WEBER, A. ; SAUER, B. ; MULLER, A. C. ; HERBSTTRITT, D. ; IVERS-TIFFEE, E.: Oxidation of H<sub>2</sub>, CO and methane in SOFCs with Ni/YSZ-cermet anodes. In: *Solid State Ionics* 152 (2002), S. 543–550

- [XF89] XU, J. G. ; FROMENT, G. F.: Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. In: *Aiche Journal* 35 (1989), Nr. 1, S. 88-96
- [ZAE08] ZAEBAYERN: *Tätigkeitsbericht - Wissenschaftliche Ergebnisse*. 2008